



**HAL**  
open science

# Perméabilité et transport des fluides dans les zones de subduction

Hélène Pilorgé

► **To cite this version:**

Hélène Pilorgé. Perméabilité et transport des fluides dans les zones de subduction. Sciences de la Terre. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1122 . tel-01614374

**HAL Id: tel-01614374**

**<https://theses.hal.science/tel-01614374>**

Submitted on 10 Oct 2017

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

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



N°d'ordre NNT :

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée au sein de  
**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**École Doctorale N° 34**  
**(École doctorale Matériaux de Lyon)**

**Spécialité de doctorat** : Sciences de la Terre

Soutenue publiquement le 07/07/2017, par :  
**Hélène Pilorgé**

---

# **Perméabilité et transport des fluides dans les zones de subduction**

---

Devant le jury composé de :

Labrosse Stéphane	PR, Université de Lyon	Président
Ingrin Jannick	DR, Université Lille1	Rapporteur
Bolfan-Casanova Nathalie	DR, Université Clermont Auvergne	Rapporteuse
Andréani Muriel	MC, Université de Lyon	Examinatrice
Padrón-Navarta José Alberto	CR, Université de Montpellier	Examineur
Reynard Bruno	DR, Université de Lyon	Directeur de thèse







# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## **Président de l'Université**

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

## **M. le Professeur Frédéric FLEURY**

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

## **COMPOSANTES SANTE**

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. X. PERROT

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

## **COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE**

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme C. FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE



# Remerciements

---

Je tiens à remercier le jury, Jannick Ingrin, Nathalie Bolfan-Casanova, Muriel Andréani, José Alberto Padrón Navarta, Stéphane Labrosse et Bruno Reynard, pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse.

Je remercie sincèrement Bruno de m'avoir guidée tout au long de ces quatre ans de thèse dans l'univers des serpentines et qui a été particulièrement disponible pour répondre à mes questions au cours de ces derniers mois. Merci à Anne-Céline dont les discussions constructives ont redonné un petit coup de boost à cette dernière année de thèse. Je pense également à Bertrand qui m'a lancée dans la grande aventure de la microscopie électronique, que j'espère pouvoir continuer par la suite. Merci à Gilles, Hervé et Sylvie pour leur aide précieuse lors des expériences de haute pression et l'utilisation des Raman. Merci à toutes les personnes qui m'ont donné des conseils et avec qui j'ai travaillé : Laurent, Steve, Murielle, Isabelle, Jean-Philippe,... et bien sûr au labo de géologie qui m'a accueillie et m'a permis de mener à bien cette thèse.

Je remercie également toute ma famille pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de mes études, en dépit d'un mystère encore irrésolu : « Pourquoi les cailloux ?... ». Je salue particulièrement l'effort de mes parents pour la relecture de ma thèse et je remercie mon frère Thomas pour ces grandes discussions philosophico-politiques qui m'ont permis de m'évader temporairement pendant la rédaction.

Un grand merci évidemment à tous mes amis et particulièrement à mes formidables colocos Théo et à Myriam, qui m'ont supportée depuis le début de la thèse, dans les deux sens du terme... Merci à Alex et Jean-Loup pour les nombreuses sorties en montagne à pied ou à ski qui ont rythmé les week-ends de mes premières années de thèse. Merci à Théo, Fanny, Lucie, Manue et Hervé, pour les apéros animés après les journées de labo. Et enfin merci à tous mes amis, sur qui je sais que je peux compter, autant comme soutien psychologique que pour faire la fête : Gaëlle, Théo, Mymy, Jean-Loup, Ariane, Ulysse, Alex, Alexis, Jean, Élo, Maëlle, Romain, Pierrick, Diane, Fanny, Lucie, Manue, Marie-Jeanne, Vincent, Amaury, Fatma, Julien, Laure, Pierre et tant d'autres !



# Introduction

---

La recherche scientifique s'intéresse aux zones de subduction depuis que la théorie de la tectonique des plaques s'est imposée pour expliquer les observations de surface traduisant la dynamique interne de notre planète. Depuis plus d'un demi-siècle, les études s'intéressent particulièrement aux limites de ces plaques : les dorsales océaniques, les zones de subduction et les zones de collision. Ces limites sont des zones d'activités sismiques et volcaniques intenses et parfois dévastatrices. Par exemple, le séisme enregistré avec la plus forte magnitude (9.5) a eu lieu à Valdivia au Chili en 1960 au niveau de la subduction de la plaque Pacifique sous l'Amérique du Sud. Lorsque l'épicentre se situe en mer ce type de séisme peut générer un raz-de-marée, comme en 2011 lors du séisme de magnitude 9.0 dont l'épicentre était localisé au large du Japon.

Les zones de subduction ne peuvent pas être échantillonnées directement. Elles sont donc étudiées par diverses méthodes indirectes, dont les résultats sont souvent complémentaires et leur confrontation vise à obtenir une représentation globale cohérente de la dynamique des zones de subduction. La tomographie sismique donne, entre autres, une image de la géométrie de la plaque en subduction. L'analyse de la chimie des laves des arcs volcaniques associés à des zones de subduction permet de comprendre la formation et l'évolution de ces laves. La sismologie s'intéresse aux mécanismes de rupture des failles actives, à leurs causes et à leurs conséquences. Les études expérimentales menées en pétrologie ou en minéralogie s'attachent à reproduire les conditions de pression et de température qui règnent dans les zones de subduction afin de connaître et de comprendre l'évolution des assemblages minéralogiques dans la lithosphère océanique plongeante et dans le manteau sus-jacent.

Ces multiples points de vue, dont la liste précédente n'est pas exhaustive, s'accordent sur le fait que des fluides issus de la déshydratation de la plaque plongeante circulent au niveau des zones de subduction et que le manteau sus-jacent à la plaque plongeante est partiellement ou totalement serpentinisé. La recherche présentée dans cette thèse est une étude expérimentale qui se focalise sur les interactions entre les fluides aqueux et les serpentinites dans les conditions des zones de subduction : la diffusion à l'état solide, les chemins de circulation de fluides et les phénomènes de pression-solution. Cette étude s'inscrit dans une perspective plus globale de caractérisation de la perméabilité et de la rhéologie des serpentinites dans les conditions des zones de subductions afin de mieux comprendre leur dynamique.



# Sommaire

---

<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>9</b>
<b>SOMMAIRE</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE 1 : LES SERPENTINITES DANS LES ZONES DE SUBDUCTION</b>	<b>17</b>
<b>I. L'eau dans les zones de subduction</b>	<b>18</b>
I.1. Les zones de subduction	18
I.1.a. Conditions de température et de pression	18
I.1.b. Sismicité d'une zone de subduction	20
I.2. Apport d'eau par les phases hydratées dans les zones de subduction	22
I.2.a. Formation et constitution de la lithosphère océanique	22
I.2.b. Hydratation de la lithosphère océanique et hydrothermalisme	23
I.2.c. Déshydratation de la lithosphère en subduction et hydratation du coin de manteau	25
I.3. Présence et circulation d'eau	28
I.3.a. Conductivité électrique dans le coin de manteau	28
I.3.b. Magmatisme d'arc et inclusions fluides	29
I.3.c. Sources d'eaux chaudes salines dans la zone avant-arc	31
I.3.d. Monts sous-marins dans la zone avant-arc	32
I.3.e. Trémors et glissements lents	32
I.4. Bilan sur l'hydratation des zones de subduction	34
I.5. Propriétés de l'eau à haute pression et haute température	35
I.5.a. Densité de l'eau à HP et HT	36
I.5.b. Viscosité de l'eau à HP et HT	36
<b>II. Les serpentines</b>	<b>38</b>
II.1. Structure et composition chimique	38
II.2. Stabilité des serpentines	40
II.2.a. Hydratation de la croûte et formation des serpentines	40
II.2.b. Du chrysotile à l'antigorite en contexte de zone de subduction	41
II.2.c. Déshydratation de la croûte océanique et hydratation du coin de manteau	43

<b>III. L'antigorite et son environnement</b>	<b>45</b>
III.1. Perméabilité de l'antigorite	45
III.1.a. Géométrie des grains et perméabilité	45
III.1.b. Mesures de perméabilité	46
III.1.c. Textures et perméabilité de l'antigorite de l'échelle pluri-métrique à nanométrique	47
III.1.d. Perméabilité et circulation de fluides dans les zones de subduction	49
III.2. Déformation de l'antigorite	50
III.2.a. Élasticité et anisotropie sismique	51
III.2.b. Plasticité et lois rhéologiques	52
III.2.c. Indices de pression-solution de l'échelle pluri-métrique à l'échelle nanométrique	53
III.2.d. Déformation de l'antigorite dans les conditions des zones de subduction	56
<b>IV. Problématique et plan de la thèse</b>	<b>58</b>
<b>CHAPITRE 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES</b>	<b>61</b>
<b>I. Le matériel de départ : échantillons d'antigorite</b>	<b>62</b>
<b>II. Expériences à haute pression</b>	<b>64</b>
II.1. Conditions expérimentales : P-T-t-X	64
II.2. Expériences en presse Belt	65
II.2.a. Préparation des poudres et des carottes	65
II.2.b. Imperméabilité des capsules d'or à l'hydrogène	67
II.2.c. Charges expérimentales	69
II.2.d. Expérience à haute pression avec la presse Belt	71
II.2.e. Préparation des échantillons pour analyses par spectroscopie Raman, MEB et EDX	73
II.3. Cellule à enclumes de diamant	74
II.3.a. Choix des échantillons	74
II.3.b. Dispositif expérimental	74
II.3.c. Expérience à haute pression en cellule à enclumes de diamant	76
II.3.d. Récupération et préparation des échantillons pour la NanoSIMS	76
<b>III. Mesures isotopiques</b>	<b>78</b>
III.1. Spectroscopie Raman	79
III.1.a. Spectre Raman de l'antigorite	79
III.1.b. Conversion du spectre Raman en mesures isotopiques	80
III.1.c. Mesure isotopique et liaisons chimiques	81
III.2. Cartographie isotopique	82
III.2.a. Conditions d'acquisition des cartographies	82

III.2.b. Optimisation du signal Raman	83
III.2.c. Cartographie en Raman	85
III.2.d. Cartographie isotopique par NanoSIMS	86
III.3. Des profils de diffusion aux coefficients de diffusion	86
III.3.a. Expériences à haute température (450°C et 540°C)	87
III.3.a.i. Modélisation de l'inter-diffusion D/H en 3D	87
III.3.a.ii. Des profils de diffusion aux coefficients de diffusion	88
III.3.b. Expériences à basse température (315°C et 350°C)	89
III.3.b.i. Diamètre du faisceau Raman	89
III.3.b.ii. Des profils de concentration aux coefficients de diffusion	91
<b>IV. Microscopie électronique à balayage et analyse chimique</b>	<b>95</b>
IV.1. Caractéristiques et détecteurs du MEB	96
IV.1.a. Imagerie à haute résolution	96
IV.1.b. Imagerie et analyse chimique	97
IV.2. Résolution spatiale du MEB	98
IV.2.a. Résolution spatiale et tension d'accélération des électrons incidents	98
IV.2.b. Résolution spatiale et analyse chimique	99
IV.3. Détermination de la porosité locale	100
<b>V. De l'échantillon macroscopique aux propriétés de l'antigorite</b>	<b>102</b>
V.1. Résumé schématique de la méthode	102
V.2. Une question de temps	102
<b>VI. Annexes</b>	<b>105</b>
VI.1. Courbe de calibration de la température pour la presse Belt	105
VI.2. Courbe d'étalonnage de la pression à température ambiante pour la presse Belt	106
<b>CHAPITRE 3 : INTER-DIFFUSION D/H DANS LES SERPENTINES</b>	<b>109</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>110</b>
<b>II. Diffusion D/H dans les serpentines</b>	<b>111</b>
II.1. Résumé en français	111
II.2. Article publié dans Geochimica and Cosmochimica Acta	111
<b>III. Complément : modèle d'évolution de la composition isotopique du fluide dans les expériences en presse Belt</b>	<b>148</b>
<b>IV. Annexe : résultats détaillés des expériences à 450°C et 540°C</b>	<b>151</b>

<b>CHAPITRE 4 : INTERACTIONS FLUIDES-ROCHE</b>	<b>155</b>
<b>I. Chemins de circulation de fluides dans la serpentine</b>	<b>156</b>
I.1. Fractures et porosité des échantillons	157
I.2. Volume d'interaction fluides-roche	158
I.3. Interactions fluides-roche et chemins de circulation de fluides	159
I.3.a. Expériences à 315°C, diffusion à l'état solide négligeable	159
I.3.b. Expériences à 540°C	162
I.4. Perméabilité de l'antigorite	168
<b>II. Phénomènes de pression-solution</b>	<b>170</b>
II.1. Caractéristiques physiques des recristallisations	170
II.2. Composition chimique des recristallisations	173
II.3. Vitesses de cristallisation et solubilité de l'antigorite à HP et HT	176
II.4. Déformation et pression-solution	178
<b>CONCLUSION</b>	<b>185</b>
<b>RÉFÉRENCES</b>	<b>191</b>





# Les serpentinites dans les zones de subduction

---

<b>I. L'eau dans les zones de subduction</b>	<b>18</b>
I.1. Les zones de subduction	18
I.2. Apport d'eau par les phases hydratées dans les zones de subduction	22
I.3. Présence et circulation d'eau	28
I.4. Bilan sur l'hydratation des zones de subduction	34
I.5. Propriétés de l'eau à haute pression et haute température	35
<b>II. Les serpentines</b>	<b>38</b>
II.1. Structure et composition chimique	38
II.2. Stabilité des serpentines	40
<b>III. L'antigorite et son environnement</b>	<b>45</b>
III.1. Perméabilité de l'antigorite	45
III.2. Déformation de l'antigorite	50
<b>IV. Problématique et plan de la thèse</b>	<b>58</b>

---

## I. L'EAU DANS LES ZONES DE SUBDUCTION

### I.1. Les zones de subduction

Les zones de subduction sont bien connues du grand public pour les reliefs très négatifs qu'elles génèrent au niveau des fosses océaniques, atteignant dans certains cas plus de 10 km sous le niveau de la mer, et pour le volcanisme et les séismes parfois dévastateurs qui s'y produisent. La zone d'intérêt de cette thèse se situe principalement dans le manteau, au-dessus de la plaque plongeante et sous la zone avant-arc située entre l'arc volcanique et la fosse. Cette zone est appelée coin de manteau (Figure 1.1).

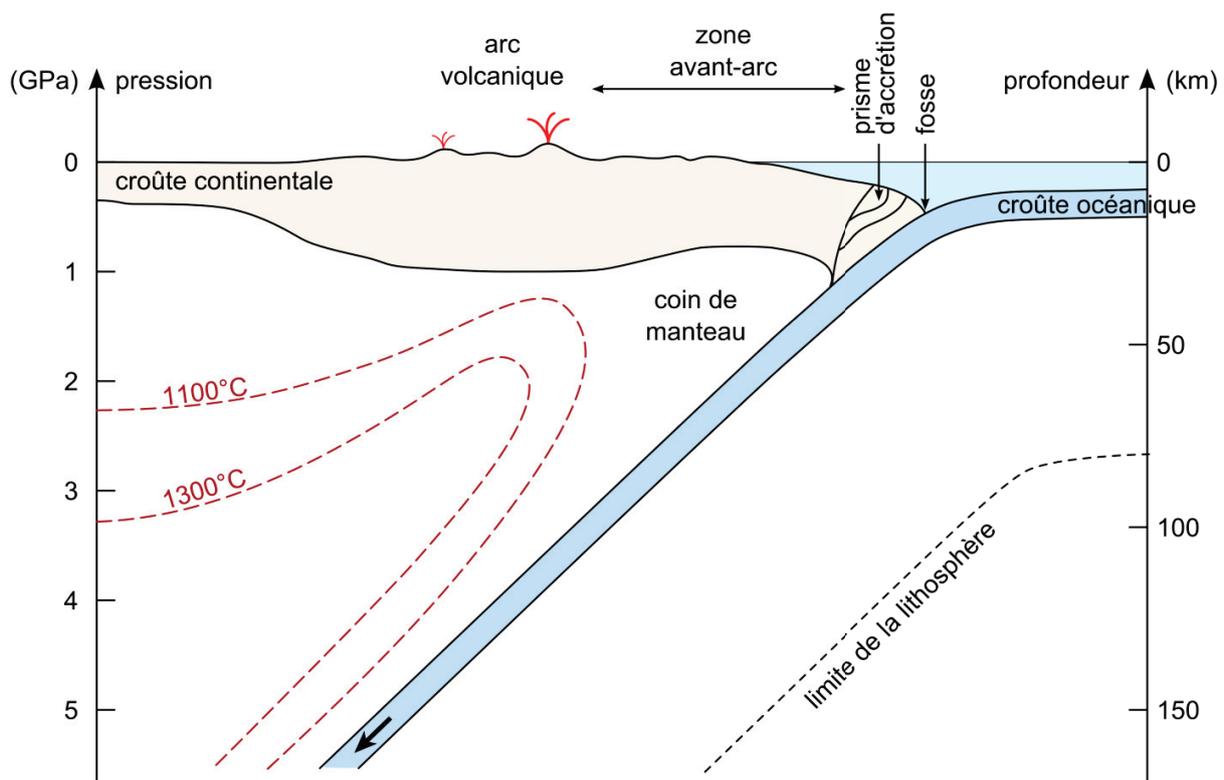


Figure 1.1 – Géométrie d'une zone de subduction et définition du vocabulaire utilisé par la suite (modifié d'après Reynard, 2013).

#### I.1.a. Conditions de température et de pression

De la surface de la Terre vers son centre la pression et la température augmentent. La pression vers 100 km de profondeur est proche de 3 gigapascals (GPa), soit 30 000 fois la pression atmosphérique. Le gradient de pression lithostatique  $dP/dz$  moyen est donc proche de 30 mégapascals par kilomètre (MPa/km). Le gradient de température dépend quant à lui de la production de chaleur interne par radioactivité et du mode d'évacuation de la chaleur en fonction de

la couche géologique concernée. Le gradient de température est proche de 30°C/km dans la croûte où la chaleur est évacuée par diffusion. Ce gradient diminue fortement dans le manteau où la production interne de chaleur est plus faible et où la chaleur est évacuée plus efficacement par convection.

Au niveau des zones de subduction, la lithosphère océanique descend dans le manteau, modifiant la forme des isothermes qui plongent le long de l'interface de subduction (Figure 1.1). Les variations de température en profondeur dépendent des variations de la vitesse de subduction de la lithosphère, de sa structure thermique, de l'âge et de l'épaisseur des sédiments qui sont entraînés en subduction et du taux de chauffage par friction avec la croûte et le manteau de la lithosphère supérieure (Peacock and Wang, 1999). L'arrivée de matériel lithosphérique froid dans le manteau abaisse la température de celui-ci et perturbe les isothermes (Figure 1.2). La partie du manteau de la plaque supérieure située entre la fosse et l'arc volcanique est particulièrement refroidie par la plongée de la lithosphère et est appelée coin de manteau ou « cold nose ».

Plus la plaque océanique plongeante est ancienne, plus le matériel qu'elle apporte dans le manteau est dense, froid et hydraté. Dans le cas d'une subduction chaude, comme la subduction de la plaque Pacifique sous l'Alaska, la plaque Pacifique est âgée de 52.2 Ma lorsqu'elle plonge sous la péninsule d'Alaska et la température de son cœur dépasse les 400°C vers 120 km de profondeur, alors que dans le cas de la subduction de Central Honshu, un exemple de subduction froide, à l'Est du Japon, la plaque Pacifique est âgée de 130.5 Ma et son cœur n'atteint les 400°C qu'à plus de 200 km de profondeur (Figure 1.2) (Syracuse et al., 2010).

Ces variations de profil de températures ont une influence sur la stabilité des phases minérales et notamment sur la capacité de rétention d'eau (groupements hydroxyles dans les minéraux hydratés) au sein de la lithosphère en subduction. Plus une lithosphère océanique est ancienne lorsqu'elle entre en subduction, plus elle est froide ; plus les phases minérales hydratées sont stables à grande profondeur, plus la lithosphère océanique entraîne de l'eau à grande profondeur dans le manteau et moins elle libère d'eau dans le coin de manteau. Avoir une bonne estimation de l'évolution de la température dans la plaque plongeante en fonction de la profondeur permet de déduire la distribution des phases minéralogiques présentes, et tout particulièrement les phases hydratées. Il est particulièrement intéressant de connaître les limites de stabilité des phases hydratées afin d'en déduire les zones de déshydratation et de libération de fluides dans le manteau sus-jacent.

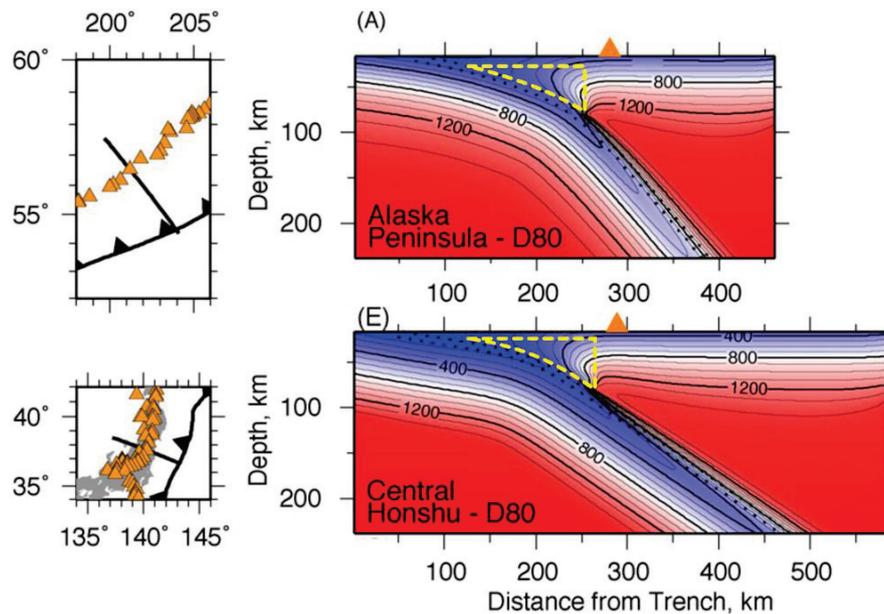
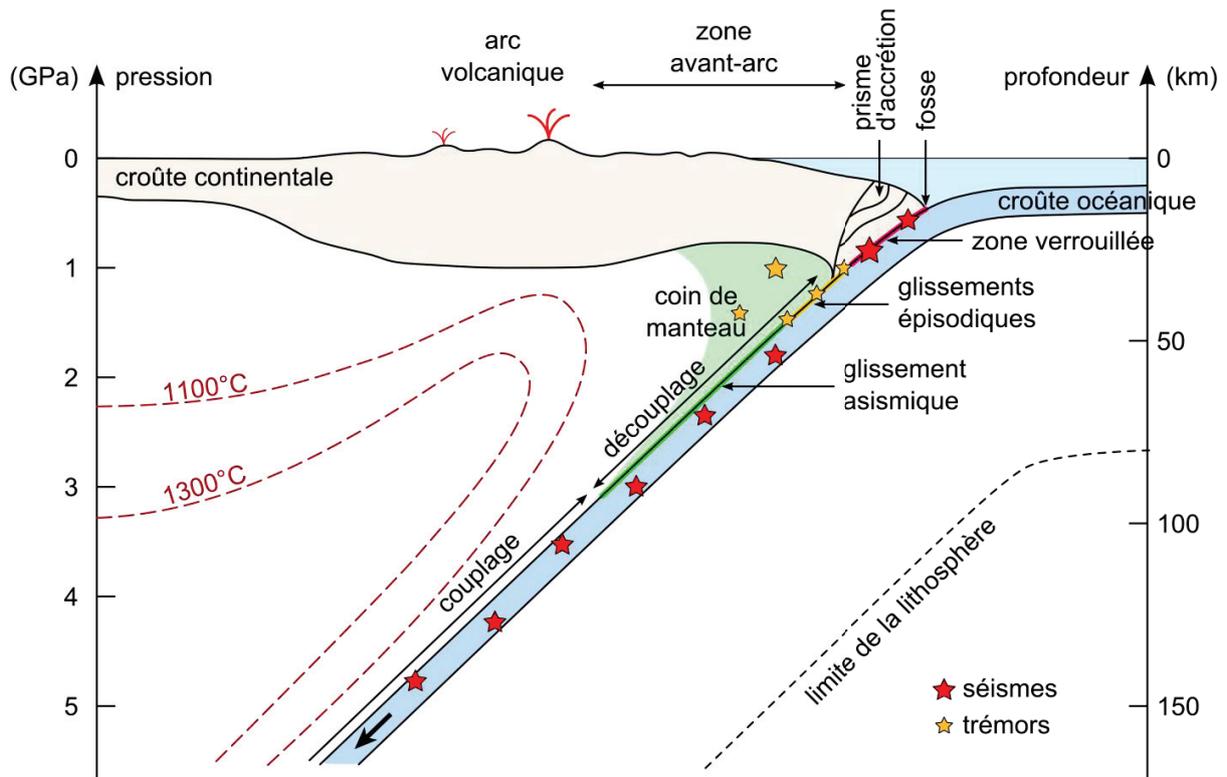


Figure 1.2 – Modélisation de profils de températures de deux plaques plongeantes (modifiée d’après Syracuse et al., 2010). En haut : cas d’une subduction chaude, exemple de la subduction sous la péninsule d’Alaska. En bas : cas d’une subduction froide, exemple de la subduction de Central Honshu qui plonge vers l’Ouest sous le Japon. À gauche : la ligne noire correspond au profil des coupes montrées à droite. Les triangles orange indiquent la position de l’arc volcanique. La zone délimitée par des pointillés jaunes correspond au coin de manteau.

### I.1.b. Sismicité d’une zone de subduction

Au niveau des zones de subduction, la convergence des deux plaques et la plongée de la lithosphère océanique dans le manteau provoquent des contraintes importantes, en particulier des contraintes cisailantes à l’interface entre les deux plaques. Lorsque ces contraintes sont supérieures à la résistance des roches, elles provoquent des ruptures à l’origine de séismes de magnitudes variées. Plus la magnitude est élevée, plus des quantités importantes d’énergie sont libérées et plus les ondes sismiques ont un potentiel destructeur en surface. Ces séismes se produisent à faible profondeur (jusqu’à environ 30 km) à l’interface entre la plaque en subduction et la croûte de la plaque supérieure, et à plus grande profondeur (entre 50 et 300 km) dans la plaque plongeante (Figure 1.3). Les séismes intra-plaque sont dus à la déshydratation de la plaque plongeante (Kirby et al., 1996). En effet la déshydratation se fait par transformations minéralogiques qui se traduisent souvent par des diminutions locales du volume de la roche. La roche alentour comble les vides ainsi créés en se déformant. Comme la température à l’intérieur de la plaque plongeante est encore suffisamment froide pour que la roche ait un comportement cassant, la déformation se fait de manière cassante, provoquant des séismes. La profondeur maximale de ces séismes dépend de la

profondeur de déshydratation complète de la plaque en subduction, c'est-à-dire la profondeur à laquelle la plaque plongeante est entièrement transformée en éclogite.



**Figure 1.3 – Dynamique de la zone de subduction au niveau de l'interface entre la plaque plongeante et la plaque supérieure (d'après Kirby et al., 1996; Shelly et al., 2006; Wada et al., 2008; Reynard, 2013).**

Les conditions de température et de pression changent à l'interface entre les deux plaques au cours de la descente de la plaque en subduction. Le comportement des plaques l'une par rapport à l'autre évolue en fonction de ces conditions et en fonction de la nature des roches de part et d'autre de l'interface. De la surface à environ 30 km de profondeur, l'interface entre la plaque plongeante et la croûte de la plaque supérieure est verrouillée, sauf provisoirement lors de rares ruptures à l'origine de séismes de faible profondeur (Figure 1.3). Au-delà de 30 km de profondeur l'interface sépare la croûte en subduction et le manteau lithosphérique serpentinisé du coin de manteau. La serpentinite étant une roche plus déformable que les roches de la croûte, le glissement à l'interface est facilité. Entre environ 30 et 45 km de profondeur des glissements épisodiques se produisent le long de l'interface, à l'origine d'un autre type de séismes appelés trémors (Chapitre 1, partie 1.3.e). Au-delà de 45 km de profondeur le glissement à l'interface est stable et asismique (Figure 1.3) (Shelly et al., 2006).

Des glissements ayant lieu le long de l'interface entre la plaque plongeante et le coin de manteau, les mouvements de ces deux structures sont découplés. Cela est dû au fait que le coin de

manteau, de par sa position particulière, n'est pas ou peu entraîné par la subduction mantellique, et aussi à la présence d'une couche de serpentine déformable, qui accommode la déformation à l'interface. Pour des profondeurs supérieures à celles du coin de manteau, il n'y a plus de couche de serpentine au-dessus de la plaque plongeante, le manteau de la plaque supérieure est alors couplé à la plaque plongeante (Figure 1.3) (Murrell and Ismail, 1976; Wada et al., 2008).

## **I.2. Apport d'eau par les phases hydratées dans les zones de subduction**

### **I.2.a. Formation et constitution de la lithosphère océanique**

La croûte océanique se forme au niveau de la dorsale médio-océanique par fusion partielle du manteau. Elle est constituée de basalte dans sa partie supérieure et de gabbro dans sa partie inférieure si la fusion partielle du manteau à la dorsale produit suffisamment de magma pour générer des couches continues, ce qui est le cas des dorsales à vitesse d'expansion élevée, dites dorsales rapides. En ce qui concerne les dorsales à vitesse d'expansion faible, dites dorsales lentes, les faibles taux de production de magma ne permettent pas de créer des couches continues : le gabbro se présente sous forme de poches dans la péridotite et la couche de basalte discontinue ne permet pas de recouvrir les péridotites mantelliques (Figure 1.4). Deux exemples types sont respectivement la dorsale Est-Pacifique qui a une vitesse d'expansion moyenne de 15-16 cm/an et la dorsale médio-atlantique avec une vitesse d'expansion moyenne de 2-3 cm/an.

Le contexte extensif de la dorsale favorise la formation de failles normales et de failles transformantes. Dans le cas des dorsales rapides les taux de production de magma sont suffisamment élevés pour compenser l'expansion. Les profils topographiques perpendiculaires à la dorsale présentent une morphologie bombée avec des failles normales peu développées. Dans le cas des dorsales lentes, les taux de production de magma sont insuffisants pour compenser l'expansion, ce sont donc les failles normales de part et d'autre de la dorsale qui accommodent l'expansion, et la dorsale présente un fossé d'effondrement en son centre. Cette expansion est également compensée par l'apparition de failles de détachement qui favorisent la remontée et l'affleurement des péridotites mantelliques à la surface. Des portions de manteau de plusieurs kilomètres carrés appelées méga-mullions peuvent ainsi affleurer dans les croûtes océaniques issues de dorsales lentes (Wright et al., 1974; Tucholke et al., 1998; Escartín and Cannat, 1999; Andreani et al., 2007; Denny et al., 2015).

Le basalte, le gabbro et la péridotite constituant la lithosphère océanique sont toutes trois des roches anhydres basiques à ultrabasiques. Ces deux roches sont composées de feldspath plagioclase  $(\text{Na,Ca})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ , de pyroxène  $(\text{Ca,Fe,Mg})\text{SiO}_3$  et d'olivine  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ . La péridotite est entièrement cristallisée et composée de pyroxène et de plus de 50% d'olivine.

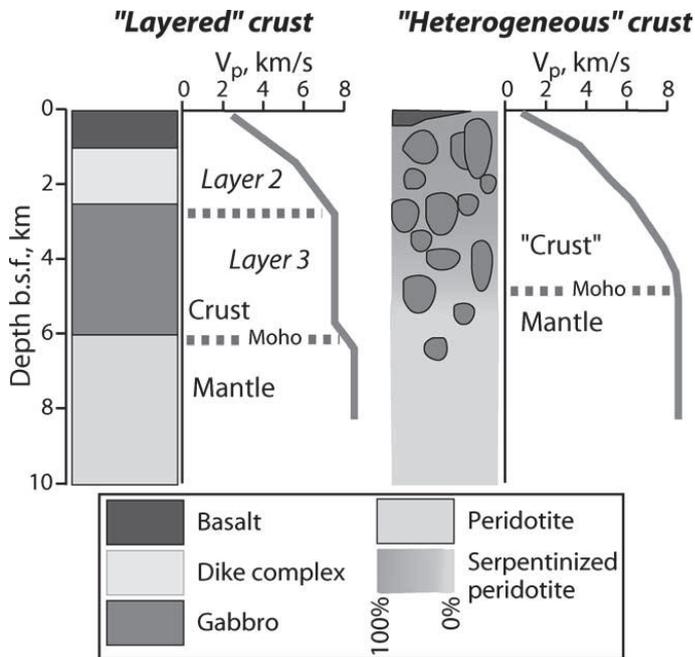


Figure 1.4 - Modèles de croûtes océaniques ( Mével, 2003)

À gauche: dorsale à taux de production de magma et d'expansion élevés, qui génère des couches de basalte et de gabbro continues ;

À droite: dorsale à faibles taux de production de magma et d'expansion, qui génère des couches de basalte et de gabbro discontinues, les péridotites mantelliques sont alors beaucoup plus proches de la surface, voire affleurantes.

### 1.2.b. Hydratation de la lithosphère océanique et hydrothermalisme

Les failles normales, transformantes et de détachement jouent un rôle essentiel dans l'hydratation de la lithosphère océanique. Elles permettent à l'eau de mer de pénétrer en profondeur dans les roches proches de la dorsale, où les températures sont encore suffisamment élevées pour permettre des réactions hydrothermales relativement rapides entre la roche et l'eau. La lithosphère océanique commence donc à être hydratée rapidement après sa formation et ce jusqu'à son enfouissement au niveau de la zone de subduction (Figure 1.5). Les minéraux formés lors de l'hydratation des roches dépendent des conditions de pression et de température (P-T) environnantes. À basse pression, lorsque la lithosphère océanique n'est pas encore entrée en subduction, des minéraux hydratés caractéristiques du faciès schiste vert se développent, tels que la chlorite  $(\text{Fe,Mg,Al})_6(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  et l'épidote  $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ , et parfois de l'actinote  $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH,F})_2$ . Dans le cas de dorsales lentes, les péridotites mantelliques ultrabasiques affleurent le long des failles transformantes et des détachements. Leur interaction avec l'eau de mer forme de la serpentine  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , qui vient se substituer progressivement aux olivines et aux pyroxènes (Figure 1.5).

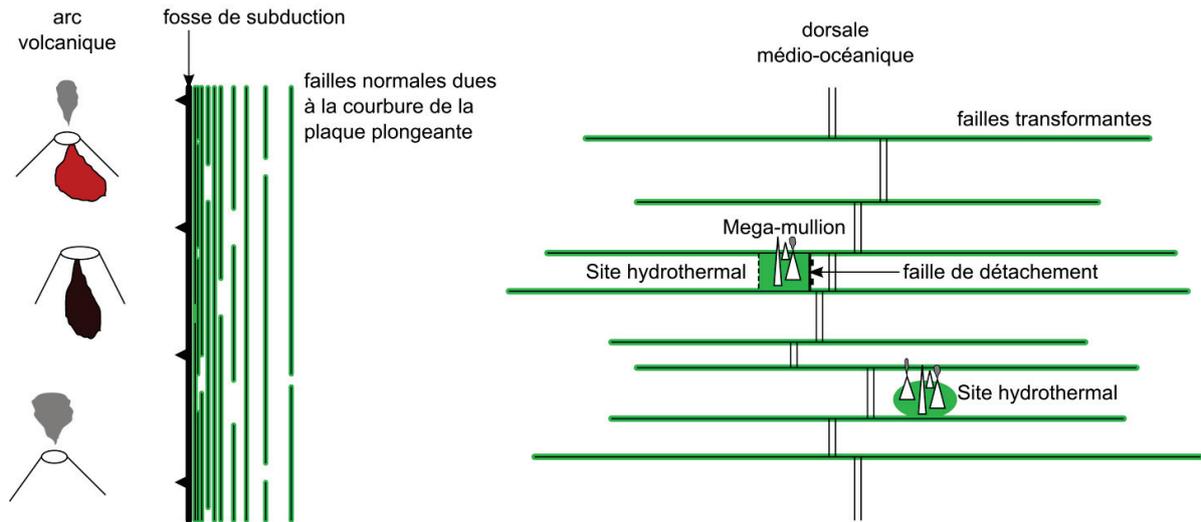


Figure 1.5 – Carte schématique de localisation des zones de serpentinisation de la dorsale à la fosse océanique.

Les circulations d'eau de mer dans les failles striant la croûte océanique sont à l'origine de zones hydrothermales. Lors de son passage dans les fractures, l'eau se réchauffe, lessive les éléments les plus incompatibles vis-à-vis des minéraux de la lithosphère océanique, tels que le soufre et les métaux lourds et voit son pH modifié. Ces fluides riches en soufre et métaux lourds ressortent par des cheminées dont certaines atteignent plusieurs dizaines de mètres de haut, appelées fumeurs noirs ou fumeurs blancs (Figure 1.6).

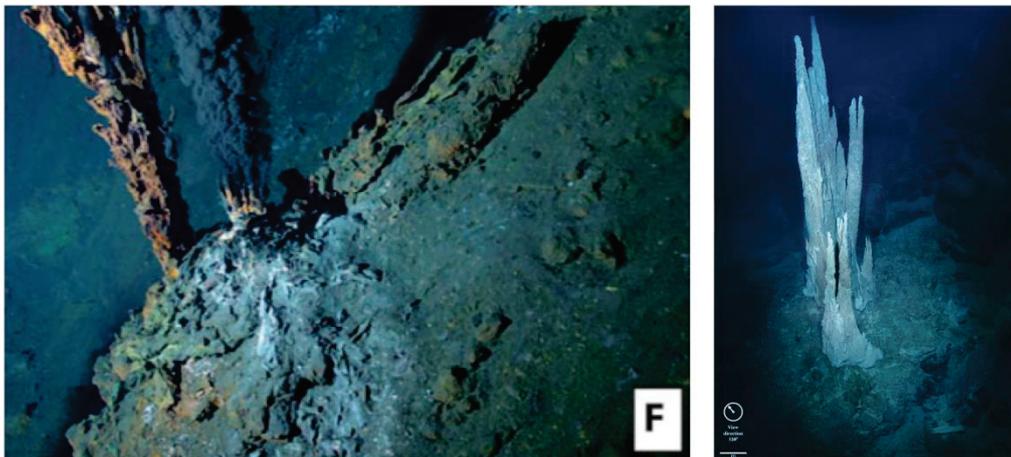


Figure 1.6 – Cheminées hydrothermales – à gauche, fumeurs noirs de la zone de Rainbow (Andreani et al., 2014), à droite, fumeurs blancs de la zone de Lost City (Kelley et al., 2005).

La plongée de la lithosphère dans le manteau nécessite la flexion de la plaque, sa partie supérieure subit alors une forte contrainte extensive génératrice de grandes failles parallèles à la fosse et de plus en plus nombreuses proche de la fosse (Figure 1.5). Ces failles permettent la

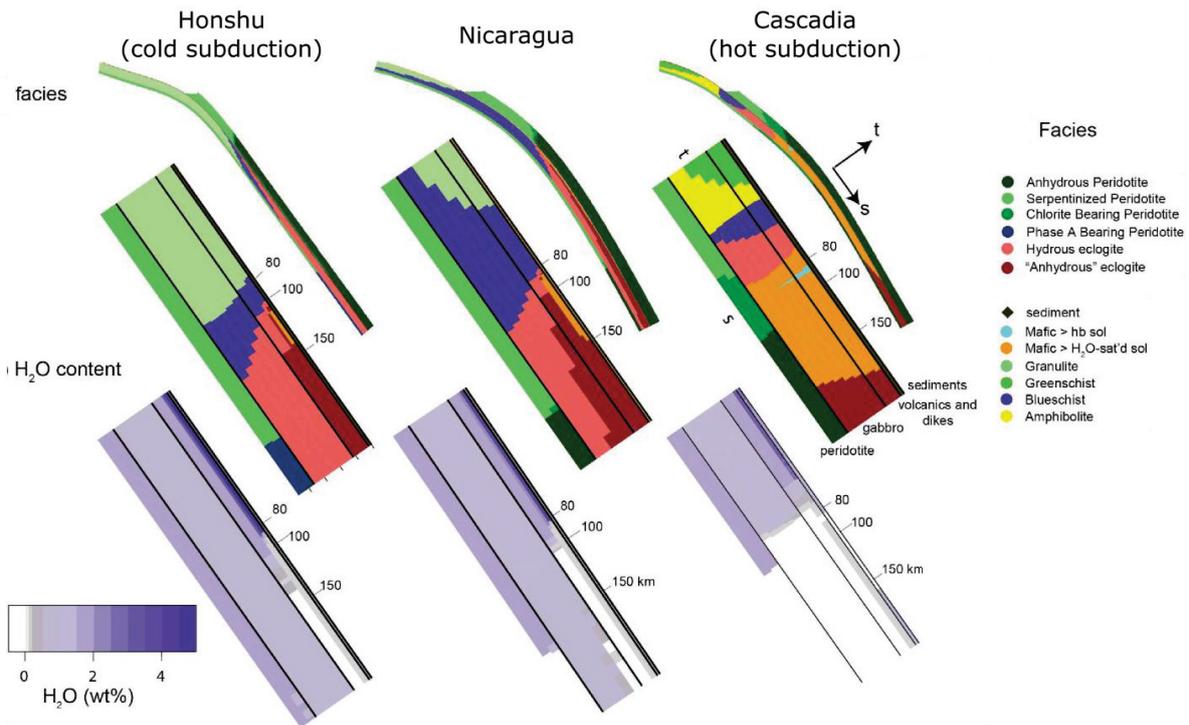
pénétration de l'eau de mer dans le manteau lithosphérique, jusqu'à environ 20 km de profondeur dans le cas de la plaque qui plonge sous le Costa Rica (Ranero et al., 2003; Faccenda et al., 2009). De telles profondeurs favorisent non seulement l'hydratation de la croûte mais aussi la serpentinisation du manteau.

### **1.2.c. Déshydratation de la lithosphère en subduction et hydratation du coin de manteau**

Lors de la subduction, la lithosphère océanique entraîne une partie de sa couverture sédimentaire et du prisme d'accrétion. Ces sédiments ont une porosité de 30-80% en surface (Bray and Karig, 1985), beaucoup plus importante que celle de la lithosphère, d'environ 23% proche de la surface (Johnson et al., 2000) et en moyenne de 10-12% sur toute sa hauteur avec une diminution de porosité de 0.3%/Ma (Carlson and Herrick, 1990). La lithosphère et les sédiments qui entrent en subduction se déshydratent par compaction de la roche, la porosité des sédiments décroît rapidement pour atteindre environ 5% vers 10km de profondeur (Bray and Karig, 1985). L'augmentation de la pression lithostatique lors de la descente de la plaque provoque une réduction de la porosité et des interstices créés par les fractures et expulse les fluides qui y étaient présents.

D'après des modèles de distribution de fluides dans les zones de subductions, une grande quantité d'eau est présente au-dessus de la plaque plongeante lorsque celle-ci atteint environ 30 km de profondeur (Iwamori, 2007). Cette accumulation peut être interprétée comme une conséquence de l'expulsion de fluide par fermeture de la porosité de la plaque plongeante. Une fois les fluides expulsés (essentiellement constitués d'eau H<sub>2</sub>O, l'hydratation de la plaque est principalement représentée par les groupements hydroxyles des minéraux hydratés. L'augmentation de la pression lors de la descente de la lithosphère dans le manteau et le profil de température de la plaque influent sur la stabilité des assemblages minéralogiques qui la constituent (Figure 1.7).

Lors de l'entrée en subduction de la plaque plongeante, les minéraux de la lithosphère océanique correspondent au faciès schiste vert, qui évolue vers un faciès schiste bleu, puis éclogite qui ne contient plus de phases hydratées et correspond à une roche plus dense, facilitant la subduction de la lithosphère (Peacock and Wang, 1999). Le basalte hydraté de la croûte océanique se transforme alors en un assemblage grenat + clinopyroxène ± phengite ± hollandite. La péridotite hydratée du manteau lithosphérique ou d'une croûte océanique issue d'une dorsale lente s'est transformée en un assemblage pyroxènes + grenat + olivine (subduction chaude) ou phase A + pyroxènes + grenat (subduction froide) (Figure 1.8) (Poli and Schmidt, 2002).



**Figure 1.7 – Phases minéralogiques présentes dans les zones de subduction (en haut) et leur teneur en eau (en bas) en fonction des conditions de température (Van Keken et al., 2011).**

Il est possible de modéliser les phases minéralogiques qui se forment ou qui se déstabilisent au cours de la descente de la lithosphère plongeante, leurs proportions et la quantité d'eau qu'elles contiennent (Figure 1.7) (Van Keken et al., 2011). Les quantités d'eau libérées dans le manteau sus-jacent peuvent aussi être estimées (Figure 1.9) (Hyndman and Peacock, 2003). Dans le cas d'une subduction froide la péridotite serpentinisée se déshydrate en péridotite anhydre vers 80 km de profondeur, alors que dans le cas d'une subduction chaude, la péridotite serpentinisée se transforme en péridotite riche en chlorite vers 65 km de profondeur puis en péridotite anhydre vers 80 km de profondeur (Figure 1.7) (Van Keken et al., 2011).

La quantité d'eau libérée par la plaque plongeante dans le coin de manteau est suffisante pour former une couche de péridotite serpentinisée au-dessus de la plaque plongeante dans le cas d'une subduction froide, comme dans le cas d'une subduction chaude (Figure 1.7). Le degré de serpentinitisation du coin de manteau dépend de la localisation des fluides, de leur mode de déplacement et de leur capacité à interagir avec la roche.

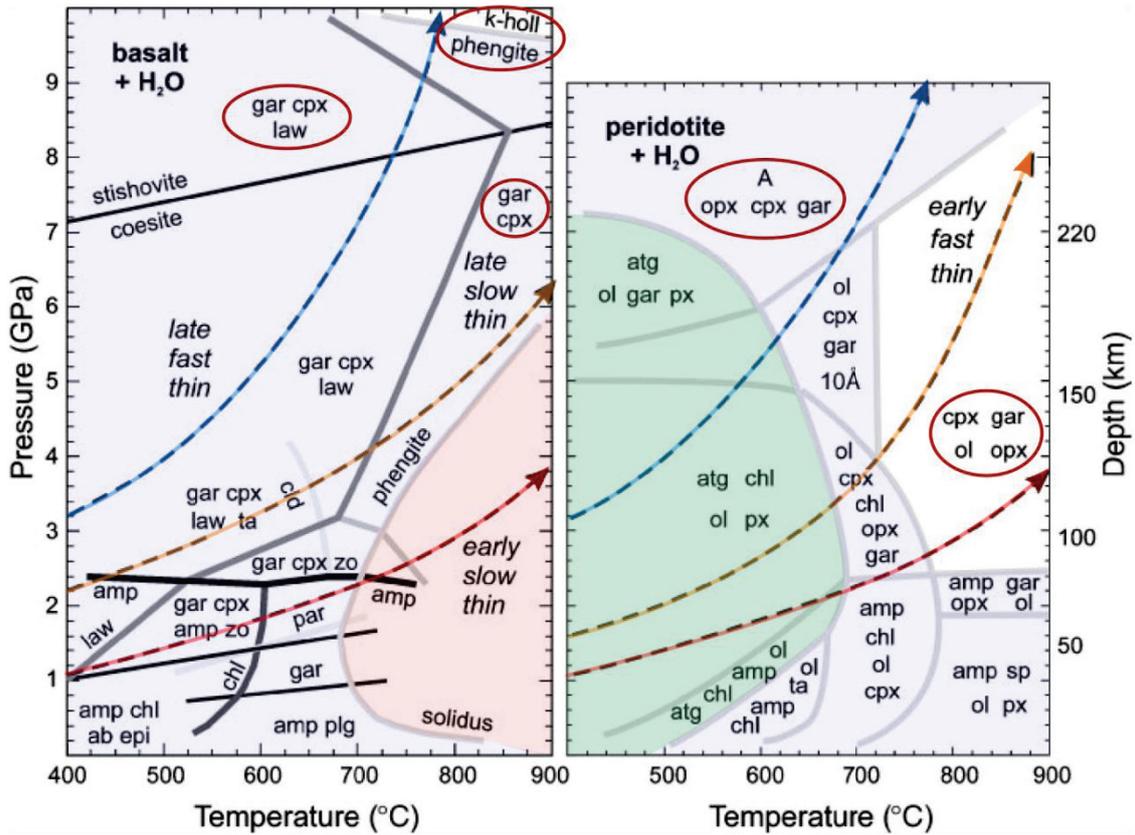


Figure 1.8 – Diagrammes de phases d’un basalte hydraté et d’une péridotite hydratée (modifié d’après Poli and Schmidt, 2002). Les assemblages et les phases cités dans le texte sont entourés en rouge foncé. Les zones grisées correspondent aux assemblages contenant une ou plusieurs phases hydratées, la zone rouge pâle correspond aux conditions pour lesquelles la roche est partiellement fondue, la zone verte correspond aux conditions auxquelles l’antigorite est stable. Les flèches rouges, orange et bleues correspondent à différents scénarios de subduction : subduction chaude (rouge), subduction froide (bleu) et subduction de température intermédiaire (orange). Abréviations: A: phase A; ab: albite; amp: amphibole; atg: antigorite; bio: biotite; chl: chlorite; cld: chloritoïde; cpx: clinopyroxène; epi: épidote; gar: grenat; k-holl: hollandite potassique; law: lawsonite; ol: olivine; opx: orthopyroxène; plg: plagioclase; ta: talc; zo: zoisite; 10Å°: phase à 10Å.

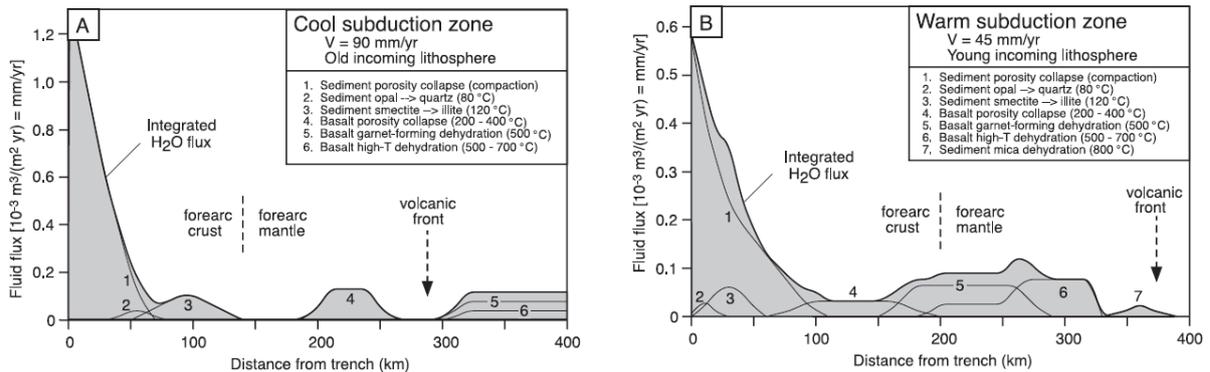


Figure 1.9 – Quantités de fluides libérés par la plaque en subduction en fonction de la distance à la fosse dans le cas d’une subduction froide (à gauche) et d’une subduction chaude (à droite) (Hyndman and Peacock, 2003). Il est important de noter que les échelles verticales des deux graphiques ne sont pas les mêmes.

### **I.3. Présence et circulation d'eau**

L'idée de la présence de fluides issus de la plaque en subduction et remontant dans le coin de manteau, situé entre l'arc volcanique et la plaque en subduction, a été lancée depuis plus de 40 ans (Fyfe and McBirney, 1975). Depuis, de nombreuses mesures indépendantes détaillées ci-dessous sont venues étoffer cette proposition.

#### **I.3.a. Conductivité électrique dans le coin de manteau**

L'analyse de profils électromagnétiques réalisés sous le Japon a permis de mettre en évidence des zones de forte conductivité électrique sous l'arc volcanique et dans le coin de manteau entre l'arc volcanique et la plaque en subduction. Les péridotites du coin de manteau sont plus ou moins serpentinisées (50-100%) (Bostock et al., 2002; Hyndman and Peacock, 2003; Bezacier et al., 2010; Bezacier et al., 2013) en fonction des caractéristiques de la plaque plongeante, principalement de sa température et de son hydratation. Les serpentines présentant des conductivités inférieures à  $10^{-4}$  S/m, leur présence n'est pas responsable d'une augmentation de la conductivité, de même pour les minéraux du manteau non hydratés qui présentent des conductivités similaires à des températures inférieures à 700°C (Reynard et al., 2011). Il faut donc rechercher une autre explication aux fortes conductivités observées.

Les fortes conductivités identifiées sous l'arc volcanique et en haut du coin de manteau (Figure 1.10) sont expliquées par la présence de fluides et par leur salinité, ces fluides peuvent être magmatiques ou aqueux. Lors de sa déshydratation, la plaque plongeante libère des fluides pauvres en sels. Ces fluides participent ensuite à la serpentinitisation du coin de manteau ou à la fusion partielle de la croûte en subduction et du manteau sus-jacent. Lors de la serpentinitisation, la serpentine intégrant de l'eau relativement pure dans sa structure, les fluides restants ont alors tendance à s'enrichir en sels et leur conductivité augmente d'autant plus. Dans le cas d'une subduction froide comme sous le sud-est (SE) du Japon, la plaque en subduction se déshydrate peu et elle ne fournit pas suffisamment d'eau pour serpentinitiser totalement le coin de manteau. Les quantités de fluides en circulation dans le coin de manteau sont donc faibles en accord avec des valeurs de conductivité de l'ordre de  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  S/m. En revanche dans le cas d'une subduction chaude pour lequel la plaque plongeante se déshydrate à plus faible profondeur, le taux de serpentinitisation du coin de manteau est important et la quantité d'eau en circulation peut être plus importante que la quantité d'eau nécessaire à la serpentinitisation. Dans ce cas des valeurs élevées de conductivité

(jusqu'à 1 S/m) sont observées sous l'arc volcanique et en haut du coin de manteau, où les fluides salins s'accumulent sous la croûte imperméable (Ichiki et al., 2009).

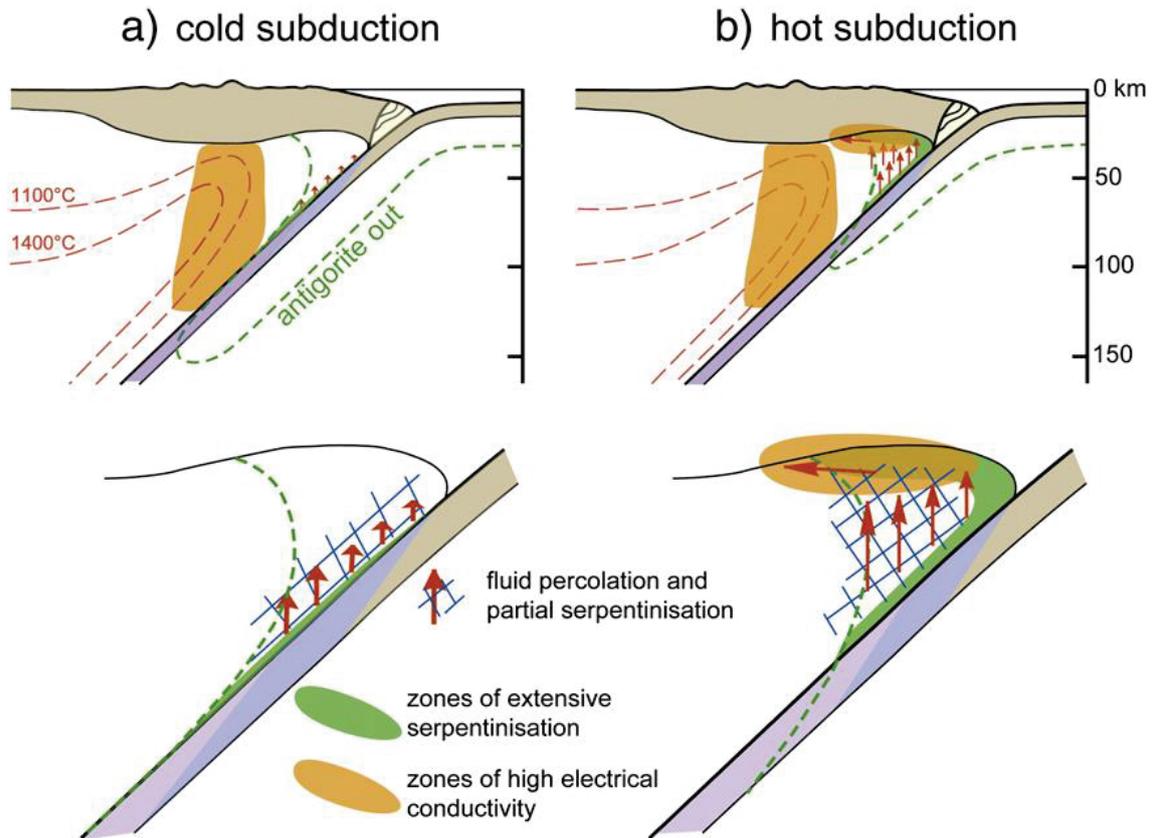


Figure 1.10 – Localisation des zones de fortes conductivités correspondant aux zones riches en fluides salins et des zones serpentinisées. Présentation de deux cas extrêmes : subductions froide (à gauche) et chaude (à droite) (Reynard et al., 2011).

### I.3.b. Magmatisme d'arc et inclusions fluides

Une zone de subduction est toujours associée à un arc volcanique, tel que la ceinture de feu, associé aux zones de subduction localisées sur tout le pourtour de l'océan Pacifique. Ces magmas présentent des signatures chimiques et isotopiques mantelliques et crustales, ce sont des produits de fusion partielle du manteau situés sous l'arc volcanique et éventuellement de la croûte de la plaque plongeante plus ou moins contaminés par la croûte de la plaque supérieure lors de leur remontée. Le géotherme d'une plaque océanique est connu, ainsi que le solidus. Or sur le diagramme pression-température, les deux courbes ne se croisent pas dans le cadre d'un environnement sec (sans H<sub>2</sub>O), on comprend alors que la plaque plongeante et le manteau sus-jacent ne peuvent pas fondre dans ces conditions (Figure 1.11). Une possibilité pour faire fondre le manteau, et éventuellement la croûte, est d'hydrater la zone à faire fondre. L'hydratation d'une roche abaisse la température de fusion et modifie la courbe du solidus de la roche. Un très faible pourcentage d'eau libre dans le

manteau suffit pour fondre partiellement le manteau et dans certains cas la croûte de la plaque plongeante, et ainsi générer au niveau de l'arc volcanique des magmas à composition mixte, riches en silice (Figure 1.11).

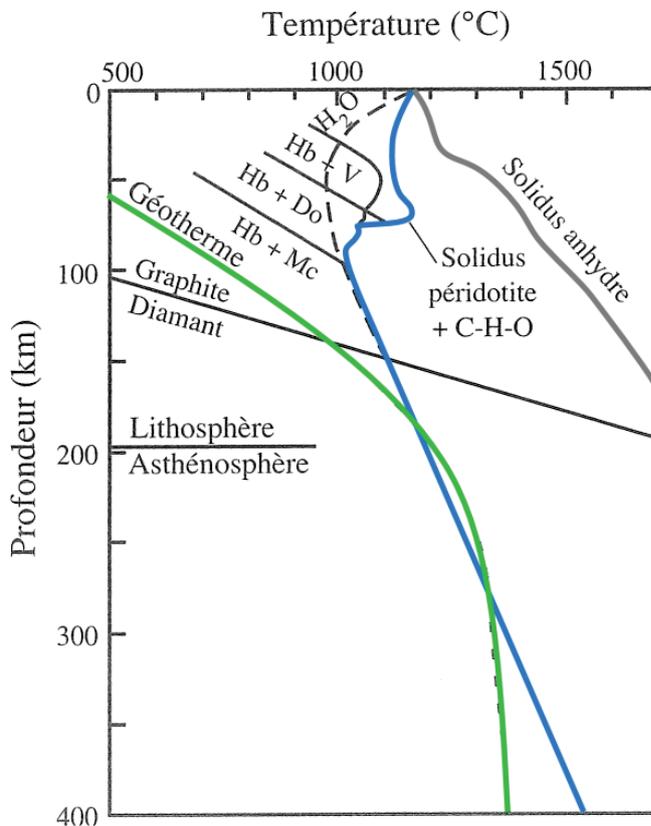


Figure 1.11 – Graphe mettant en valeur la nécessité de la présence d'eau pour expliquer la génération de magmas associés aux zones de subduction (modifié d'après Brunet et al., 2007). Le solidus anhydre (courbe grise) ne croise pas le géotherme (courbe verte), il ne peut donc pas y avoir de fusion partielle du manteau anhydre. Le solidus hydraté (courbe bleue) croise le géotherme, dans ce cas la fusion partielle du manteau est possible

Des inclusions fluides ont été observées et analysées dans des xénolites de péridotites mantelliques parfois partiellement serpentinisées présents dans des laves issues de magmatisme d'arc. Ces inclusions fluides présentent des concentrations en sels proches de celles de l'eau de mer, et des concentrations de CO<sub>2</sub> élevées. Deux hypothèses pour la présence de ces inclusions fluides sont proposées dans la littérature : soit les fluides sont directement issus de la déshydratation de la plaque plongeante et piégés dans les péridotites du manteau sus-jacent, soit les fluides sont issus du dégazage des magmas d'arc (Kawamoto et al., 2013; Kumagai et al., 2014). Dans les deux cas, ces inclusions fluides montrent la présence et la circulation dans le coin de manteau de fluides profonds issus de la déshydratation de la plaque plongeante.

### I.3.c. Sources d'eaux chaudes salines dans la zone avant-arc

Au Japon, des sources d'eaux chaudes salines ayant des compositions chimiques et isotopiques particulières ont été trouvées à Arima entre la fosse de subduction et l'arc volcanique. Ces eaux sont riches en chlore, sodium, lithium, calcium, strontium, ammonium et potassium et elles présentent des signatures isotopiques en oxygène et deutérium très différentes de l'eau de pluie.

Dans un diagramme  $\delta D$  versus  $\delta^{18}O$ , les valeurs des sources chaudes se placent sur une droite de mélange entre deux pôles : un pôle de composition isotopique des eaux de pluie et un pôle de composition isotopique de l'eau dans une plaque en subduction à 50-60 km de profondeur (Figure 1.12). Ces données isotopiques permettent d'une part de remonter à la source des fluides aqueux et donc à la profondeur de déshydratation de la plaque plongeante et d'autre part d'attester de remontées de fluide aqueux à travers le coin de manteau depuis cette source.

Les fortes concentrations en sels dissous dans les eaux de la source d'Arima plaident en faveur de la serpentinisation du manteau qui a été traversé par ces fluides aqueux, puisque la serpentinisation consomme de l'eau et a tendance à concentrer les sels dans l'eau résiduelle. Pour que la circulation des fluides à travers la croûte soit possible et que les fluides arrivent en surface, la pression de fluide doit être supérieure à la pression lithostatique. La pression de fluide aura tendance à augmenter si on se trouve dans le cas d'une subduction chaude (Figure 1.10) et qu'une accumulation de fluide s'est formée sous la croûte continentale, ce qui est le cas de la subduction du SE du Japon.

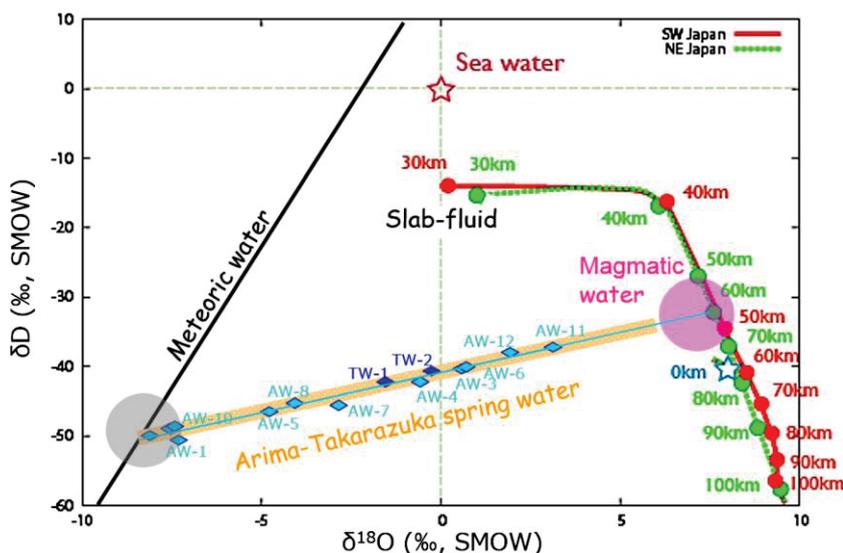


Figure 1.12 – Composition isotopique des eaux chaudes salines de la source d'Arima en oxygène et en hydrogène (Kusuda et al., 2014). Ces compositions isotopiques montrent un mélange entre un pôle représentatif des eaux de pluie et un pôle représentatif de la composition de l'eau due à la déshydratation de la plaque plongeante à 50-60 km de profondeur.

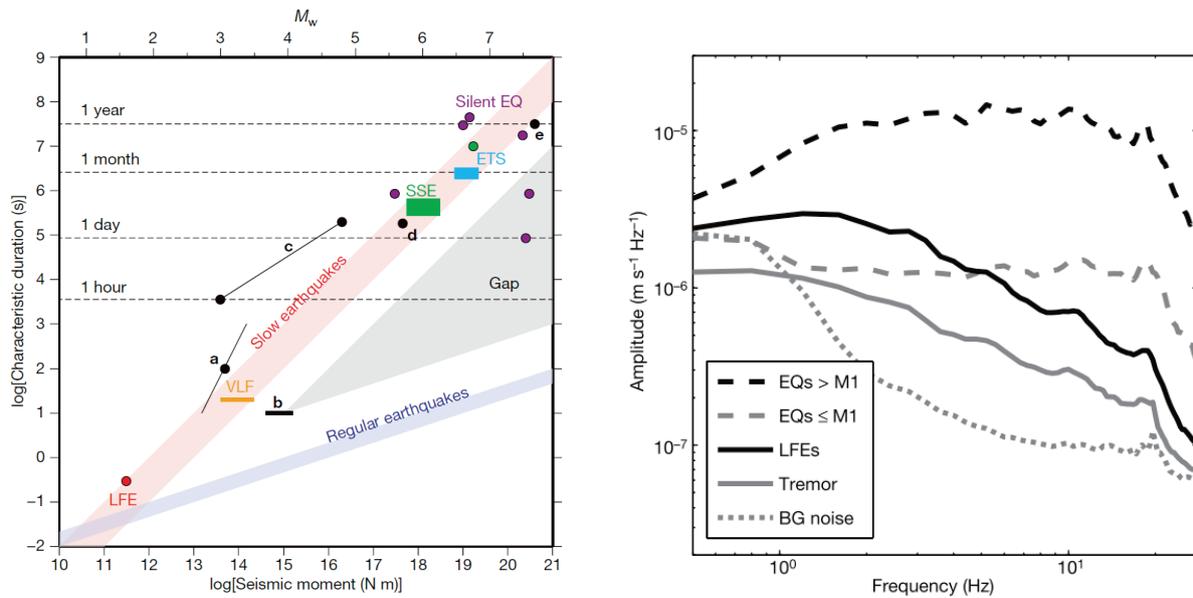
### **I.3.d. Monts sous-marins dans la zone avant-arc**

Des monts sous-marins partiellement ou entièrement serpentinisés (40-100 %) et associés à de l'hydrothermalisme de basse température ont été découverts sous la zone avant-arc de l'arc des Mariannes, au-dessus du coin de manteau. Les serpentines échantillonnées dans ces zones présentent des signatures chimiques et isotopiques particulières par rapport aux signatures des serpentines issues d'interactions avec l'eau de mer. L'hypothèse de mise en place de ces monts sous-marins est la remontée en surface sous forme de diapirs des serpentines qui se sont formées dans le coin de manteau. En effet, les signatures des isotopes de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O} = 6.5\text{‰}$  à  $8.5\text{‰}$ ) et de l'hydrogène ( $\delta\text{D} = -29.5\text{‰}$  à  $-84\text{‰}$ ) montrent que la serpentinitisation a eu lieu dans le coin de manteau par interaction avec des fluides issus de la déshydratation des sédiments de la plaque en subduction et continue en surface par interaction avec l'eau de mer. La température de serpentinitisation dans le coin de manteau est estimée à  $300\text{-}375^\circ\text{C}$ , d'après les mesures effectuées sur les cœurs des plus gros cristaux d'antigorite, qui sont plus susceptibles de ne pas être affectés par des rééquilibrations avec l'eau de mer et donc d'avoir gardé la signature isotopique propres à leurs conditions de formation (Alt and Shanks, 2006).

### **I.3.e. Trémors et glissements lents**

Dans les zones de subduction, deux types de séismes ont été observés : les séismes « classiques » qui génèrent des trains d'onde de haute fréquence, et dont les durées maximales sont de quelques minutes, et les séismes « silencieux » ou trémors au sens large, générant des ondes de fréquences anormalement basses. Bien que connus depuis la fin des années 1950 (Benioff and Press, 1958), les trémors n'ont réellement été étudiés qu'au cours des 20 dernières années, en partie parce que leur mode de détection est plus complexe que celle des séismes classiques.

Plusieurs types de séismes « silencieux » ont été décrits : les séismes basse fréquence (LFE) (Katsumata and Kamaya, 2003), les séismes de très basse fréquence (LVF) (Ito et al., 2007), les événements de glissement lent (SSE) (Hirose and Obara, 2005), les trémors et glissements épisodiques (ETS) (Obara, 2002), les séismes silencieux (Silent EQ) ou séismes très lents (Kawasaki et al., 1995). Tous ces types de séismes sont regroupés sous la dénomination de séismes lents ou trémors au sens large car ils dégagent la même énergie qu'un séisme classique, mais sur des temps beaucoup plus longs pouvant atteindre une année pour des magnitudes de l'ordre de 7, au lieu de quelques minutes (Figure 1.13) (Ide et al., 2007).



**Figure 1.13** – Comparaison entre les séismes classiques et les séismes lents. À gauche : durées caractéristiques des séismes lents en fonction de leur magnitude, par rapports aux séismes classiques (Ide et al., 2007). À droite : spectre en fréquence des amplitudes des ondes sismiques pour les séismes classiques et les séismes de basse fréquence (Shelly et al., 2007).

Les trémors génèrent des ondes de plus basse fréquence (1-5 Hz) que les séismes classiques (10-20 Hz), et de plus faible amplitude (Figure 1.13). De ce fait les signaux peuvent être confondus avec du bruit sismique et ne sont souvent pas détectables par l'observation des sismogrammes d'une seule station sismique. Ils nécessitent l'identification de formes d'ondes similaires sur les sismogrammes de plusieurs stations (Obara, 2002; Rogers and Dragert, 2003). Les trémors se distinguent des séismes classiques par leur durée, la même quantité d'énergie est libérée sur des temps beaucoup plus longs que pour les séismes classiques et par les variations de l'amplitude des ondes en fonction de leur fréquence (Figure 1.13). Cette différence du spectre en fréquence des amplitudes pour les séismes classiques et les trémors indique que ces deux types de séismes ne sont pas provoqués par les mêmes phénomènes.

Avant d'être identifiés dans les zones de subduction, les trémors ont d'abord été observés dans les zones volcaniques et interprétés comme des indications de circulations de magmas. De façon similaire ils ont été interprétés comme des indications de circulations de fluides dans les zones de subduction et au niveau de certaines grandes failles lithosphériques, telles que la faille de San Andreas (Becken et al., 2011). Dans les cas des zones de subduction des Cascades et du NE du Japon, les trémors ont été localisés entre 30 km et 45 km de profondeur dans le coin de manteau et le long de l'interface de la plaque plongeante (Obara, 2002; Rogers and Dragert, 2003; Shelly et al., 2006; Shelly et al., 2007), soit entre la zone verrouillée et la zone de glissement asismique (Figure 1.3). Cette zone correspond à une zone où la pression de fluide est proche de la pression lithostatique

(Shelly et al., 2006). L'augmentation de la pression de fluide par rapport à la pression lithostatique diminue le coefficient de friction et facilite la fracturation de la roche. Les trémors sont générés au cours de la phase dite aiséismique, lorsque le glissement à l'interface s'accélère en fonction de la géométrie de la faille et des conditions de friction locales. Ces paramètres sont sensibles à la présence d'anisotropie mécanique et d'anisotropie de perméabilité au niveau de la faille, elles-mêmes contrôlées par la présence de fluides. (Rogers and Dragert, 2003; Shelly et al., 2006). Les zones d'activité des trémors peuvent migrer de façon graduelle (5-15 km par jour) ou plus soudaine (45 km/h, Shelly et al., 2007), permettant ainsi de tracer les déplacements de fluides en profondeur.

En contexte de subduction, l'observation de trémors entre la zone verrouillée et la zone de déformation continue de la plaque atteste de la présence de fluides, zones où la pression de fluide est proche de la pression lithostatique. L'étude de la déformation de cette partie de la plaque plongeante par le biais des séismes lents, peut avoir un intérêt particulier sur l'estimation de l'aléa sismique, puisque des glissements importants sous la zone verrouillée augmentent le risque de rupture au niveau de la zone verrouillée.

#### **I.4. Bilan sur l'hydratation des zones de subduction**

De nombreuses observations, présentées dans cette partie, ont montré que des fluides aqueux sont présents et circulent dans le coin de manteau (Figure 1.14). Ils proviennent de la déshydratation de la plaque plongeante par fermeture de la porosité à faible profondeur et par déstabilisations successives de phases hydratées à plus grande profondeur. Une partie du fluide libéré se retrouve dans le coin de manteau et hydrate les péridotites mantelliques pour former de la serpentine. La serpentine étant une roche beaucoup plus déformable que la péridotite, la présence de serpentine à l'interface entre la plaque plongeante et le coin de manteau change la dynamique de la subduction. Afin de mieux comprendre les comportements des zones de subduction, il est nécessaire de bien connaître les propriétés des serpentines dans les gammes de température et de pression des zones de subduction, de déterminer la nature des interactions eau-serpentine et de les quantifier.

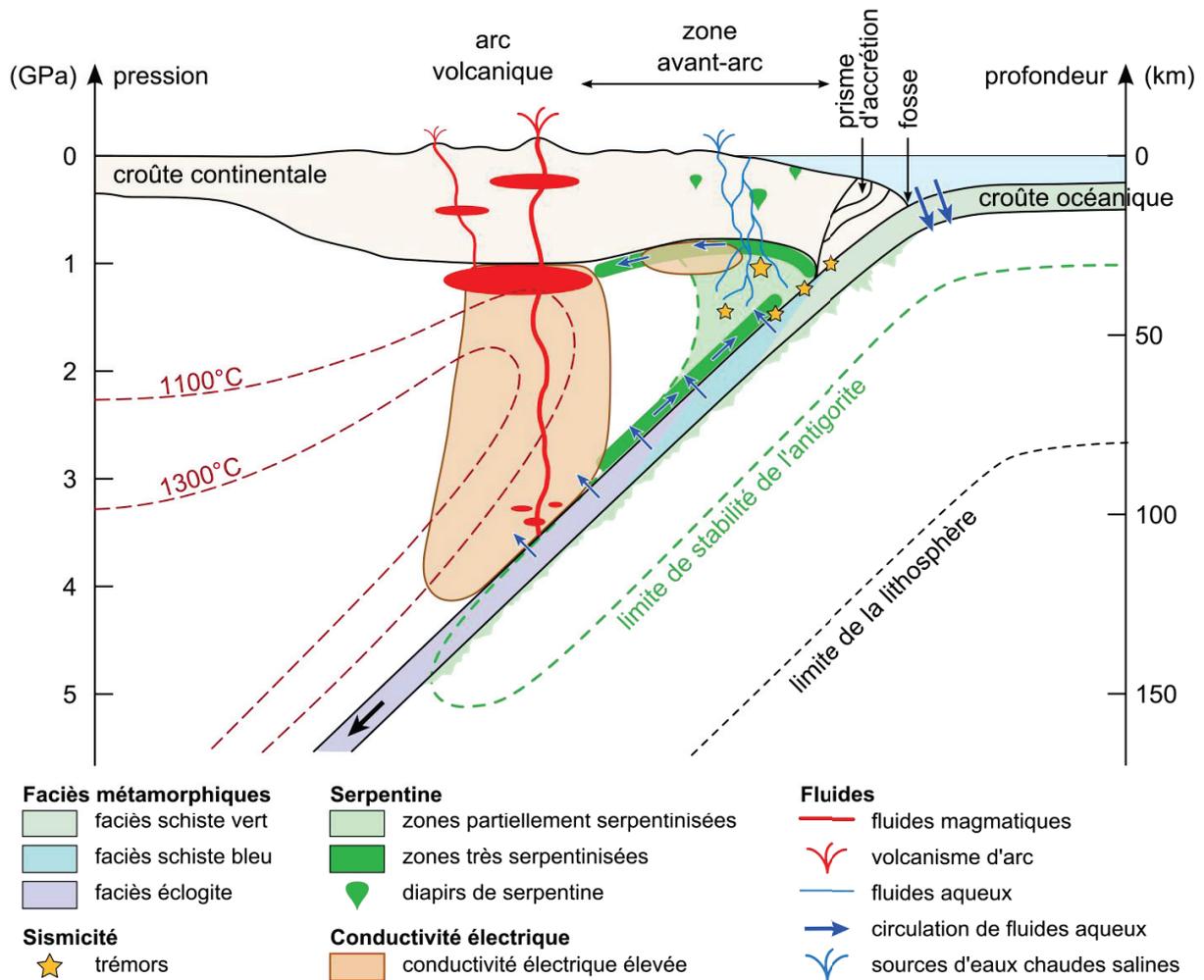


Figure 1.14 – Représentation schématique des interactions eau-roche dans les zones de subduction et des indices de la présence et de la circulation de fluides aqueux (modifiée d'après Reynard, 2013).

## I.5. Propriétés de l'eau à haute pression et haute température

Les propriétés physiques de l'eau varient avec la pression et la température. Afin d'étudier les interactions fluide-roche dans les conditions des zones de subduction, il est nécessaire de connaître la densité et la viscosité de l'eau en fonction de la pression, corrélée à la profondeur, et en fonction de la température, qui varie selon le profil de température de la zone de subduction considérée.

### I.5.a. Densité de l'eau à HP et HT

Afin de comprendre les interactions entre l'eau et la roche et être capable de les quantifier à haute pression et haute température, il faut prendre en compte le fait que l'eau ne peut plus être considérée comme un fluide incompressible pour ces conditions. La masse volumique de l'eau varie en fonction des pressions et des températures considérées. Des équations d'état de l'eau ont été calculées, à partir desquelles il est possible de calculer la pression pour une gamme de masses volumiques donnée, selon l'équation I.1 (Pitzer and Sterner, 1994; Pitzer and Sterner, 1995) :

$$P = RT \times f(\rho) \quad \text{I.1}$$

où P est la pression en pascals, R est la constante universelle des gaz parfaits (8.314 J/mol/K), T est la température en kelvin et  $f(\rho)$  est une fonction de la masse volumique molaire ( $\text{mol/m}^3$ ) dépendant de constantes qui sont fonction de la température (Pitzer and Sterner, 1994; Pitzer and Sterner, 1995).

La masse volumique augmente avec la pression et diminue avec la température. Dans les conditions de température et de pression utilisées dans les expériences (315-540°C et 1.5-3.0 GPa), la masse volumique de l'eau se situe dans la gamme 1080-1330  $\text{kg.m}^{-3}$  (Figure 1.15).

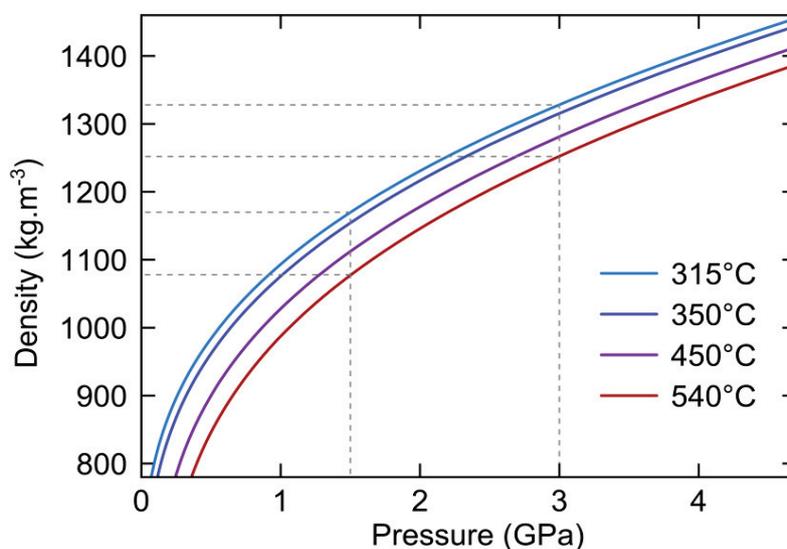
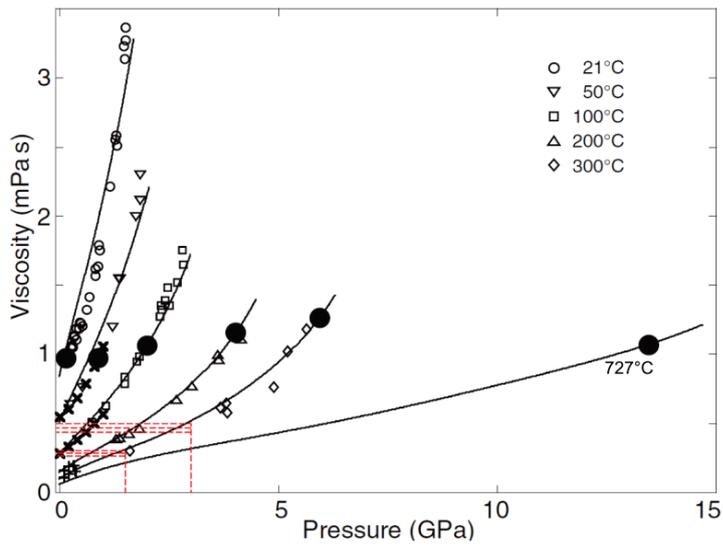


Figure 1.15 – Évolution de la densité de l'eau en fonction de la pression et de la température (d'après Pitzer and Sterner, 1994; Pitzer and Sterner, 1995). Les températures choisies correspondent aux températures utilisées pour les expériences. Les pointillés indiquent les valeurs de la densité de l'eau pour les pressions et les températures les plus communément utilisées lors des expériences.

### I.5.b. Viscosité de l'eau à HP et HT

La viscosité de l'eau est de  $10^{-3}$  Pa.s à pression et température ambiante et elle varie avec la pression et la température. Elle a tendance à augmenter lorsque la pression augmente et à diminuer lorsque la température augmente (Abramson, 2007) (Figure 1.16).



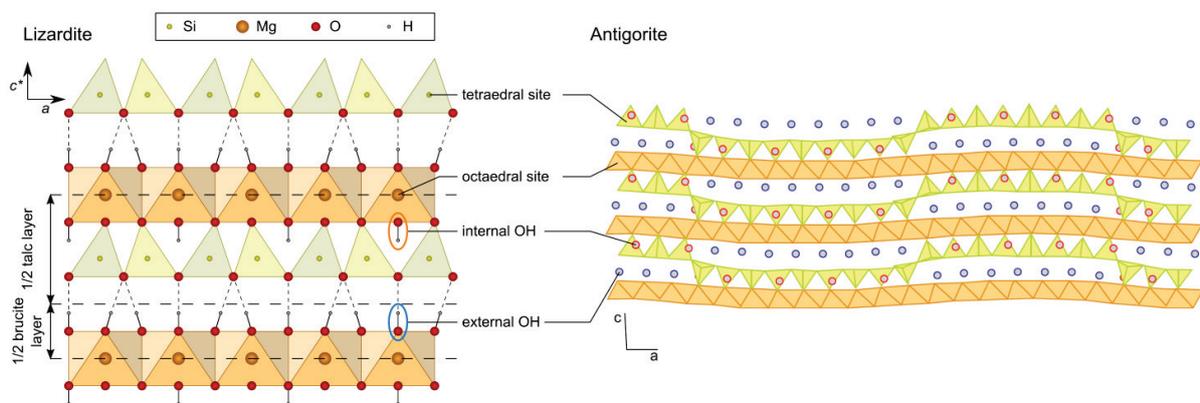
Viscosité (Pa.s)	1.5 GPa	3.0 GPa
315°	$0.30 \times 10^{-3}$	$0.50 \times 10^{-3}$
450°C	$0.28 \times 10^{-3}$	$0.47 \times 10^{-3}$
540°C	$0.25 \times 10^{-3}$	$0.44 \times 10^{-3}$

Figure 1.16 – Viscosité de l'eau. À gauche : mesures et calculs de viscosité (modifié d'après Abramson, 2007). Les pointillés rouges et le tableau indiquent les conditions de pression et de température utilisées dans les expériences en presse Belt.

## II. LES SERPENTINES

### II.1. Structure et composition chimique

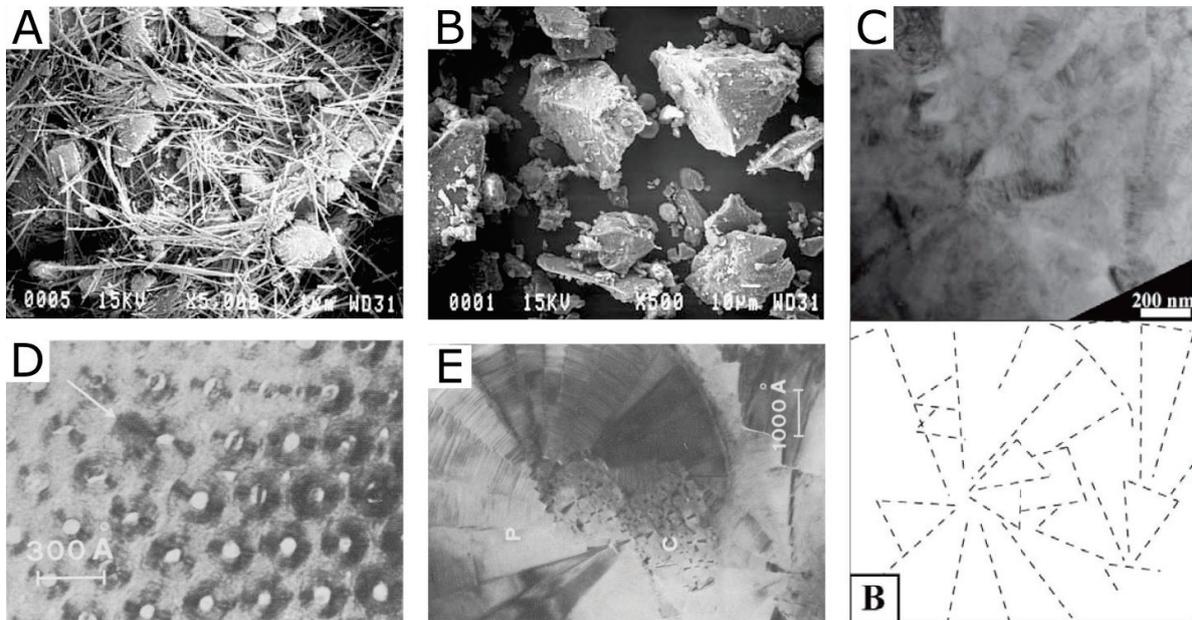
Les serpentines sont des phyllosilicates ferromagnésiens, constitués d'une alternance de couches d'octaèdres (O) et de couches de tétraèdres (T) (Wicks and O'Hanley, 1988). Ces feuillets TO sont reliés entre eux par des liaisons hydrogènes. La structure des serpentines correspond à une alternance de demi-couches de talc (feuillets TOT) et de demi-couches de brucite (feuillets O) (Figure 1.17).



**Figure 1.17 – Structure des serpentines. À gauche : structure de la lizardite (structure la plus simple des serpentines). À droite structure ondulée de l’antigorite pour le polysome  $m = 17$  (modifié d’après Capitani and Mellini, 2004).**

La serpentine se présente sous plusieurs espèces : la lizardite, le chrysotile, l’antigorite, la serpentine polygonale et la serpentine polyédrale. La lizardite, dont les feuillets sont plats, est la forme la plus simple. Les autres formes présentent toutes des variations par rapport à cette forme simple (Figure 1.17 & Figure 1.18). Le chrysotile, qui est une forme d’amiante naturelle, se présente sous forme de fibres, dans lesquelles les couches de T et O sont organisées en cylindres concentriques (Figure 1.18). L’antigorite a une structure ondulée dans laquelle la polarité de la couche de tétraèdres est périodiquement inversée tous les 16 à 32 Å avec des périodicités allant typiquement de  $m = 14$  à  $m = 20$  ou plus (Evans, 2004) (Figure 1.17). La longueur d’onde des ondulations dépend de la composition chimique du minéral, des conditions de formation (Wunder et al., 2001) et des conditions de pression, puisque le rayon de courbure diminue avec la pression (Capitani and Stixrude, 2012). La serpentine polygonale se présente sous forme de fibres, qui sont constituées de secteurs triangulaires de lizardite disposés de manière concentrique, le centre de cette structure étant l’axe de la fibre de serpentine polygonale (Figure 1.18). La serpentine

polyédrale est elle aussi formée de secteurs triangulaires, mais dans ce cas ils sont organisés de manière à former une sphère (Figure 1.18).



**Figure 1.18** – Images de serpentines prises au microscope électronique à balayage ou à transmission. A) Fibres de chrysotile. B) Lizardite. C) Serpentine polyédrale avec un schéma interprétatif des limites des secteurs triangulaires. D) Coupe transversale de fibres de chrysotile. E) Coupe transversale d'une fibre presque complète de serpentine polygonale (p) avec un centre de chrysotile (c) (Mellini et al., 1987; Andreani et al., 2007; Saccocia et al., 2009).

Toutes les formes de serpentines n'ont pas la même composition chimique, ce ne sont donc pas des polymorphes. Le terme « espèce » est alors utilisé pour désigner ces différentes formes. La lizardite, le chrysotile, la serpentine polygonale et la serpentine polyédrale ont pour formule chimique  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ . La différence de composition chimique de l'antigorite par rapport aux autres espèces de serpentine est due aux changements de polarité de la couche T. À chaque période la structure perd l'équivalent de 3 brucites de formule  $Mg(OH)_2$ . La formule structurale de l'antigorite varie donc selon sa modulation  $m$ , la formule structurale générale est  $Mg_{3m-3}Si_{2m}O_{5m}(OH)_{4m-6}$ . Dans le cas de la périodicité la plus commune ( $m = 17$ ), la formule chimique de cette antigorite est  $Mg_{2.82}Si_2O_5(OH)_{3.65}$ .

Des substitutions de cations dans les sites octaédriques et tétraédriques sont possibles (Figure 1.17). Dans les sites octaédriques, les ions magnésium  $Mg^{2+}$  peuvent être remplacés par des ions bivalents ou trivalents, souvent du fer  $Fe^{2+}$  ou de l'aluminium  $Al^{3+}$  et plus rarement par du nickel  $Ni^{2+}$  ou du chrome  $Cr^{3+}$ . Dans le site tétraédrique, le silicium  $Si^{4+}$  peut être remplacé par de l' $Al^{3+}$ . Ces changements de composition influencent les conditions de stabilité du minéral, notamment les

substitutions avec l' $\text{Al}^{3+}$  qui changent localement les charges de la structure (Padrón-Navarta, Vicente López Sánchez-Vizcaíno, et al., 2013).

## II.2. Stabilité des serpentines

### II.2.a. Hydratation de la croûte et formation des serpentines

Les serpentinites sont le produit de la réaction entre une roche mafique à ultra-mafique (roche pauvre en silice et riche en magnésium) et de l'eau. Cette réaction a principalement lieu dans les zones où le manteau, constitué de péridotites, est mis en contact avec de l'eau de mer. Ces conditions sont réunies sur Terre au niveau des dorsales océaniques, des zones de subduction et des failles majeures (Figure 1.5), mais aussi sur d'autres corps du système solaire comme les chondrites carbonées hydratées de type CI et CR (Le Guillou and Brearley, 2014) et peut-être Mars (Quantin et al., 2012). Les différentes espèces de serpentine se développent en fonction des conditions de température et de pression, de la différence entre la pression lithostatique et la pression de fluide, et du ratio eau/roche disponible dans l'environnement de la serpentine en formation (Evans, 2004).

Dans les contextes de dorsale médio-océanique, et particulièrement dans les cas de dorsales à accréation lente à ultra-lente, l'extension facilite la mise à découvert du manteau par le jeu de failles transformantes, de failles de détachement et par la formation de méga-mullions (Chapitre1, partie I.2.a). Proche de la ride, les températures atteignent plusieurs centaines de degrés Celsius, favorisant la circulation de fluides aqueux chauds et leur interaction avec la croûte et les péridotites mantelliques. Des conditions de température et de pression similaires sont présentes dans certains champs hydrothermaux où les températures proches des fumeurs noirs peuvent atteindre  $\sim 350^\circ\text{C}$ . Ces conditions de basse pression et de températures basses à moyennes favorisent la formation et le développement de lizardite en remplacement de la péridotite (Figure 1.19). Les serpentines en remplacement des olivines montrent une structure pseudo-morphique de mesh, alors que les serpentines en remplacement des pyroxènes ont une structure pseudo-morphique de bastite. Dans les fractures, ce sont le chrysotile et les serpentines polygonales et polyédrales qui se développent sous forme de veines, car ces espèces nécessitent un rapport eau/roche élevé. La réaction de serpentinisation de l'olivine dans un système  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  est l'équation (1.2).



Dans un système plus complexe, la serpentinisation affecte aussi les pyroxènes et l'olivine n'est pas purement magnésienne, elle contient aussi un peu de fer, qui se retrouve en partie sous

forme de magnétite dans les produits de serpentinisation (Figure 1.20). La réaction générale de serpentinisation des péridotites est l'équation (1.3).

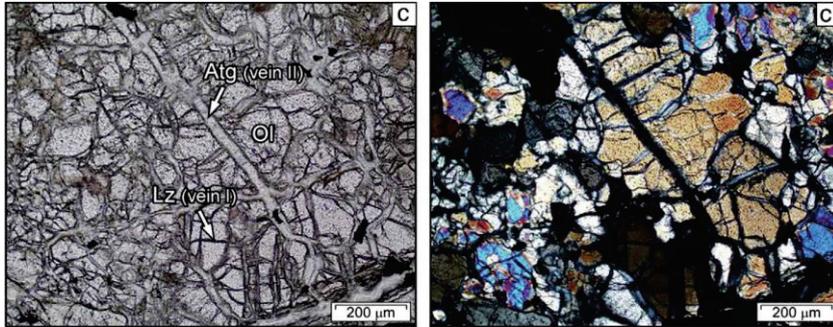


Figure 1.19 – Serpentinisation partielle d'olivine par des veines de lizardite (Lz) et d'antigorite (Atg) (Guillot et al., 2015)

La présence de veines de lizardite et d'antigorite montre qu'il y a eu deux stades de serpentinisation successifs à des conditions de température et pression différentes.

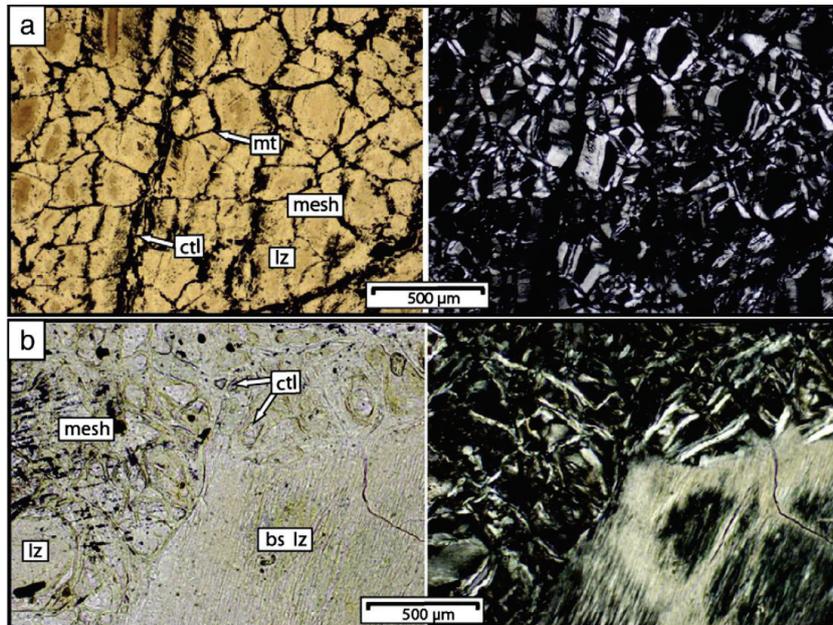


Figure 1.20 – Serpentinisation de basse pression (0-1.2 GPa) et basse température (200-350°C) (Lafay et al., 2013).

Lizardite (Lz) et veines de chrysotile (ctl) ayant des structures pseudo-morphiques de mesh et de bastite (bs). Les grains de magnétite (mt) marquent les bordures des anciens grains d'olivine.

## II.2.b. Du chrysotile à l'antigorite en contexte de zone de subduction

En contexte de subduction, la serpentinisation de la plaque plongeante est facilitée par la densification du réseau de failles à proximité de la fosse, due à la courbure de la plaque plongeante (Figure 1.5). Ces failles parallèles à la fosse peuvent se propager jusqu'au manteau lithosphérique, permettant la pénétration de fluides à grande profondeur et la serpentinisation de la plaque plongeante. Au début du plongement de la plaque, la pression est suffisamment faible pour favoriser la formation de lizardite, qui se transforme en antigorite à plus grande profondeur, en fonction des

conditions de température et de pression qui règnent à l'intérieur de la plaque plongeante (Figure 1.21 & Figure 1.22). Cette transformation permet soit de former de la brucite  $Mg(OH)_2$  ou de libérer de l'eau sous forme liquide  $H_2O$  (équations 1.4, 1.5 et 1.6 et Figure 1.23).

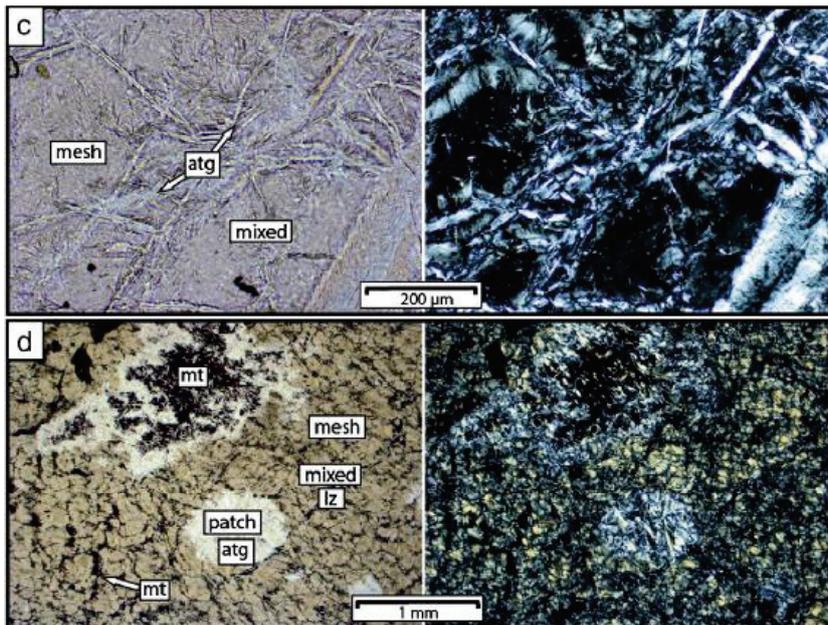
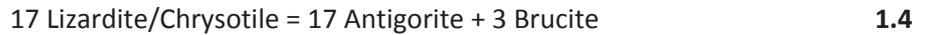


Figure 1.21 – Serpentinisation de moyenne pression (1.0-1.2 GPa) et moyenne température (340-390°C) (Lafay et al., 2013).

L'antigorite (atg) se présente sous forme de structure pseudo-morphe en mesh ou automorphe en texture imbriquée. L'antigorite a presque entièrement remplacé la lizardite (lz).

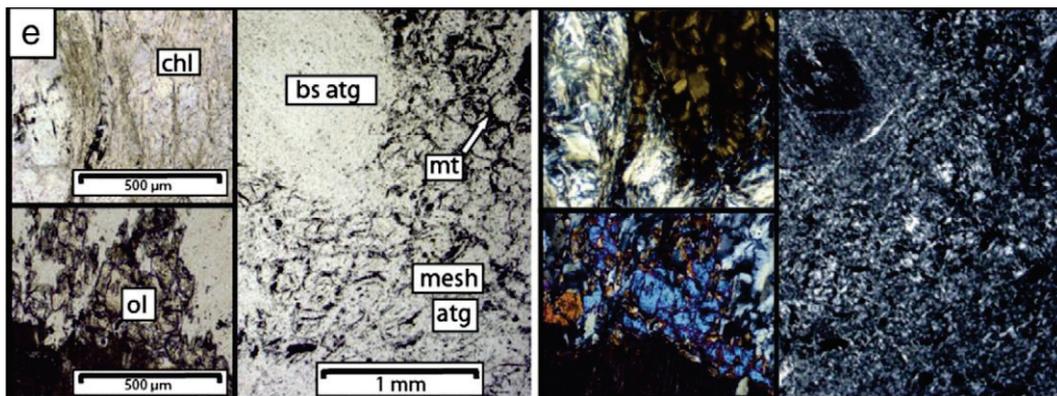


Figure 1.22 – Serpentinisation de haute pression (>2 GPa) et haute température (>450°C) (Lafay et al., 2013). L'antigorite (atg), qui a une structure pseudo-morphique en mesh et en bastite (bs), a entièrement remplacé les autres espèces de serpentine. La magnétite (mt) marque l'emplacement des anciens grains d'olivine. Dans les zones de déformation, la serpentine a été remplacée par de la chlorite ou de l'olivine.

**II.2.c. Déshydratation de la croûte océanique et hydratation du coin de manteau**

La nature et la profondeur des transformations minéralogiques dans la plaque plongeante dépendent de l'âge de cette plaque (Chapitre 1, partie I.2.c). La transformation en antigorite a lieu à plus grande profondeur pour une plaque plus froide telle que la plaque du NE du Japon, que pour une plaque plus chaude comme celle du SW du Japon (Figure 1.23). Il en est de même pour la déshydratation de la plaque. Lorsque la température devient trop élevée, les minéraux hydratés tels que l'antigorite  $Mg_{2.82}Si_2O_5(OH)_{3.65}$  et la brucite  $Mg(OH)_2$  deviennent instables. Ils se transforment en phases hydratées plus stables comme la chlorite ou en phases anhydres, comme l'olivine (Figure 1.22), et libèrent de l'eau liquide, sauf dans le cas des subductions froides où on observe la formation de la phase A, qui peut contenir 11-12 % d'eau en masse. Afin de déterminer les limites de stabilité de l'antigorite, l'équation d'état de l'antigorite a été calculée (Hilairet et al., 2006a). Selon les conditions de pression et de température et la présence de brucite, plusieurs réactions sont possibles (équations 1.7 à 1.10, et Figure 1.23).

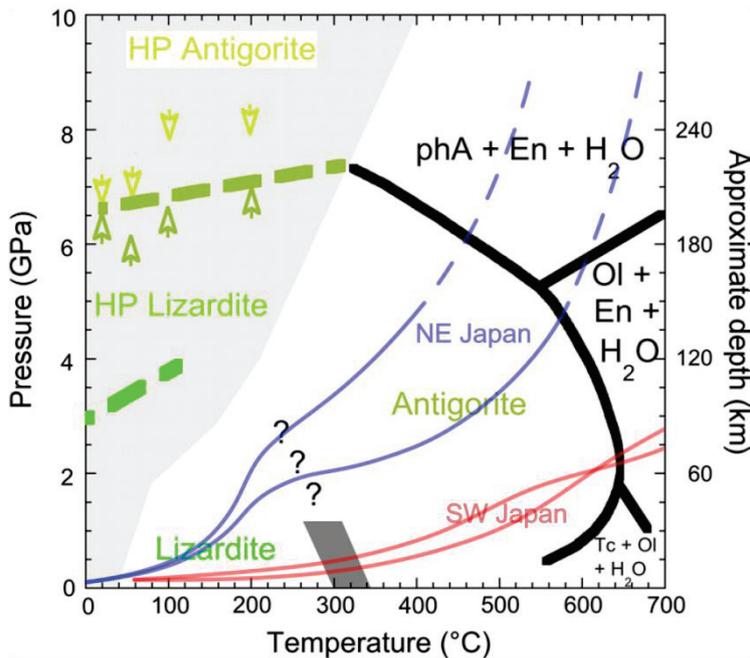
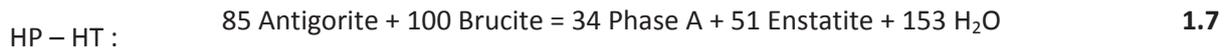


Figure 1.23 – Stabilité des espèces de serpentine (modifié d'après Reynard et al., 2015) et conditions d'une zone de subduction froide (NE Japan) et d'une zone de subduction chaude (SW Japan) (d'après Peacock and Wang, 1999).

La présence de fluides au-dessus de la plaque plongeante et dans le coin de manteau a été mise en évidence par plusieurs approches (Chapitre 1, partie I.3). La serpentine étant la phase de haute pression à fort stockage d'eau la plus commune (Van Keken et al., 2011), sa déshydratation contribue fortement à l'apport de fluides aqueux dans ces zones. Dans le coin de manteau, l'interaction entre les fluides aqueux et la péridotite, permet une serpentinitisation de cette zone en allant jusqu' à ~50 à 100% (Bostock et al., 2002; Hyndman and Peacock, 2003; Bezacier et al., 2010; Bezacier et al., 2013).

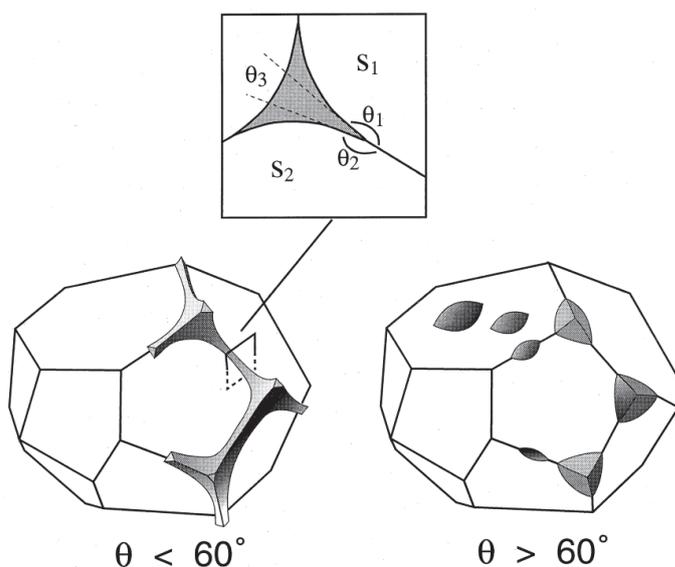
### III. L'ANTIGORITE ET SON ENVIRONNEMENT

L'antigorite est l'espèce de serpentine stable à haute pression (Figure 1.23). Elle est donc la serpentine d'intérêt majeur dans l'étude de la dynamique des zones de subduction. Par la suite, cette étude se focalise sur cette espèce minérale.

#### III.1. Perméabilité de l'antigorite

##### III.1.a. Géométrie des grains et perméabilité

Pour qu'une roche soit perméable, elle doit nécessairement avoir une certaine porosité, afin que les fluides, qui sont contenus par cette porosité, puissent percoler au travers de la roche. La circulation de fluides à travers la roche dépend non seulement de la porosité mais aussi de la connectivité des pores, qui dépend de leur forme. Aux jonctions triples entre les grains, si l'angle dièdre est supérieur à  $60^\circ$  et que la fraction de fluide est faible, les pores ont tendance à former des poches d'accumulation de fluides déconnectées les unes des autres, empêchant ainsi la percolation complète du fluide à travers la roche (Figure 1.24). Par contre, des angles dièdres des jonctions triples entre les grains présentant des angles inférieurs à  $60^\circ$  permettent un mouillage complet de la surface des grains, et de ce fait sont favorables à la percolation du fluide à travers la roche (Wark and Watson, 1998; Mibe et al., 1999) (Figure 1.24).



**Figure 1.24 – Illustration des formes de porosité (Wark and Watson, 1998).**  
 Dans le cas des pores ayant des angles dièdres ( $\theta_3$ ) supérieurs à  $60^\circ$ , les fluides sont piégés dans des poches localisées aux coins des grains où le long des limites entre deux grains.  
 Aux jonctions triples, des angles dièdres inférieurs à  $60^\circ$  permettent le mouillage des bordures des grains et donc la connexion entre les poches localisées au coin des grains. La percolation du fluide à travers la roche est alors possible.

### III.1.b. Mesures de perméabilité

La porosité et la perméabilité des serpentinites ont été très peu étudiées à haute pression (Kawano et al., 2011; Katayama et al., 2012), pourtant la perméabilité est un paramètre clef pour comprendre la circulation des fluides à travers la roche. Des mesures de perméabilités ont été effectuées sur des serpentinites en faisant passer un flux de gaz ou d'eau à travers l'échantillon à des pressions de confinement allant jusqu'à 50 MPa. La perméabilité de la serpentine a été mesurée parallèlement et perpendiculairement aux plans des feuillet. Elle est de l'ordre de  $10^{-18}$  m<sup>2</sup> à pression ambiante, elle décroît rapidement jusqu'à 20 MPa, puis elle décroît plus doucement entre 20 MPa et 50 MPa pour atteindre des valeurs de l'ordre de  $10^{-20.5}$  m<sup>2</sup> parallèlement aux feuillet et  $10^{-21.5}$  m<sup>2</sup> perpendiculairement aux feuillet de la serpentine à 50 MPa (Figure 1.25). La forte décroissance de 0 MPa à 20 MPa est interprétée comme la fermeture des fractures et de la porosité de grande taille, tandis que la décroissance plus faible de la perméabilité entre 20 MPa et 50 MPa est due à la compaction élastique de la porosité de plus petite taille. À partir de ces mesures de perméabilité réalisées jusqu'à 50 MPa, la porosité des échantillons de serpentine a été estimée à  $\sim 5 \times 10^{-3}$  à pression ambiante et entre  $4 \times 10^{-5}$  et  $4 \times 10^{-6}$  à 1 GPa (Kawano et al., 2011), ce qui est plus faible que pour les autres roches métamorphiques (Auzende et al., 2015).

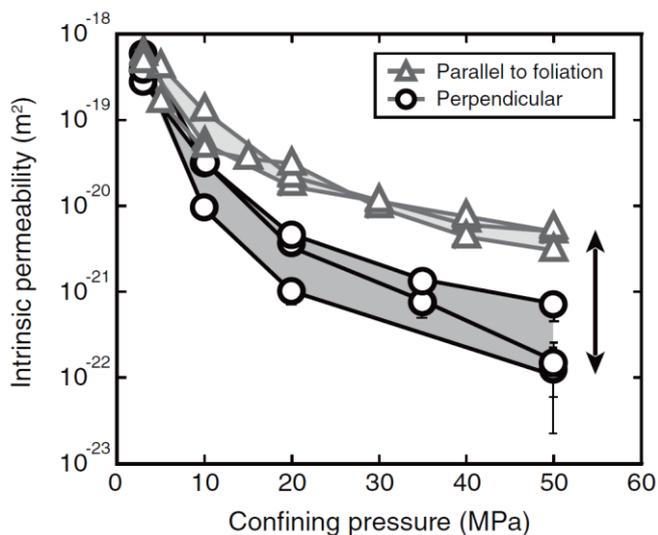


Figure 1.25 – Évolution de la perméabilité de la serpentine en fonction de la pression de confinement (Kawano et al., 2011).

La perméabilité des serpentinites est un ordre de grandeur plus faible pour une circulation perpendiculaire aux plans des feuillet, favorisant la circulation des fluides parallèlement aux feuillet de serpentine. Ces résultats peuvent être expliqués simplement dans le cas d'une antigorite foliée. En effet le plan basal des cristaux d'antigorite a tendance à s'orienter selon la foliation (Van De Moortèle et al., 2010; Padrón-Navarta et al., 2012) et les micro-fractures présentes dans l'antigorite s'orientent elles-aussi préférentiellement selon les plans de foliation (Escartín et al., 1997; Kawano et

al., 2011; Auzende et al., 2015). L'orientation des grains d'antigorite et les fractures qui s'y développent favorisent donc une circulation des fluides selon le plan de foliation de la roche.

### III.1.c. Textures et perméabilité de l'antigorite de l'échelle pluri-métrique à nanométrique

Des textures similaires ont été observées à plusieurs échelles dans des serpentinites provenant d'affleurements de la Vallée d'Aoste, du Mont Viso et du massif d'Erro Tobbio en Italie, de la péninsule de Vicaino au Mexique et de la zone de Zaza à Cuba. Ces affleurements sont tous le résultat de l'exhumation de paléo-zones de subduction. Les serpentinites de ces affleurements ont subi les conditions de haute température et de haute pression des zones de subduction, elles présentent des structures non pseudo-morphiques et sont souvent très déformées. Une partie de la déformation de ces roches s'est probablement faite en profondeur, lorsqu'elles étaient localisées dans la couche d'antigorite au-dessus de l'interface entre la plaque en subduction et le coin de manteau. Il est possible que plusieurs phases de déformation aient affecté les échantillons, notamment des déformations dues au processus de remontée à la surface qui se fait par exhumation dans les chaînes de collision (Figure 1.26).

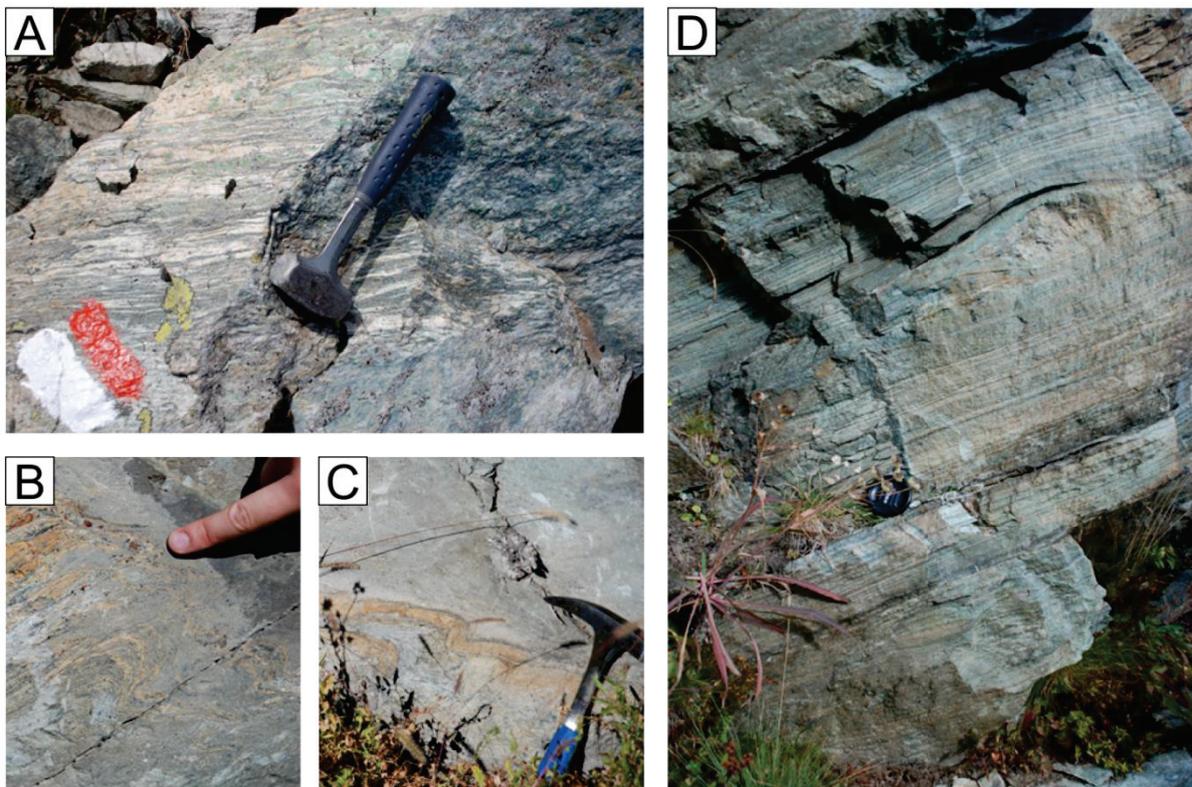


Figure 1.26 – Serpentinites déformées de la Vallée d'Aoste et du Mont Viso en Italie. A) Serpentinite foliée, veines principalement parallèles à la foliation. B) & C) Serpentinites plissées. D) Serpentinite foliée, veine avec boudin.

Les serpentinites observées sur le terrain, dans la vallée d'Aoste et au Mont Viso, et les serpentinites de l'échantillon BCS-16A de la péninsule de Viçaino présentent de nombreuses veines attestant de la circulation de fluides. Ces veines suivent majoritairement la foliation de la roche (Figure 1.26 & Figure 1.27).

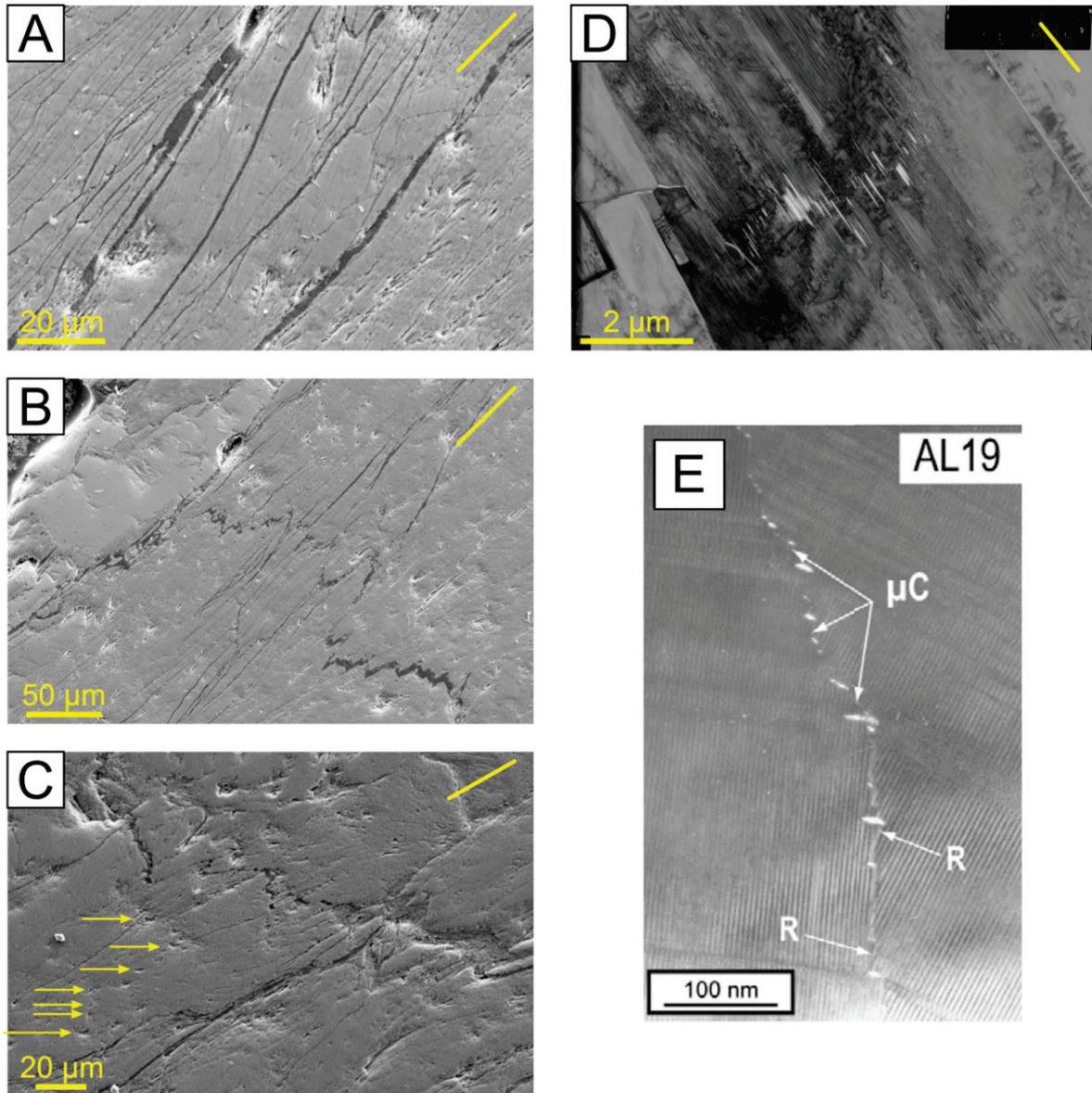


Figure 1.27 – Images MEB (A, B, C) et MET (D) de BCS-16A (Péninsule de Viçaino, Mexique). La direction de la foliation est indiquée par la ligne jaune, en haut à droite de chaque image. A) Fractures sub-parallèles à la foliation. B) Fracture « en marches d’escalier » sub-perpendiculaire à la foliation. C) Fracture sub-perpendiculaire à la foliation et alignement de pores (indiqués par les flèches jaunes) marquant peut-être la présence d’une ancienne veine. D) Porosité alignée montrant peut-être la présence d’une ancienne veine (image B. Van de Moortèle). E) Porosité le long d’un joint de grain, R = recristallisation,  $\mu\text{C}$  = micro-crack (Auzende et al., 2015).

Cependant dans ces échantillons, certaines veines recoupent la foliation. En général, ces veines obliques à la foliation commencent et s'arrêtent sur des veines parallèles à la foliation et sont plus courtes que ces dernières. Les chemins de circulation obliques à la foliation sont plus sinueux que les chemins qui suivent la foliation et présentent des formes en marche d'escaliers (Figure 1.27). Au microscope électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET), des alignements de porosité perpendiculaires à la foliation et localisés entre deux veines subparallèles à la foliation ont été observés. Ils sont interprétés comme des chemins de circulation de fluides intra-grain (Auzende et al., 2015) à l'échelle nanométrique et comme des anciens chemins de circulation de fluide intra-grain ou aux limites de grains à l'échelle micrométrique.

### **III.1.d. Perméabilité et circulation de fluides dans les zones de subduction**

Dans les zones de subduction, les contraintes cisailantes à l'interface entre la plaque plongeante et le manteau sus-jacent augmentent dans la couche d'antigorite située juste au-dessus de la plaque plongeante par rapport aux lithologies environnantes (Wada et al., 2008) et favorisent le développement de la foliation de cette couche d'antigorite (Figure 1.28). Les plans basaux des cristaux et les micro-fractures de l'antigorite ayant tendance à s'orienter selon le plan de foliation (Escartín et al., 1997; Van De Moortèle et al., 2010; Kawano et al., 2011; Padrón-Navarta et al., 2012; Auzende et al., 2015), les cristaux d'antigorite ont tendance à s'orienter parallèlement au plan de subduction. Il a donc été proposé que la couche de serpentine localisée au-dessus de la plaque en subduction favorise une remontée des fluides aqueux parallèlement à l'interface de subduction (Kawano et al., 2011; Katayama et al., 2012; Auzende et al., 2015), avec une circulation plus minoritaire par des chemins de circulation perpendiculaire de la foliation (Auzende et al., 2015) (Figure 1.28). Actuellement, les chemins de circulation des fluides n'ont été déduits qu'indirectement à l'aide de mesures de perméabilité (à basse pression) et d'observations texturales sur des échantillons naturels ou expérimentaux.

Les vitesses de circulation des fluides ont été estimées dans la couche de serpentine située au-dessus de l'interface entre la plaque plongeante et le coin de manteau pour des épaisseurs de couche variables, plusieurs angles de subduction et des températures de 200°C à 500°C (Hilaret and Reynard, 2009). Le maintien de la couche de serpentine dépend de la cinétique de serpentinisation du coin de manteau et de la vitesse du fluide. Cette couche est stable pour des vitesses de circulation de  $10^{-6}$  à  $10^{-2}$  m/an et une épaisseur maximum de la couche de 3000m (Figure 1.29) (Hilaret and Reynard, 2009). Une couche entièrement serpentinisée ne peut être épaisse que de 2 km au

maximum, car au-delà de cette épaisseur, le flux de fluide aqueux ascendant excède le taux de production de serpentine (Hilaret and Reynard, 2009).

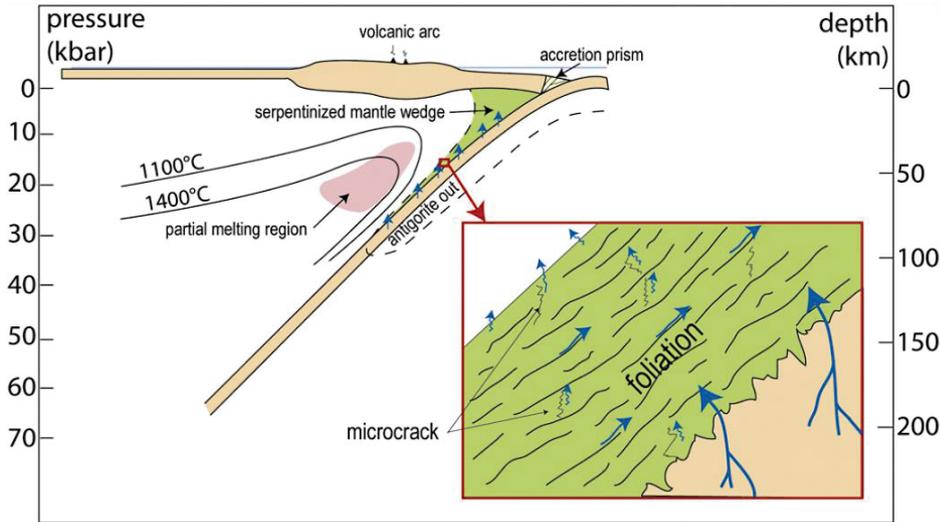


Figure 1.28 – Schéma conceptuel de la circulation des fluides aqueux le long de l’interface entre la plaque plongeante et le manteau sus-jacent (Auzende et al., 2015).

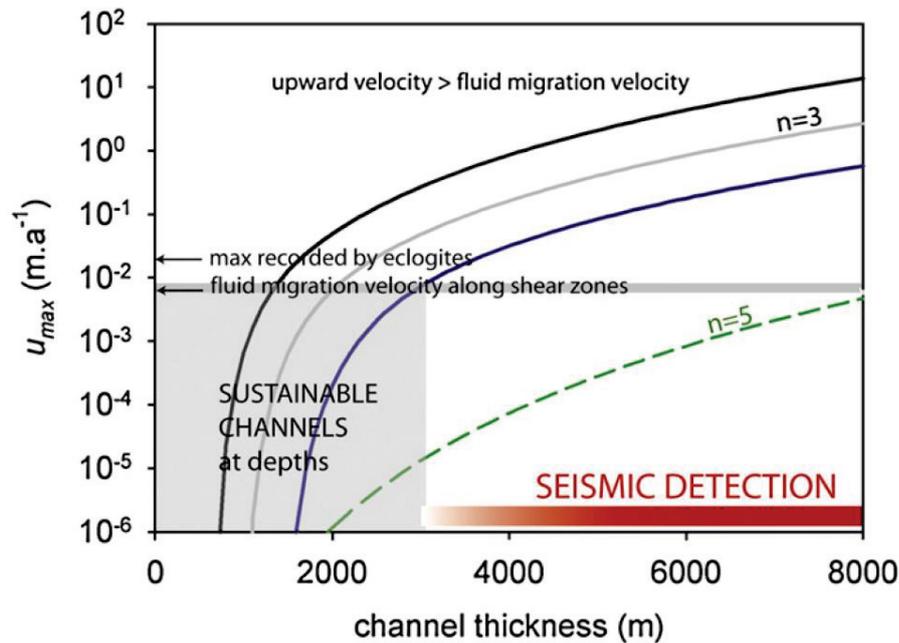


Figure 1.29 – Vitesses de circulation des fluides dans une couche de serpentine en fonction de l’épaisseur de la couche de serpentine, pour une couche de serpentine localisée au-dessus de l’interface entre la plaque plongeante et le coin de manteau (Hilaret and Reynard, 2009).

### III.2. Déformation de l’antigorite

La déformation d’un matériau peut se faire de manière élastique (réversible) ou plastique (irréversible) en fonction de la contrainte qui lui est appliquée (Figure 1.30). Un matériau soumis à une contrainte commence par se déformer de façon élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte qui lui est appliquée. Lorsque la contrainte n’est plus appliquée au matériau, il reprend

sa forme initiale. Par exemple lors du passage d'une onde sismique dans une roche, la roche se déforme de façon élastique. Passé un certain seuil de déformation, la déformation n'est plus réversible, si la contrainte est relâchée, le matériau conserve la déformation, c'est la déformation plastique. Si le matériau continue de se déformer à contrainte constante, il se déforme purement plastiquement.

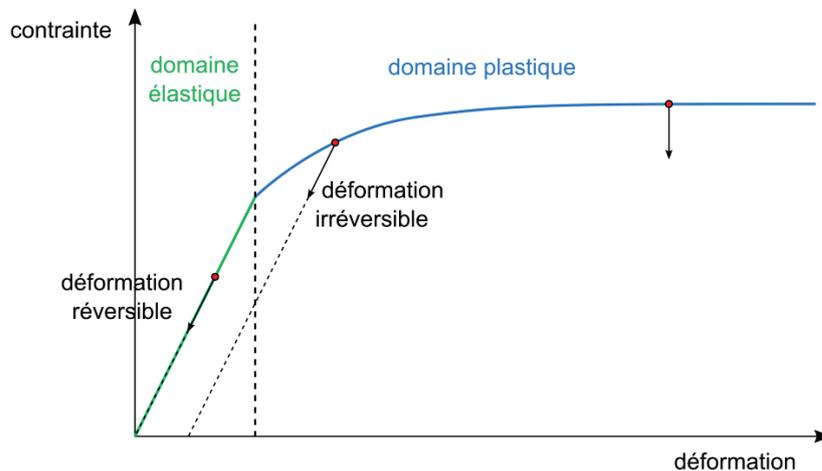


Figure 1.30 – Types de déformation d'un matériau en fonction de la contrainte qui lui est appliquée. Plusieurs comportements du matériau lorsqu'on relâche la contrainte sont indiquées par les cercles rouges.

### III.2.a. Élasticité et anisotropie sismique

L'élasticité de l'antigorite a été calculée par diffusion Brillouin sur des monocristaux (Bezacier et al., 2010). Le module d'élasticité est de  $68 \pm 8$  GPa, ce qui est comparable au module d'élasticité de la lizardite de 69 GPa (Hilairt et al., 2006b) et le module de cisaillement de  $38 \pm 10$  GPa. L'évolution des coefficients du module d'élasticité avec la pression montre que l'antigorite est plus compressible dans la direction perpendiculaire aux feuillets jusqu'à 7 GPa (Bezacier et al., 2013). Ce résultat est concordant avec l'augmentation de la longueur d'onde des polysomes d'antigorite lorsque la pression augmente (Capitani and Stixrude, 2012).

Cette anisotropie de l'élasticité des cristaux d'antigorite entraîne une anisotropie de vitesse de propagation des ondes sismiques en fonction de l'orientation cristallographique. L'anisotropie de vitesse de propagation est de 46% pour les ondes P et 66% pour les ondes S dans le cas d'un monocristal et 37% pour les ondes P et 50% pour les ondes S dans le cas d'un agrégat (Bezacier et al., 2010). Cette anisotropie sismique pourrait être utilisée afin de localiser les zones riches en antigorite au niveau des zones de subduction et notamment l'épaisseur de la couche de serpentine située au-dessus de la plaque en subduction.

### III.2.b. Plasticité et lois rhéologiques

La serpentinite est une roche qui se déforme facilement, même à basse température (Raleigh and Paterson, 1965). En général, la transition d'un comportement cassant à un comportement ductile coïncide avec les conditions de la transition de la zone sismique à la zone de glissement asismique des zones de subduction. Cependant pour l'antigorite les deux transitions ne semblent pas coïncider et la limite entre un comportement cassant et un comportement ductile est débattue (Proctor and Hirth, 2015). Pour des pressions de confinement inférieures à 0.3 GPa, l'antigorite a un comportement cassant dans son champ de stabilité (Proctor and Hirth, 2015). Au-delà de 0.3 GPa, la part de comportement plastique prend progressivement de l'importance par rapport au comportement cassant (Proctor and Hirth, 2015). Pour des pressions de confinement de 1-2 GPa, le coefficient de friction passe de 0.23 à 300°C à 0.07 à 500°C. La diminution du coefficient de friction de l'antigorite avec l'augmentation de la pression et l'augmentation de la température favorise la transition du domaine cassant au domaine plastique.

Au-delà de 0.5 GPa, de la déformation ductile a été observée à l'échelle macroscopique (Raleigh and Paterson, 1965; Escartín et al., 1997) et est concordante à la plasticité à l'échelle du grain (Hilaret et al., 2007). Ces expériences de plasticité montrent qu'à des pressions de confinement élevées (1.0-4.0 GPa), le comportement de l'antigorite face à la contrainte  $\sigma$  dépend de la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$ , avec une dépendance en loi de puissance (équation 1.11) ( $\dot{\epsilon}$  proportionnel à  $\sigma^3$ ) ou selon une loi exponentielle (équation 1.12) (Hilaret et al., 2007) (Figure 1.31).

Loi puissance 
$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp\left(-\frac{(E_a + PV^*)}{RT}\right) \quad 1.11$$

Loi exponentielle ou loi de Peierls 
$$\dot{\epsilon} = A_p \exp\left(-\left(\frac{E_p}{RT}\right)\left(1 - \frac{\sigma}{\tau}\right)^2\right) \quad 1.12$$

Où A et  $A_p$  sont des constantes dépendantes du matériau,  $E_a$  et  $E_p$  les énergies d'activation,  $V^*$  le volume d'activation, n l'exposant de la contrainte et  $\tau$  la contrainte de Peierls.

L'incertitude sur le type de loi à utiliser et l'extrapolation de cette loi sur plusieurs ordres de grandeur de vitesse de déformation et de temps, peut faire varier les résultats des lois rhéologiques de plusieurs ordres de grandeur (Figure 1.31).

L'antigorite a un comportement majoritairement ductile au-delà de 0.3 GPa, pour les températures correspondant à son champ de stabilité, néanmoins les observations quant au type de déformation sont contradictoires. Ces conditions correspondent aux conditions de certains événements sismiques (Hilaret et al., 2007; Escartín et al., 2008; Chernak and Hirth, 2010; Auzende et al., 2015), qui montrent que l'antigorite garde un comportement partiellement cassant dans ces

conditions, en particulier pour des vitesses de déformation élevées (Jung et al., 2004; Hilairet et al., 2007; Jung, 2011; Reynard, 2013). Lors d'expériences de déformation et de déshydratation de l'antigorite à haute pression, aucune émission acoustique n'a été détectée montrant l'absence de déformation cassante (Gasc et al., 2011), alors que localement de la déformation cassante due à des circulations de fluides a été observée (Auzende et al., 2015). Les résultats contradictoires de différentes expériences de déformation montrent la difficulté d'établir une transition bien définie entre comportement cassant et comportement ductile.

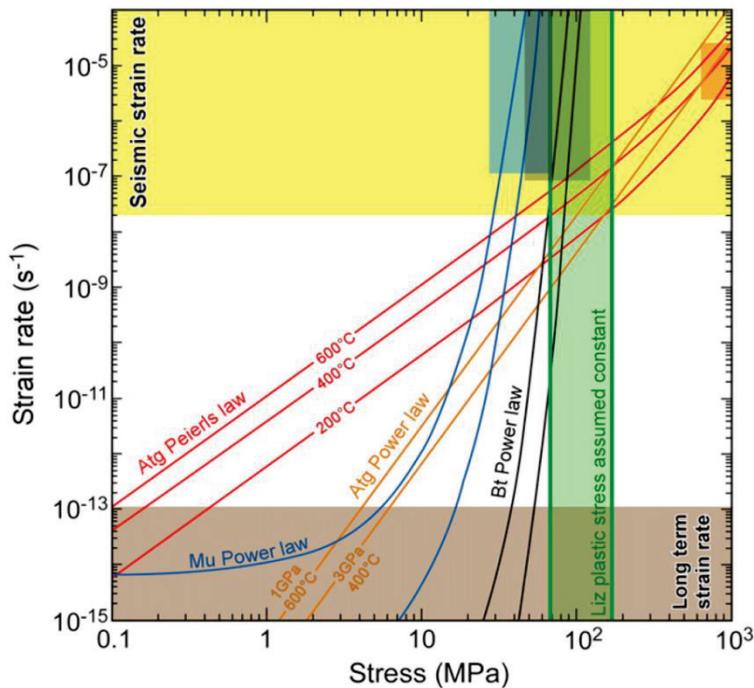


Figure 1.31 – Lois rhéologiques de l'antigorite comparées à celles d'autres phyllosilicates (la muscovite et la biotite) (Amiguet et al., 2012; Guillot et al., 2015).

### III.2.c. Indices de pression-solution de l'échelle pluri-métrique à l'échelle nanométrique

Lorsqu'un fluide aqueux traverse une roche, il a tendance à s'équilibrer avec cette roche. La constante d'équilibre chimique entre l'eau et une roche définit la quantité d'espèces ioniques dissoutes dans l'eau lorsque la réaction est à l'équilibre. La constante d'équilibre dépend de la température et de la force ionique des ions en solution, qui elle-même dépend de la charge et de la concentration des ions en solution. Lorsqu'un fluide aqueux traverse une roche et que sa concentration en ions est inférieure à l'équilibre de la réaction entre l'eau et la roche, le fluide est sous-saturé et a tendance à dissoudre la roche aux interfaces fluide-roche. Par contre si le fluide aqueux a une concentration en ions supérieure à l'équilibre de la réaction entre l'eau et la roche qu'il traverse, le fluide est sursaturé et a tendance à précipiter les espèces chimiques stables dans le domaine de température et pression de la réaction.

Ces phénomènes de dissolution et précipitation peuvent être influencés localement par la pression exercée sur les grains de roche. Les faces du grain qui subissent une pression plus forte ont tendance à se dissoudre alors que les précipitations ont tendance à se faire sur les faces du grain sur lesquelles la pression est plus faible (Figure 1.32). C'est le phénomène de pression-solution. Il suffit d'un très faible rapport eau/roche pour que le phénomène ait lieu. Ce phénomène de pression-solution peut être modélisé par la loi de fluage établie par Coble (Coble, 1963; McClay, 1977; Poirier, 1985), dans laquelle  $\dot{\epsilon}$  est la vitesse de déformation,  $D_{gb}$  est la diffusion aux joints de grain,  $\delta$  est l'épaisseur du joint de grain,  $\sigma$  est la contrainte normale (équation 1.13) (dans le cas d'une contrainte cisailante,  $\sigma$  est remplacé par  $3\sigma$  (équation 1.14)),  $\Omega$  est le volume atomique,  $d$  est la longueur du joint de grain,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température.

Contrainte normale  $\sigma$  :

$$\dot{\epsilon} = \frac{148 D_{gb} \delta \sigma \Omega}{\pi d^3 k T} \quad 1.13$$

Contrainte cisailante  $3\sigma$  :

$$\dot{\epsilon} = \frac{141 D_{gb} \delta \sigma \Omega}{d^3 k T} \quad 1.14$$

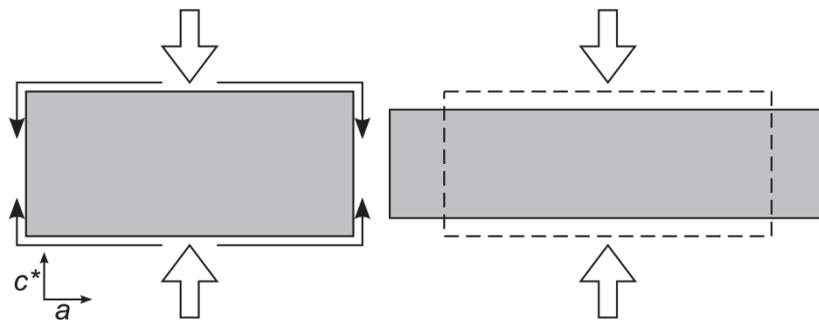


Figure 1.32 – Illustration du processus de pression-solution. Les flèches représentent la direction de contrainte principale.

Dans le cas d'un agrégat d'antigorite, le plan basal a tendance à s'orienter perpendiculairement à la contrainte principale. Les fluides aqueux ont donc tendance à dissoudre les grains perpendiculairement au plan basal des cristaux et à précipiter aux extrémités des grains, dans la direction du plan basal (Figure 1.32). De ce fait, les lattes d'antigorite soumises au phénomène de pression-solution ont tendance à s'amincir et à s'allonger (Figure 1.32).

Dans des échantillons d'antigorite du Mont Viso, des veines d'antigorite qui recoupent une matrice d'antigorite ont été observées. Ces veines montrent que de l'antigorite a été dissoute dans des conditions de pression et température où l'antigorite est stable et a ensuite précipité dans une autre zone, toujours dans le domaine de stabilité de l'antigorite. Ces indices de dissolution et de précipitation de l'antigorite dans son domaine de stabilité montrent que l'antigorite a subi de la pression-solution à l'échelle pluri-métrique (Figure 1.33). À l'échelle submillimétrique, des joints de

grains crénelés entre les cristaux d'antigorite ont été observés dans des échantillons d'antigorite du massif d'Erro Tobbio (Figure 1.33). Des structures similaires ont été observées dans les échantillons de la région de Zermatt-Saas (Wassmann et al., 2011). Ces joints de grain crénelés sont considérés comme résultant de pression-dissolution (Gratier et al., 2013). À l'échelle micrométrique, des alignements de porosité dont la direction globale est perpendiculaire à la foliation (Figure 1.27) ont été interprétés comme des anciens chemins de fluides partiellement refermés par précipitation d'antigorite dissout dans la matrice. Cette hypothèse avait été formulée auparavant d'après l'observation de sutures inter-grain nanométriques observées au MET (Figure 1.33) (Auzende et al., 2015).

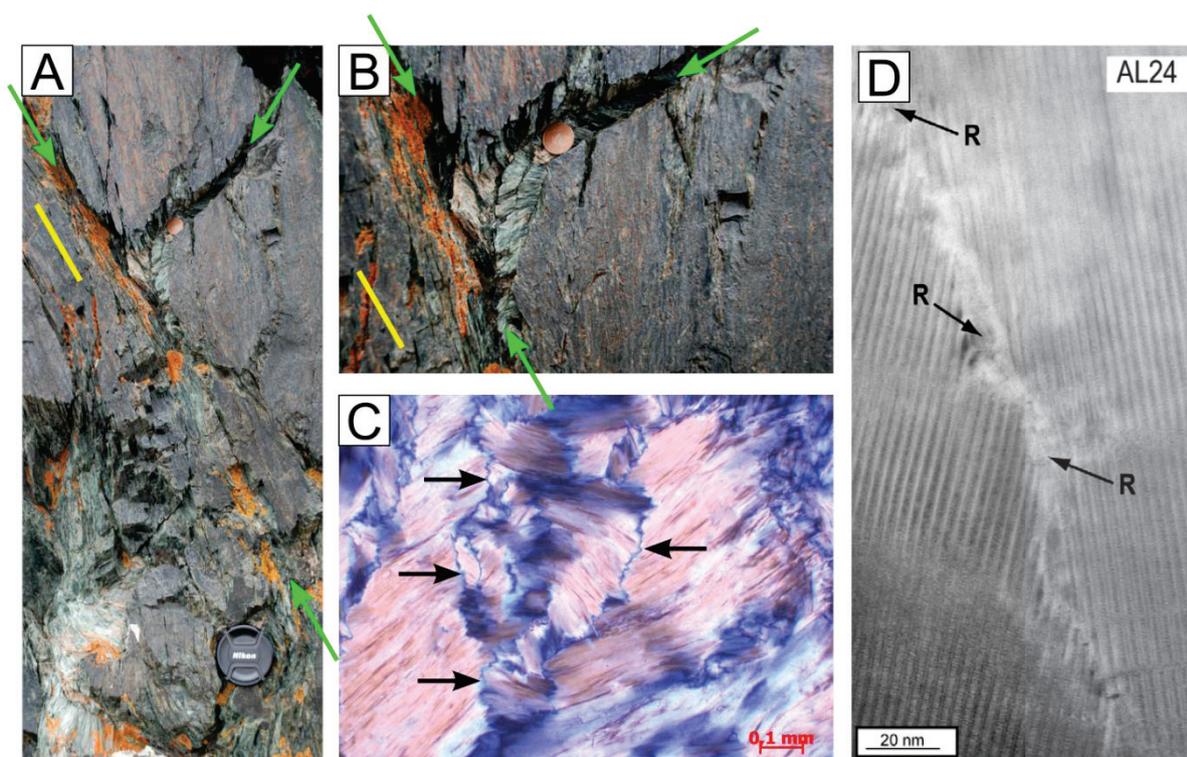


Figure 1.33 – Indices de pression-solution dans des antigorites de paléo-zones de subduction. A) Veine d'antigorite (flèches vertes) subparallèle à la foliation (ligne jaune) de la matrice d'antigorite sur un affleurement du massif du Mont Viso, en haut de l'image, veine plus fine perpendiculaire à la foliation. B) Zoom de l'image A sur la veine d'antigorite perpendiculaire à la foliation. (photos : Bruno Reynard) C) Image d'antigorite de l'échantillon ET5 du massif d'Erro Tobbio au microscope optique en lumière transmise polarisée et analysée, les joints de grains crénelés (flèches noires) sont des marqueurs de pression-solution. D) Image MET d'une micro-fracture scellée par pression-solution, R = recrystallisations (Auzende et al., 2015).

### III.2.d. Déformation de l'antigorite dans les conditions des zones de subduction

Dans les conditions de température et de pression des zones de subduction, l'antigorite est un minéral très déformable par rapport aux autres constituants de la croûte ou du manteau. Cela s'explique notamment par les faibles valeurs de coefficient de friction de l'antigorite ( $\mu = 0.1-0.35$  entre  $400^{\circ}\text{C}$  et  $550^{\circ}\text{C}$ ) et sa faible viscosité ( $10^{17}-10^{20}$  Pa.s) par rapport au manteau supérieur ( $>10^{22}$  Pa.s) (Hilaret et al., 2007; Chernak and Hirth, 2010). La formation de talc dans certaines zones de subduction par déshydratation de la serpentine diminue encore le coefficient de friction le long de l'interface entre la plaque plongeante et le coin de manteau. La foliation des échantillons d'antigorite issus de paléo-zones de subduction, les indices de pression-solution observés dans ces échantillons et la zone aismique le long de l'interface entre la plaque plongeante et le coin de manteau montrent que la déformation des antigorites en contexte de zone de subduction se fait principalement de façon ductile (ref). Le fluage par pression-solution en serait le mode de déformation dominant (Wassmann and Stöckhert, 2013). Il est donc important de caractériser ce processus de pression-solution dans les antigorites afin de mieux comprendre la dynamique des zones de subduction.

Certaines expériences de déformation montrent que de la déformation cassante peut aussi avoir lieu dans l'antigorite dans les conditions des zones de subduction (Jung et al., 2004; Hilaret et al., 2007; Jung, 2011; Reynard, 2013; Auzende et al., 2015). Les vitesses de déformation utilisées expérimentalement ( $10^{-4}-10^{-6}$  s $^{-1}$ ) (Hilaret et al., 2007; Chernak and Hirth, 2010) sont beaucoup plus élevées que les vitesses de déformation à long terme représentatives de la tectonique ( $10^{-13}-10^{-15}$  s $^{-1}$ ) (Guillot et al., 2015). Cette différence de vitesses de déformation favorise peut-être une déformation à caractère davantage cassant dans les expériences de déformation en laboratoire par rapport à un comportement peut-être plus ductile de l'antigorite pour les vitesses de déformation des zones de subduction. Néanmoins cette déformation cassante est bien présente, au moins localement, dans les zones de subduction comme en atteste l'occurrence de trémors (Chapitre 1, partie I.3.e).

Afin d'évaluer le rôle de l'antigorite dans la dynamique des zones de subduction, son comportement rhéologique a été estimé pour les gammes de pression et température des zones de subduction (Figure 1.34) et une loi de fluage a été établie (équation 1.15) (Amiguet et al., 2014).

$$\dot{\epsilon} = 10^{-9.4} \times \sigma^2 \exp\left(\frac{-27 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \left(1 - \frac{\sigma}{2.7 \text{ GPa}}\right) \quad \mathbf{1.15}$$

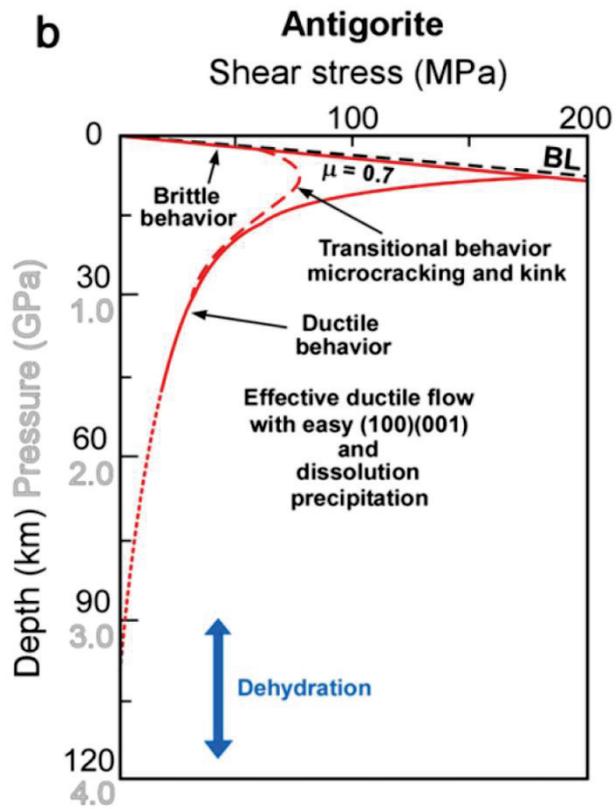


Figure 1.34 – Comportement rhéologique de l'antigorite en fonction de l'évolution de la contrainte et de la pression (Amiguet et al., 2014; Guillot et al., 2015).

## IV. PROBLÉMATIQUE ET PLAN DE LA THÈSE

Les serpentinites à antigorite ont un rôle majeur dans la dynamique des zones de subduction, certaines de leurs propriétés telles que leur perméabilité, leur rhéologie et le rôle de la pression-solution commencent à être étudiées afin de mieux comprendre cette dynamique. Les conditions de température et de pression extrêmes des zones de subduction ainsi que les différences d'échelles de temps et d'espace entre le laboratoire et la zone de subduction rendent difficile la reproduction des conditions des zones de subduction en laboratoire et de nombreuses incertitudes demeurent. La compréhension et la quantification de la dynamique des zones de subduction et plus particulièrement la quantification de la perméabilité et de la déformation à l'interface entre la plaque en subduction et le coin de manteau nécessite de comprendre les interactions qui existent entre l'antigorite et les fluides aqueux qui circulent dans cette zone. Cette thèse s'est attachée à apporter de nouvelles contraintes sur ces points particuliers, et à préciser la compréhension de ces phénomènes.

Afin d'imager les zones de circulation de fluides aqueux, de l'eau deutérée pure a été utilisée dans des expériences soumises aux conditions de température et de pression des zones de subduction. Le chapitre 2 de cette thèse explique les méthodes expérimentales, d'acquisition et de traitement de données qui ont permis d'investiguer ces interactions D<sub>2</sub>O-antigorite.

Les interactions fluides-roches ont lieu lors de la diffusion du fluide dans la roche à l'état solide, lors de la diffusion aux joints de grains et lors de dissolution de la roche ou de précipitations minérales dans le fluide. Afin de discriminer les deux types de diffusion, la loi d'inter-diffusion D/H dans l'antigorite a été établie dans un premier temps et fait l'objet du chapitre 3. Ce chapitre se présente principalement sous forme d'article scientifique.

Le chapitre 4 est plus exploratoire et s'intéresse aux autres types d'interactions fluides aqueux-roche. Jusqu'à présent, les chemins de circulation de fluides étaient déduits de la perméabilité de la roche mesurée à basse pression (< 50 MPa), qui révèle une forte anisotropie, et des textures de la roche à l'échelle métrique à nanométrique. Nous proposons de coupler des analyses D/H des échantillons, qui indiquent les chemins de circulation de fluides, et une étude microscopique des mêmes zones afin d'identifier les textures effectivement actives pour la circulation des fluides à haute pression et haute température et de quantifier la porosité nécessaire à la circulation des fluides aqueux. Des pistes sont ensuite proposées pour quantifier la perméabilité et la pression-solution dans des expériences dans lesquelles la contrainte et la déformation sont connues.





## Méthodes expérimentales

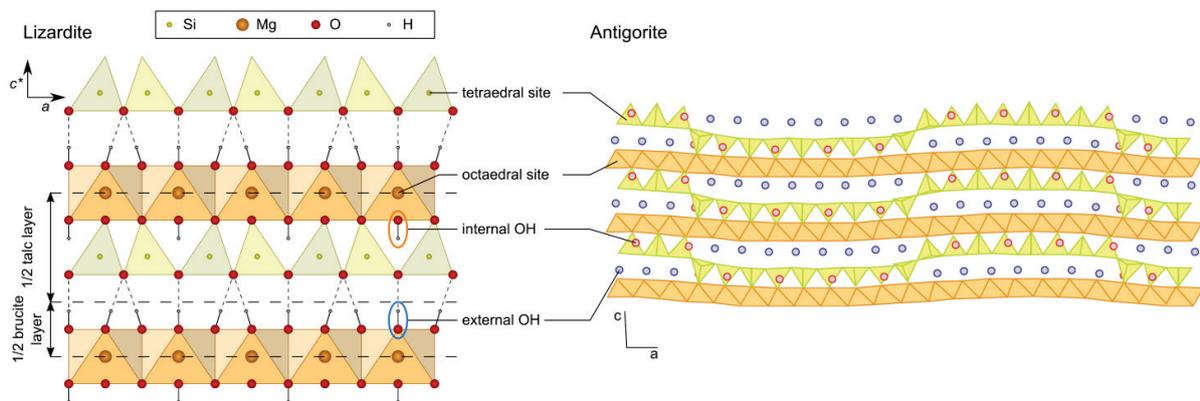
---

<b>I. Le matériel de départ : échantillons d'antigorite</b>	<b>62</b>
<b>II. Expériences à haute pression</b>	<b>64</b>
II.1. Conditions expérimentales : P-T-t-X	64
II.2. Expériences en presse Belt	65
II.3. Cellule à enclumes de diamant	74
<b>III. Mesures isotopiques</b>	<b>78</b>
III.1. Spectroscopie Raman	79
III.2. Cartographie isotopique	82
III.3. Des profils de diffusion aux coefficients de diffusion	86
<b>IV. Microscopie électronique à balayage et analyse chimique</b>	<b>95</b>
IV.1. Caractéristiques et détecteurs du MEB	96
IV.2. Résolution spatiale du MEB	98
IV.3. Détermination de la porosité locale	100
<b>V. De l'échantillon macroscopique aux propriétés de l'antigorite</b>	<b>102</b>
V.1. Résumé schématique de la méthode	102
V.2. Une question de temps	102
<b>VI. Annexes</b>	<b>105</b>
VI.1. Courbe de calibration de la température pour la presse Belt	105
VI.2. Courbe d'étalonnage de la pression à température ambiante pour la presse Belt	106

---

## I. LE MATÉRIEL DE DÉPART : ÉCHANTILLONS D'ANTIGORITE

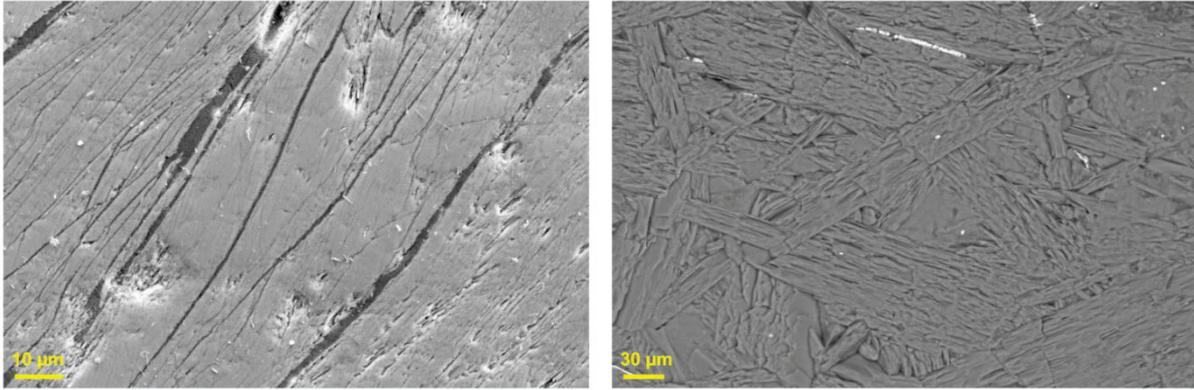
La variété stable de serpentine aux conditions de température et de pression des zones de subduction est l'antigorite (Figure 2.1 ; Chapitre 1, partie II). Pour nos expériences, nous avons choisi des échantillons d'antigorite naturelle provenant de contextes de subduction : Cu12 et BCS16A. Cu12 provient du Massif d'Escambray (Cuba centrale) (Auzende et al., 2002) et BCS16A du massif de Viçaino en Basse Californie (Mexique). Leurs formules chimiques, si on considère une modulation  $m = 14$ , sont respectivement  $(Mg_{2.54}Fe_{0.16}Cr_{0.01}Al_{0.09})_{\Sigma=2.80}(Al_{0.1}Si_{1.9})_{\Sigma=2}O_5(OH)_{3.57}$  (Reynard et al., 2011) et  $(Mg_{2.52}Fe_{0.24}Al_{0.01})_{\Sigma=2.77}(Al_{0.06}Si_{1.94})_{\Sigma=2}O_5(OH)_{3.57}$  (cette étude).



**Figure 2.1 – Structure des serpentines – à gauche : structure de la lizardite (structure la plus simple des serpentines), à droite structure ondulée de l'antigorite  $m = 17$  (modifié de Capitani and Mellini, 2004).**

Comme pour les autres phyllosilicates, les grains d'antigorite se présentent sous forme de plaquettes, dont la dimension la plus petite est l'axe  $c^*$ . Cela s'explique par sa structure minérale en feuillets (Figure 2.1 & Figure 2.2). Les deux échantillons se différencient par la taille de grain et l'organisation des grains. Les grains de l'échantillon Cu12 sont plus grands que les grains de l'échantillon BCS16A et les grains de l'échantillon BCS16A ont une orientation préférentielle plus marquée que les grains de l'échantillon Cu12 (Figure 2.2).

Ces échantillons ont été choisis pour leur pureté en antigorite. Ils ne contiennent ni lizardite, ni chrysotile, ni olivine au départ, ce qui montre qu'ils se sont équilibrés dans le champ de stabilité de l'antigorite, qui correspond aux conditions de température et de pression des zones de subduction (Chapitre 1, partie II.2). Les textures non pseudo-morphes des échantillons et la déformation des échantillons étayent l'hypothèse de leur formation au niveau de la zone de subduction.



**Figure 2.2 – Images MEB des échantillons de départ. À gauche (image en électrons secondaires), l'échantillon BCS16A, les veines (gris foncé) se développent aux joints de grains et montrent une orientation préférentielle des grains dans cet échantillon. À droite (image en électrons rétrodiffusés), l'échantillon Cu12, les grandes lattes d'antigorite sont bien visibles, elles ont cristallisé en s'imbriquant les unes dans les autres et sont beaucoup plus grandes que les grains de l'échantillon BCS16A.**

Des veines ont également été observées dans les deux échantillons, elles attestent de la circulation de fluides et apportent des phases mineures qui se concentrent dans ces veines ou aux joints de grains. Des carbonates, de la chlorite, de la magnétite et du talc ont été identifiés.

BSC16A a été utilisé pour la majorité des expériences, car la quantité d'échantillon de départ était plus importante. Cu12 est un échantillon mieux cristallisé, constitué de cristaux plus grands imbriqués les uns dans les autres (texture « interlocked ») et qui a tendance à moins se déformer, il a donc été utilisé dans les expériences en presse Belt à basse température dans lesquelles le but était de réduire la déformation de l'échantillon. Les monocristaux de Cu12 étant plus grands et plus faciles à manipuler, cet échantillon a également été utilisé pour les expériences en cellule à enclumes de diamants.

## II. EXPÉRIENCES À HAUTE PRESSION

Le but de cette étude est de mieux comprendre les interactions eau-roche dans les contextes de zone de subduction. La partie de l'interface de subduction, où les quantités de fluides qui circulent sont les plus importantes, se trouve au niveau du coin de manteau entre 30 et 100 km de profondeur, correspondant à des pressions entre 1 GPa et 3 GPa (Figure 1.1 & Figure 1.2). L'antigorite, l'espèce de haute pression et haute température de la serpentine, étant l'une des phases les plus abondantes et les plus riches en eau dans ces conditions (Van Keken et al., 2011) (Figure 1.7), ce sont les interactions eau-antigorite qui ont été étudiées. Afin de comprendre les paramètres qui influent sur ces interactions, plusieurs conditions de pression (P), température (T) et durée (t) d'expérience ont été testées sur deux échantillons (X) d'antigorite (conditions P-T-t-X). Deux techniques de haute pression ont été mises en œuvre pour ces expériences : la presse Belt et la cellule à enclumes de diamants. Le principe de ces deux techniques est le même : comprimer l'échantillon entre deux enclumes, en carbure de tungstène pour la presse Belt ou en diamant pour la cellule à enclumes de diamant, tout en évitant l'extrusion de l'échantillon et avec une pression la plus isotrope possible.

### II.1. Conditions expérimentales : P-T-t-X

Les zones hydratées des zones de subduction, et notamment le coin de manteau, sont situées entre 30 et 100 km de profondeur, ce qui correspond à des pressions entre 1 et 3 GPa. Les pressions utilisées de 1.5 à 3 GPa représentent donc les conditions extrêmes du coin de manteau. Les conditions de température utilisées lors des expériences dépendent d'une part de la limite de stabilité de l'antigorite pour les hautes températures (~600°C), d'autre part des vitesses d'interdiffusion D/H et de la largeur des profils de diffusion pour les basses températures. La gamme de températures utilisées est donc comprise entre 315°C et 540°C. Les durées variables des expériences (12h à 45h) permettent de jouer sur les distances de diffusion. Deux échantillons (BCS16A et Cu12) de composition chimique légèrement différente ont été utilisés pour mener ces expériences. Les conditions de température et de pression utilisées, ainsi que les durées d'expérience et l'échantillon d'antigorite utilisé sont répertoriées dans le Tableau 2.1.

P\T	540°C	450°C	400°C	350°C	335°C	315°C
1.5 GPa	14h : Belt <b>11 / 21*</b>	14h : Belt <b>17</b>				14h : Belt <b>9 / 24*</b> 45h : Belt <b>10 / 15</b>
2.5 GPa			20h : <b>CED01</b> 45h : <b>CED02</b>	240h : <b>CED03 /</b> <b>CED04</b>		
3.0 GPa	12h : Belt <b>5*</b> 14h : Belt <b>7/13/18/19</b> 38h : Belt <b>1* &amp; 6*</b>	14h : Belt <b>16 /</b> Belt <b>20*</b>			45h : Belt <b>14</b>	12h : Belt <b>3* &amp; 4*</b> 38h : Belt <b>2*</b> 45h : Belt <b>8 / 12</b>

**Tableau 2.1 – Conditions de température et de pression, durées des expériences et composition chimique des échantillons.** Vert clair : ajout de  $\text{NiCl}_2$  à la poudre d'antigorite, vert foncé : ajout de népouite ( $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) à la poudre d'antigorite, violet : ajout de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  à la poudre d'antigorite, orange : ajout de  $\text{NiCl}_2$  et de talc à la poudre d'antigorite, vert moyen : capsule remplie pour moitié d'antigorite et pour moitié de chlorite, étoile rouge : carotte d'antigorite placée au centre de l'échantillon. Pour la majorité des expériences, l'échantillon BCS16A a été utilisé comme échantillon de départ, pour les expériences en cellules à enclume de diamant et quelques expériences en presse Belt, Cu12 a été utilisé comme échantillon de départ (échantillons soulignés).

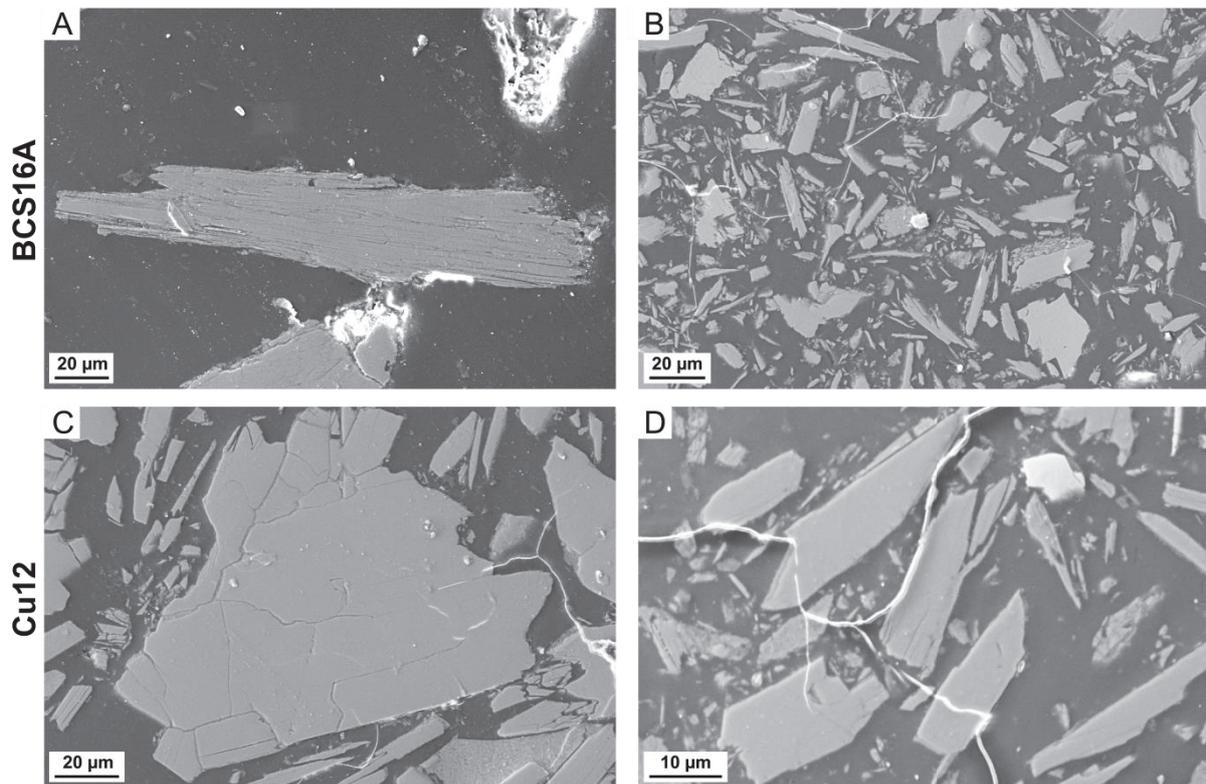
## II.2. Expériences en presse Belt

### II.2.a. Préparation des poudres et des carottes

Pour réaliser les expériences en presse Belt (Hall, 1960), les échantillons d'antigorite Belt16A et Cu12 ont été réduits en poudre et tamisés d'une part entre 125 et 100  $\mu\text{m}$  afin de récupérer une fraction de « gros grains » et d'autre part avec un tamis de 50  $\mu\text{m}$  afin d'obtenir une fraction de « petits grains ». Il s'est avéré, suite à des observations au microscope électronique à balayage, que les tailles de grains étaient différentes de celles attendues, soit 50 à 150  $\mu\text{m}$  de long pour la fraction de gros grains et inférieures à 20  $\mu\text{m}$  de long pour la fraction de petits grains (Figure 2.3).

Afin d'imager les zones de croissances minérales, des traceurs de nickel ont été utilisés, l'antigorite pouvant avoir dans le site octaédrique du nickel en substitution au magnésium ou au fer (Figure 2.1). Trois traceurs ont été testés :  $\text{NiCl}_2$  et  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  afin d'observer une éventuelle différence dans la croissance cristalline en fonction du pH, et la népouite, qui est une serpentinite nickélique ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ).  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  étant insoluble dans l'eau, il est principalement resté sous forme de grains dans les échantillons Belt12 et Belt13. La népouite n'était pas disponible en quantité suffisante pour être utilisée dans beaucoup d'expériences, le  $\text{NiCl}_2$  a alors été préféré comme traceur de nickel dans

la majorité des expériences. Le talc a été utilisé en plus du chlorure de nickel dans Belt19 afin de garder les mêmes proportions de cations dans l'expérience que dans l'antigorite seule. Belt18 est composé d'antigorite BCS16A dans sa moitié basse et de chlorite dans sa moitié haute, la chlorite ayant été broyée puis tamisée entre 100 et 125  $\mu\text{m}$  pour comparer nos résultats avec des études précédemment menées sur la chlorite. Les compositions des poudres sont répertoriées dans le Tableau 2.2.



**Figure 2.3 – Images en électrons secondaires des poudres grossières (A & C) et fines (B & D) des échantillons BCS16A (A & B) et Cu12 (C & D).**

Les échantillons BCS16A et Cu12 ont également été carottés. Pour cela la roche a été coupée à la scie circulaire diamantée afin d'obtenir une surface plane, propre à être collée sur une lame de verre. Puis l'échantillon est redécoupé pour obtenir une lame de roche épaisse de 2.2 mm, qui est ensuite carottée à l'aide de trépan de diamètre interne de 1.9 mm. Certaines carottes ont par la suite été repolies pour diminuer leur hauteur jusqu'à 1.6 mm (Belt2 et Belt3). Dans BCS16A il a été possible de faire des carottes entières, alors que dans Cu12, les carottes avaient tendance à se casser pendant le carottage, le long de la foliation. Dans les échantillons avec carottes dont l'échantillon de départ est Cu12, la « carotte » est en réalité composée de plusieurs petits morceaux de roche.

Minéral	Échantillon	Diamètre des grains	Autres
Antigorite	BCS16A	50 $\mu\text{m}$ < $\emptyset$ < 150 $\mu\text{m}$	5.0 % massique $\text{NiCl}_2$
Antigorite	BCS16A	$\emptyset$ < 20 $\mu\text{m}$	5.3 % massique $\text{NiCl}_2$
Antigorite	BCS16A	50 $\mu\text{m}$ < $\emptyset$ < 150 $\mu\text{m}$	5.0 % massique $\text{Ni(OH)}_2$
Antigorite	BCS16A	$\emptyset$ < 20 $\mu\text{m}$	5.5 % massique $\text{Ni(OH)}_2$
<b>Chlorite</b>	SZ24	50 $\mu\text{m}$ < $\emptyset$ < 150 $\mu\text{m}$	5.0 % massique $\text{NiCl}_2$
Antigorite	BCS16A	50 $\mu\text{m}$ < $\emptyset$ < 150 $\mu\text{m}$	4.3 % massique $\text{NiCl}_2$ + 7.6 % massique talc
Antigorite	Cu12	50 $\mu\text{m}$ < $\emptyset$ < 150 $\mu\text{m}$	
Antigorite	Cu12	$\emptyset$ < 20 $\mu\text{m}$	

**Tableau 2.2 – Récapitulatif des compositions des poudres utilisées pour les expériences en presse Belt. Pour le code couleur, voir légende du Tableau 2.1.**

### II.2.b. Imperméabilité des capsules d'or à l'hydrogène

Des capsules en or ont été utilisées pour leur inertie par rapport aux échantillons choisis et pour isoler l'échantillon du milieu extérieur. La forme des capsules a été étudiée pour que les capsules soient étanches à leur fermeture et se scellent à froid lors de la mise en pression dans la presse Belt. D'après des résultats concernant la perméabilité de l'or et l'oxydation des échantillons, extrapolés à nos gammes de température, les capsules en or sont imperméables à la diffusion de l'eau et de l'hydrogène moléculaire (Chou, 1986; Scaillet et al., 1992). La quantité d'eau reste donc constante dans la capsule au cours des expériences menées en presse Belt. Néanmoins, certaines capsules préparées quelques jours avant l'expérience ont perdu de la masse entre le moment de la préparation et le moment où elles ont été mises dans la presse. Avant d'être scellées à froid dans la presse, les capsules ne sont donc pas totalement imperméables. Pour limiter les pertes en eau avant la mise sous presse, les capsules sont préparées juste avant l'expérience ou placées au congélateur entourée de film plastique imperméable.

Des expériences de perméabilité ont été menées sur plusieurs matériaux avec un dispositif à deux gélules imbriquées, la gélule interne servant de membrane dont la perméabilité de l'hydrogène a été mesurée en fonction de la température (Chou, 1986). La partie grisée (Figure 2.4) indique les conditions pour lesquelles la perméabilité n'est pas suffisante pour qu'un matériau puisse être utilisé comme membrane perméable à l'hydrogène. Dans ces conditions ces matériaux sont donc imperméables à l'hydrogène. Dans nos expériences la température maximale est de 540°C, et la perméabilité correspondante pour l'or est de  $10^{-13}$  g/cm.s.bar<sup>0.5</sup>, bien en dessous de la limite de perméabilité, légèrement supérieure à  $10^{-12}$  g/cm.s.bar<sup>0.5</sup> (Figure 2.4). Pour les conditions expérimentales choisies lors de nos expériences (T < 540°C), les gélules en or sont imperméables à

l'eau et à l'hydrogène moléculaire, permettant de garder l'eau dans la gélule pendant toute l'expérience.

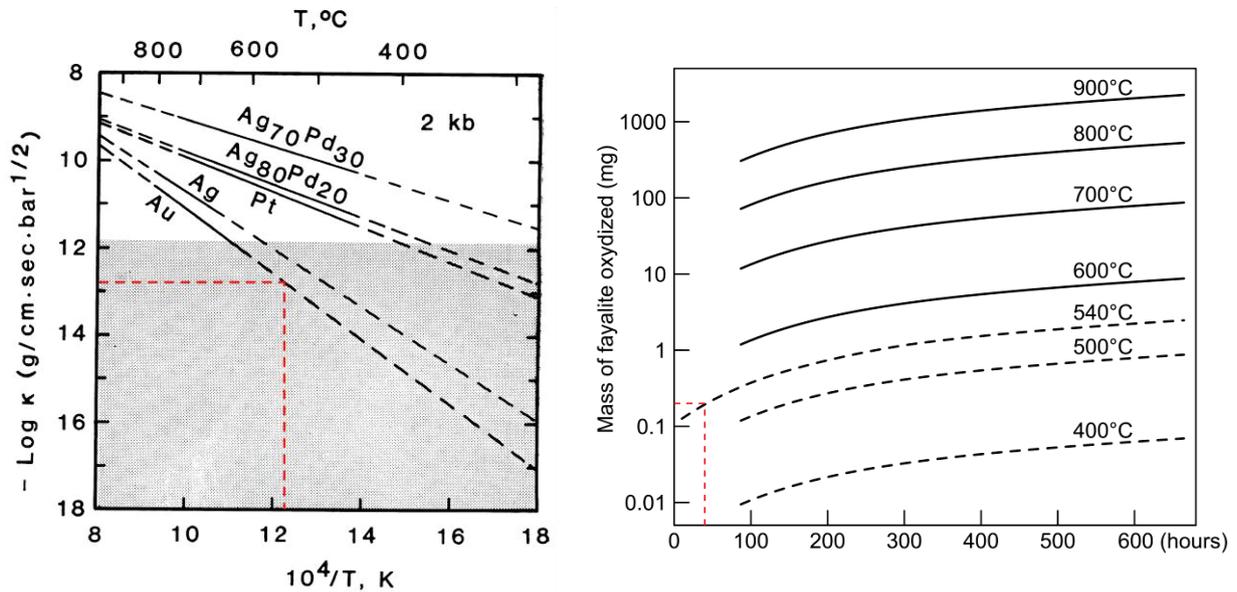


Figure 2.4 – Évaluation de la perméabilité des capsules d'or utilisées pour les expériences en presse Belt. À gauche : évolution de la perméabilité de plusieurs matériaux (modifié d'après Chou, 1986). La zone grise indique les conditions expérimentales pour lesquelles les matériaux sont imperméables à l'hydrogène et utilisables comme contenants pour des expériences nécessitant la conservation de la masse d'hydrogène. Les pointillés rouges indiquent la température la plus élevée utilisée pour les expériences (540°C). À droite : buffer fayalite-magnétite-quartz permettant de connaître l'oxydation du matériel expérimental en fonction de la température et de la durée de l'expérience. Une faible oxydation du matériel expérimental signifie qu'il y a de faibles pertes d'hydrogène, sous forme  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}_2$ , durant l'expérience. Les courbes noires ont été obtenues expérimentalement (d'après Scaillet et al., 1992), les courbes pointillées sont des estimations. Les pointillés rouges indiquent la température et la durée les plus élevées utilisées pour les expériences (540°C et 38 heures). Les expériences ont été menées sur des volumes d'échantillon dix fois supérieurs aux volumes des échantillons des expériences en presse Belt. Les masses d'échantillons des expériences en presse Belt affectées par l'oxydation devraient être environ dix fois inférieures aux mesures expérimentales (Scaillet et al., 1992) dans les mêmes conditions, l'échelle verticale du graphe a donc été révisée en conséquence.

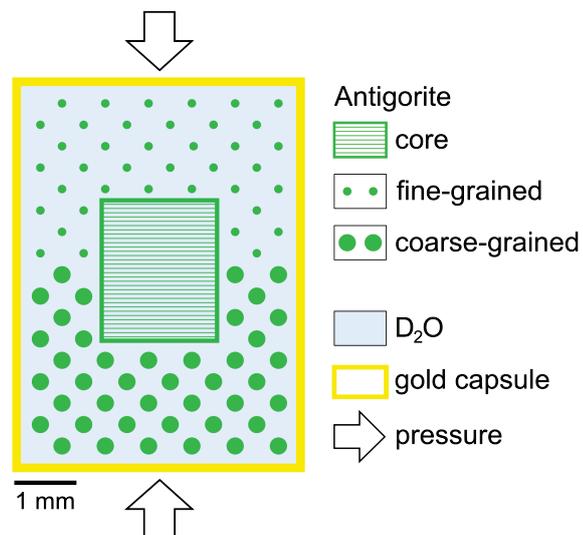
Une autre façon de vérifier la conservation de l'eau ou de l'hydrogène dans les capsules d'or est d'étudier l'oxydation du matériel expérimental après expérience. Les durées de vie du buffer fayalite-magnétite-quartz, sensibles à l'oxydation, ont été déterminées à 750°C (Scaillet et al., 1992). Ces durées extrapolées pour des températures de 300°C à 550°C suggèrent une très faible oxydation du matériel expérimental et donc des pertes d' $\text{H}_2\text{O}$  ou de  $\text{H}_2$  négligeables. En effet, les grains de magnétites présents dans les protolites de nos expériences n'ont pas été oxydés au cours des expériences. La perte d'hydrogène lors des expériences en presse Belt pour des conditions de température de 315°C à 540°C est donc minime.

### II.2.c. Charges expérimentales

Les expériences en presse Belt ont pour but de quantifier les échanges antigorite-eau. Pour cela deux protolites ont été utilisés : BSC16A et Cu12 et plusieurs configurations ont été utilisées pour remplir les capsules (Tableau 2.3) :

1. La capsule est remplie dans sa moitié basse par de la poudre d'antigorite à grosse granulométrie (50 à 150  $\mu\text{m}$ ), une carotte est placée au milieu de la capsule et le reste de la capsule est remplie par de la poudre à petits grains (< 20  $\mu\text{m}$ ) (Figure 2.5).
2. La capsule est remplie à moitié de poudre d'antigorite à grosse granulométrie (50 à 150  $\mu\text{m}$ ), puis jusqu'aux trois quarts par de la poudre à grains fins (< 20  $\mu\text{m}$ ). Cette poudre est comprimée à 7 kN, puis un trou est percé au centre de la poudre et une carotte d'antigorite y est placée. Le reste du volume de la capsule est rempli par de la poudre à petits grains et à nouveau comprimé à 5 kN (Figure 2.5).
3. La capsule est remplie de poudre à grosse granulométrie et comprimée à 7 kN.
4. La capsule est remplie pour moitié de poudre à grosse granulométrie comprimée à 7 kN et pour moitié de poudre à grains fins comprimée à 5 kN.

Figure 2.5 – Remplissage de la capsule en or pour expérience en presse Belt, configurations (1) et (2). Pour la configuration (3) il n'y a pas de carotte, et pour la configuration (4) il n'y a que de la poudre à grosse granulométrie.



Dans les configurations (1) et (2), la poudre placée tout autour de la carotte a pour but d'accommoder la déformation due à la contrainte déviatorique qui s'exerce sur l'échantillon dans la presse Belt et ainsi d'éviter autant que possible la fracturation de la carotte. Dans les configurations (2) à (4) la compression des poudres à 5-7 kN a été réalisée à l'aide d'un compacteur qui permet de maintenir la capsule et d'ajouter successivement les différents composants. Cette compaction a pour but de réduire la déformation de la capsule pendant l'expérience en y mettant davantage de poudre

et en réduisant la porosité. En effet dans ce cas le facteur de forme (diamètre/hauteur) passe de 0.7 avant expérience à 1.3 après expérience, alors qu'avec une compression manuelle de la poudre à l'aide d'une tige en acier, le facteur de forme est de 2.2 après expérience.

Le dernier constituant ajouté dans la capsule est une goutte d'eau sous forme  $D_2O$ . L'abondance naturelle du deutérium dans les antigorites est très faible, 0.015% des atomes d'hydrogène. La quantité de deutérium dans l'antigorite avant expérience peut donc être considérée comme nulle. L'utilisation de  $D_2O$  va donc permettre d'observer dans la roche les échanges entre l'hydrogène de la roche et le deutérium du fluide et ainsi de tracer les chemins de circulation du fluide. Dans la majorité des expériences, un déficit de masse est observé après expérience et lorsque la capsule est percée, il n'y a pas de sortie de fluide. Les caractéristiques des capsules (forme, imperméabilité de l'or) et l'observation de profils de diffusion et de concentrations de D dans la roche bien supérieures aux abondances naturelles, montrent que le  $D_2O$  est resté présent dans la capsule pendant toute la durée de l'expérience, même dans les cas où la perte en masse est supérieure à la masse d'eau initiale (Tableau 2.3). La perte en masse serait donc imputable à des pertes en or de la capsule lors de sa sortie de la presse Belt. Afin de connaître avec précision la masse d'eau toujours présente dans la capsule en fin d'expérience, il aurait été judicieux de percer la capsule et de la peser une première fois, puis de la mettre à l'étuve quelques heures afin de faire évaporer l'eau restante, puis de la peser une seconde fois en comparant les pesées. Cette méthode a été réalisée sur Belt24. La différence de masse avant et après passage à l'étuve (10 min) est de 9.6 mg. De l'eau deutérée était donc bien encore présente à la fin de l'expérience.

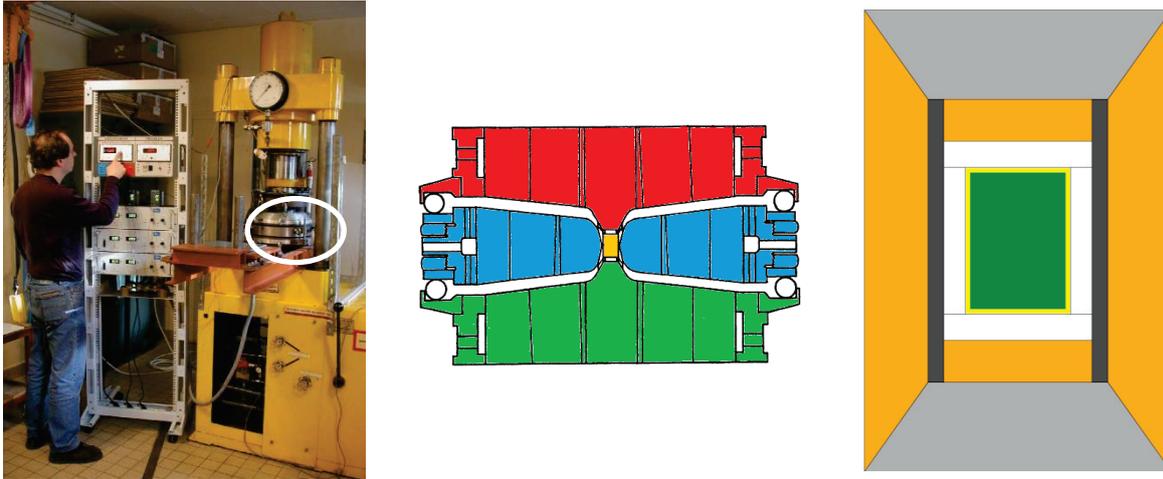
Contrairement aux expériences d'échange isotopique menées à basse pression (Saccocia et al., 2009), les montages utilisés pour les expériences en presse Belt à 1.5-3.0 GPa permettent d'avoir du fluide uniquement en position interstitielle entre les grains de poudre. Néanmoins, les résultats des expériences ont montré que le fluide circule et est uniformément distribué dans la capsule, la porosité inter-grains est donc connectée. Les expériences où la poudre a été comprimée dans la capsule présentent une porosité plus faible que celles pour lesquelles la poudre a été tassée à la main et contiennent moins d'eau (Tableau 2.3). C'est pour cette raison que les dernières capsules (Belt20-24) ont à nouveau été tassées manuellement ou à des pressions plus faibles ( $\sim 2$  kN).

Expérience	Pré-compaction	Configuration	Échantillon	m(D <sub>2</sub> O) (mg)	D <sub>2</sub> O (poids%)	Perte de masse (mg)
Belt1	Manuelle	1	BSC16A	-	-	-
Belt2	Manuelle	1	BCS16A	-	-	-
Belt3	Manuelle	1	BSC16A	-	-	-
Belt4	Manuelle	1	BCS16A	-	-	16
Belt5	7 + 5 kN	2	BSC16A	7.2	4.7	1.9
Belt6	7 + 5 kN	2	BCS16A	12.3	7.4	9.7
Belt7	7 kN	3	BSC16A	9.8	7.1	10.1
Belt8	7 kN	3	BCS16A	4.5	3.3	7.3
Belt9	~ 6 kN	4	BSC16A	3.5	2.4	24.4
Belt10	~ 6 kN	4	BCS16A	4.2	2.9	0.5
Belt11	~ 6 kN	4	BSC16A	3.0	2.1	1.0
Belt12	~ 6 kN	4	BCS16A	6.6	4.4	1.5
Belt13	~ 6 kN	4	BSC16A	8.1	5.4	1.9
Belt14	~ 6 kN	4	BCS16A	3.9	2.7	-
Belt15	~ 6 kN	4	BSC16A	-	-	0.3
Belt16	~ 6 kN	4	BCS16A	4.5	3.1	8.8
Belt17	~ 6 kN	4	BSC16A	6.6	4.5	0.4
Belt18	~ 6 kN	4	BCS16A	8.2	5.2	12.0
Belt19	~ 6 kN	4	BSC16A	8.3	5.9	10.0
Belt20	~ 2 kN	1	BCS16A	19.3	14.8	22.7
Belt21	Manuelle	1	Cu12	16.0	12.6	42.3
Belt24	Manuelle	1	Cu12	17.0	13.5	16.8

Tableau 2.3 - Composition des capsules pour les expériences en presse Belt. Les pertes en masse indiquées en rouge sont celles qui dépassent les valeurs des masses en eau.

#### II.2.d. Expérience à haute pression avec la presse Belt

La presse Belt est un dispositif de haute pression pouvant atteindre des pressions de 5 GPa dans une gamme de température de 0 à 1700°C (<http://plece.univ-lyon1.fr/>). Ces conditions englobent les gammes de pression et de température des expériences que nous voulons mener pour comprendre le comportement de la serpentine dans le coin de manteau, la presse Belt a donc été utilisée pour la majorité des expériences. La presse Belt est constituée de trois enclumes en acier et carbure de tungstène, deux d'entre elles sont en vis-à-vis et viennent comprimer l'échantillon tandis que la troisième est circulaire et permet de confiner l'échantillon (Hall, 1960) (Figure 2.6).



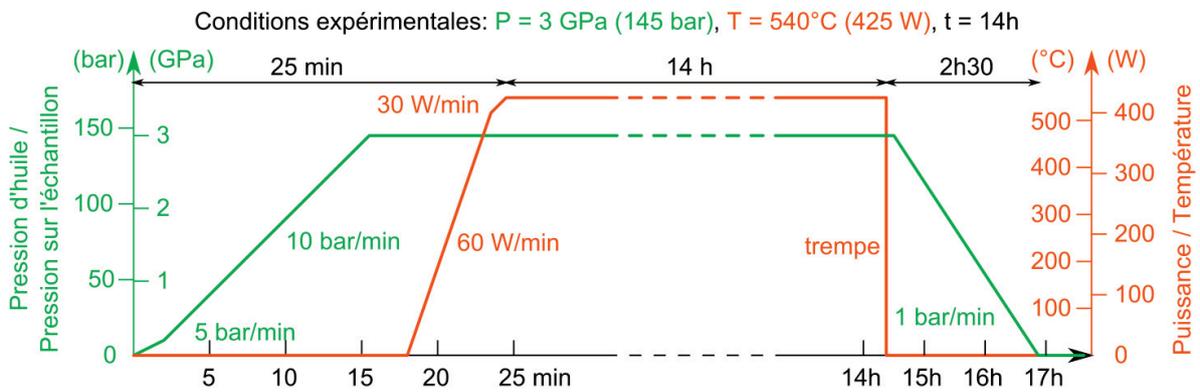
**Figure 2.6 – Dispositif expérimental de la presse Belt. À gauche : la presse Belt (<http://plece.univ-lyon1.fr>), les enclumes sont entourées en blanc. Au milieu : coupe schématique des enclumes en acier et carbure de tungstène, l'assemblage (jaune) est comprimé par les enclumes verte et rouge, l'enclume bleue, qui est cylindrique, permet de conserver le confinement de l'assemblage. À droite : coupe schématique de l'assemblage placé entre les enclumes, vert : échantillon de serpentine, jaune : capsule en or, blanc : cylindre et couvercles en nitrure de bore (accommodation de la déformation et isolation électrique), gris foncé : cylindre en graphite (four), orange : cylindre et bouchons en pyrophyllite (accorde la déformation), gris clair : bouchons en acier (contacts électriques avec le four pour le chauffage de l'échantillon).**

Avant d'être introduite entre les enclumes, la capsule d'or est placée dans un milieu de confinement solide : une capsule de nitrure de bore accomode la déformation autour de la capsule et l'isole électriquement d'un four en graphite, lui-même contenu dans un tube de pyrophyllite qui se déforme au cours de l'expérience afin de transmettre une pression la plus isotrope possible à l'échantillon. Des bouchons en acier permettent le contact électrique entre la presse et le four en graphite et des joints en téflon évitent l'extrusion de l'échantillon par les interstices entre les enclumes (Figure 2.6). La pression sur l'échantillon est contrôlée par la pression d'huile appliquée au piston de la presse. Le montage expérimental a été dessiné pour que la pression appliquée à l'échantillon soit isostatique, mais les expériences ont montré que la compression de l'échantillon est plus importante dans la direction de déplacement du piston (Chapitre 4, partie I & Figure 4.1). La température est contrôlée par la puissance du courant électrique appliquée au four en graphite. Contrairement à la majorité des expériences à haute température, la température n'est pas contrôlée par un thermocouple. Le contrôle par thermocouple a été utilisé uniquement lors de la calibration de la presse. La calibration de la presse a également permis de déterminer la zone du four pour laquelle la température est maximale et constante. La hauteur des gélules a ainsi été fixée à 6 mm pour que la température soit homogène dans la gélule. La pression d'huile de la presse et la puissance électrique appliquée au four en graphite ont été calibrées à partir de transitions de phases minéralogiques connues afin d'en déduire les pressions et températures réelles appliquées à l'échantillon (Tableau 2.4).

Pression d'huile de la presse	Pression sur l'échantillon	Puissance appliquée au four en graphite	Température dans l'échantillon
63 bar	1.5 GPa	425 W	540 ± 20 °C
145 bar	3.0 GPa	355 W	450 ± 20 °C
		250 W	315 ± 20 °C

**Tableau 2.4 – Correspondance entre la pression d'huile de la presse Belt et la pression réelle appliquée à l'échantillon, et la puissance appliquée au four en graphite et la température réelle appliquée à l'échantillon (communication personnelle de S. Le Floch).**

Pour atteindre les conditions de pression et de température de l'expérience, la pression est augmentée jusqu'à la valeur souhaitée. Lors des premières expériences (Belt1 à Belt9) la pression a été montée et stabilisée manuellement. À partir de l'expérience Belt10, la pression et la température ont pu être programmées et régulées tout au long de l'expérience (Figure 2.7).



**Figure 2.7 – Exemple de séquence de montée, plateau et descente en pression et température lors d'une expérience en presse Belt à 3 GPa et 540°C pendant 14h.**

### II.2.e. Préparation des échantillons pour analyses par spectroscopie Raman, MEB et EDX

À la sortie de la presse, les échantillons sont nettoyés, pesés et percés. Une goutte d'eau a été observée une seule fois lors du perçage de l'échantillon Belt19, mais n'a pas pu être analysée. Ils sont ensuite inclus dans de la résine époxy et coupés en deux à la scie à fil diamanté avant d'être imprégnés sous vide avec de la résine géofix, puis à nouveau de la résine époxy afin de bien fixer les poudres. Ils sont ensuite polis avec du carbure de silicium de granulométries allant de 21.8 à 2.5 µm en moyenne, puis de l'alumine avec des granulométries allant de 3 à 0.05 microns. De la poudre diamantée a été utilisée dans un premier temps, mais la différence de dureté entre le diamant et la serpentine avait tendance à arracher les poudres et abîmer les échantillons.

## II.3. Cellule à enclumes de diamant

### II.3.a. Choix des échantillons

Des monocristaux de 100 à 150  $\mu\text{m}$  ont été sélectionnés au microscope optique parmi des grains de l'échantillon Cu12 (CED01, CED02 et CED03) et BCS16A (CED04). Si les cristaux sont effectivement des monocristaux, ils présentent des figures d'axe (en forme de + ou de x) en lumière transmise et focalisée sur l'échantillon. En lumière polarisée et analysée, l'intégralité du monocristal s'éteint en même temps. Si ce n'est pas le cas, il s'agit d'un polycristal constitué de plusieurs domaines.

### II.3.b. Dispositif expérimental

La cellule à enclumes de diamant (Figure 2.8) utilisée est constituée d'un cylindre et d'un piston sur lesquels sont collés deux diamants A1, et d'un capot équipé d'une membrane permettant de réguler précisément la pression (Chervin et al., 1995). Pour les trois premières expériences (CED01, CED02, CED03), un joint de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur a été indenté par les diamants dont les tablettes mesurent 600  $\mu\text{m}$  de diamètre, jusqu'à ce que son épaisseur soit réduite à 80  $\mu\text{m}$ . Un trou cylindrique de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre a été percé par électroérosion formant une chambre expérimentale de  $5.7 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ . Pour la 4<sup>e</sup> expérience (CED04), un joint en rhénium a été utilisé pour prévenir une éventuelle oxydation de l'échantillon. Ce joint a été indenté par les diamants de la cellule, mesurant 500  $\mu\text{m}$  de diamètre, puis percé d'un cylindre de 250  $\mu\text{m}$  de diamètre, formant une chambre expérimentale d'un volume de  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$  à  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ .

La cellule est chargée avec deux à trois rubis, un ou deux cristaux d'antigorite et une goutte de  $\text{D}_2\text{O}$  (Figure 2.9). La cellule est rapidement refermée et la pression sur la membrane est progressivement augmentée au gonfleur afin d'éviter l'évaporation de l'eau. Un manchon à résistance chauffante est fixé autour de la cellule qui est ensuite entourée d'isolant thermique. Un thermocouple est placé au plus près d'un des diamants afin de mesurer la température de la chambre expérimentale. Plusieurs conditions de température de pressions ont été utilisées (Tableau 2.5).

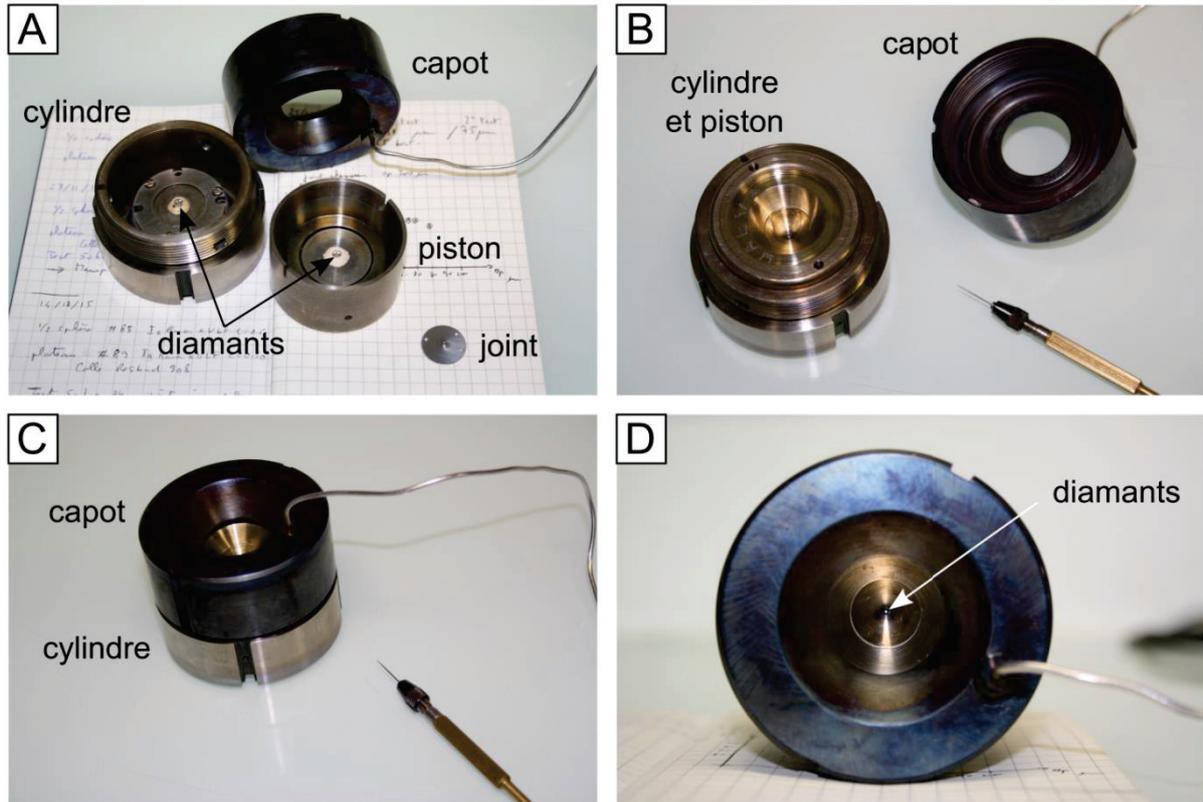


Figure 2.8 – Dispositif expérimental de la cellule à enclumes de diamant (CED). La CED est constituée d'un cylindre et d'un piston sur lesquels sont collés deux diamants, et d'un capot (A). Pour fermer la CED, les diamants sont placés face à face (B), un joint (A) indenté et percé a été préalablement placé entre les deux diamants pour former la chambre expérimentale, puis le capot est vissé au cylindre (C). Ce capot est équipé d'une membrane, la pression de gaz (apporté par le capillaire qui sort de la cellule) permet d'augmenter la pression sur le piston et donc dans la chambre expérimentale entre les deux diamants. Le design de la CED permet d'observer in situ l'évolution du contenu de la chambre expérimentale (D). (photos : Hervé Cardon).

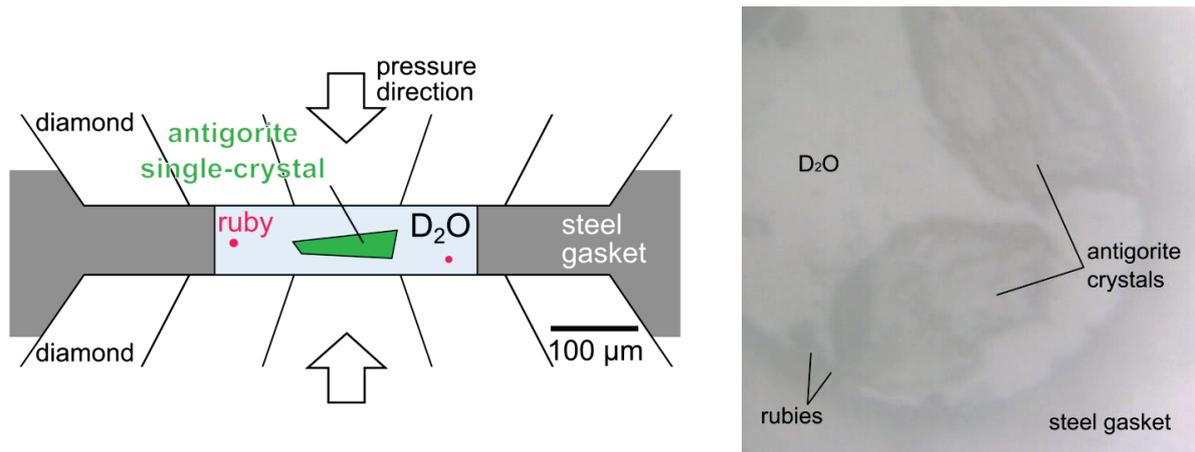


Figure 2.9 – Montage expérimental de la cellule à enclumes de diamant. À gauche : la direction d'application de la pression est symbolisée par les flèches verticales. Bien que la pression appliquée par les diamants soit directionnelle, la pression appliquée sur l'échantillon est hydrostatique car l'échantillon est entièrement entouré par du  $D_2O$  liquide. À droite : expérience en cellule à enclumes de diamant CED01, chambre expérimentale contenant 2 cristaux d'antigorite, 2 rubis et de l'eau  $D_2O$ .

Expérience	Échantillon	P (GPa)	T (°C)	Temps (h)
<b>CED01</b>	Cu12	2.9 ± 0.2	400	20
<b>CED02</b>	Cu12	2.5 ± 0.2	400	45
<b>CED03</b>	Cu12	2.5 ± 0.2	350	240
<b>CED04</b>	BCS16A	2.5 ± 0.2	350	240

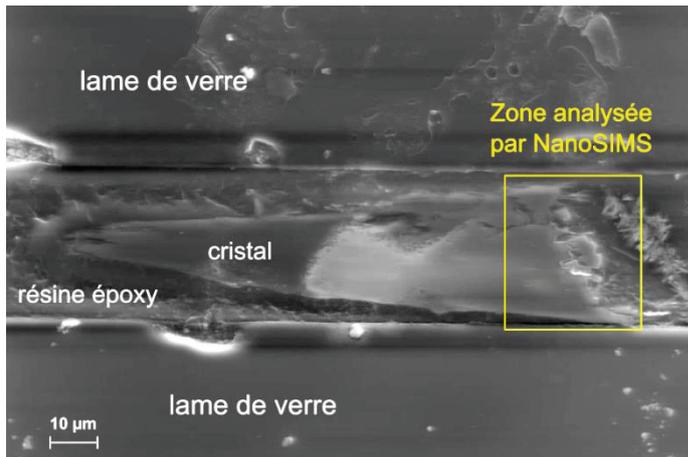
**Tableau 2.5 – Récapitulatif des conditions expérimentales en cellule à enclumes de diamants. Seule la CED03 a été exploitée car c’est la seule expérience pour laquelle un cristal a pu être récupéré à l’ouverture de la cellule.**

### II.3.c. Expérience à haute pression en cellule à enclumes de diamant

L’utilisation d’une cellule à enclumes de diamants permet de suivre l’expérience in-situ. La spectrométrie Raman permet de vérifier si tous les constituants sont bien présents dans la cellule et notamment l’eau. Visuellement l’expérimentateur est assuré de la présence d’eau si une bulle se forme dans la chambre expérimentale lors de la fermeture de la capsule, puis diminue jusqu’à disparaître lors de la montée en pression. La pression est augmentée et régulée automatiquement par un régulateur de pression pendant l’expérience. Elle est mesurée régulièrement par spectrométrie Raman grâce aux rubis, dont le décalage des pics de luminescence a été calibré en fonction de la pression (Mao et al., 1986; Datchi et al., 1997). La température est elle aussi régulée par un générateur et contrôlée par le thermocouple. En fin d’expérience, le chauffage de la cellule est arrêté. Lorsque la cellule est revenue à température ambiante, la pression est descendue progressivement au régulateur de pression puis au gonfleur afin de ne pas endommager les cristaux d’antigorite et les diamants.

### II.3.d. Récupération et préparation des échantillons pour la NanoSIMS

Après l’expérience, la cellule est ouverte et le piston soulevé avec précaution afin de ne pas perdre le contenu de la chambre expérimentale. Les cristaux d’antigorite sont récupérés sur une lame de verre sur laquelle est également déposée une goutte de résine époxy. Puis une autre lame de verre est posée par-dessus afin de fixer les cristaux. La récupération des cristaux est particulièrement délicate : dans 3 cas sur 4 les cristaux ont été perdus à l’une des étapes entre l’ouverture de la capsule et la fixation entre deux lames. L’antigorite étant un minéral constitué de feuillets, ces cristaux sont en forme de plaquettes. Le plus probable est que les cristaux déposés entre les lames de verre sont orientés avec les feuillets parallèles aux lames de verre (Figure 2.10).



**Figure 2.10** – Image en électrons secondaires du cristal d'antigorite CED03 inclus dans la résine époxy entre deux lames de verre avant les analyses à la NanoSIMS.

Ces lames sont ensuite coupées à la scie circulaire diamantée proche d'un des cristaux d'antigorite, puis polies perpendiculairement au carbure de silicium à l'aide de deux cales en acier jusqu'à obtenir une coupe du cristal perpendiculaire aux plaquettes d'antigorite. L'échantillon a ensuite été préparé pour être analysé par NanoSIMS. Les lames de verre sont redécoupées afin d'obtenir un parallélépipède de 2.8 x 2.8 mm de surface et 1 mm d'épaisseur. Le coating de l'échantillon et les analyses ont été réalisés par Laurent Remusat au MNHN à Paris (Chapitre 3, partie II.2).

### III. MESURES ISOTOPIQUES

Les interactions entre une roche et l'eau environnante se traduisent à l'échelle atomique par des échanges d'atomes entre le solide et le fluide. Dans le cas de l'antigorite et de l'eau, les échanges correspondent aux échanges d'atomes d'hydrogène, qui sont les plus faciles à mobiliser de par la faiblesse de leur liaison aux atomes d'oxygène et leur petite taille. Cela leur permet de sauter plus facilement d'un site atomique à l'autre au travers de la maille cristalline. Un des objectifs de cette étude est de quantifier les échanges d'hydrogène, qui ont lieu à haute pression et haute température, entre l'antigorite et l'eau qui circule aux joints de grain.

Afin d'identifier la provenance (fluide ou solide) de l'hydrogène analysé dans les produits de l'expérience, deux isotopes de l'hydrogène ont été utilisés :  $^1\text{H}$  et  $^2\text{H}$  (notés H et D par la suite). Dans l'antigorite, on considère que l'hydrogène est uniquement sous forme H, et que l'eau utilisée contient uniquement de l'hydrogène sous forme D ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Après expérience, la teneur en deutérium dans l'antigorite permet de quantifier les échanges qui ont eu lieu entre la roche et le fluide. Les cartographies et les profils Raman des concentrations de deutérium sur des grains d'antigorite montrent que l'inter-diffusion D/H à l'état solide s'est faite sur plusieurs micromètres de large pour les expériences menées à 450°C et 540°C à environ 1  $\mu\text{m}$  pour les expériences à 315°C (voir Chapitre 3, partie II). À ces températures, il est donc possible d'étudier l'inter-diffusion D/H par spectrométrie Raman puisque la résolution spatiale de cette méthode est proche de 500 nm. L'échantillon CED03, le seul qui a pu être récupéré après les expériences en cellule à enclumes de diamant, a été analysé par NanoSIMS. En effet la NanoSIMS a une meilleure résolution spatiale que le Raman et surtout une plus grande sensibilité, ce qui permet de détecter des concentrations en deutérium plus faibles.

Les données obtenues en NanoSIMS se présentent directement sous forme de carte isotopique, il est donc relativement simple de calculer une carte de rapport isotopique D/(D+H). En revanche la spectrométrie Raman est une mesure indirecte du rapport isotopique D/(D+H). Les données de sortie du spectromètre Raman sont une matrice de spectres dont le traitement a été automatisé afin d'obtenir des cartographies isotopiques. Le traitement des données de spectroscopie Raman sera donc davantage détaillé dans cette partie.

### III.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse non destructive qui mesure les fréquences de vibration des liaisons atomiques de l'échantillon. Un laser est focalisé sur la zone de l'échantillon à analyser. Seule une petite partie du faisceau incident monochromatique interagit de façon inélastique avec l'échantillon, cette lumière est alors diffusée avec des énergies légèrement différentes du faisceau incident. Ce sont ces variations d'énergie qui sont analysées par le spectromètre Raman. Chaque matériau a une signature propre et peut être identifié de cette façon.

La méthode de la spectroscopie Raman est décrite en détail dans la littérature (Petitgirard, 2009; Zhang and Ingrin, 2015). Dans cette partie, sera uniquement présentée l'utilisation spécifique faite de cette méthode.

#### III.1.a. Spectre Raman de l'antigorite

Le spectromètre Raman utilisé est un Labram HR800 Evolution avec une géométrie Czerny-Turner confocale et une source laser de longueur d'onde de 532 nm. La spectroscopie Raman permet de détecter les fréquences de vibration des liaisons interatomiques. Chaque ensemble de pics est caractéristique d'un minéral et permet son identification. Par exemple pour l'antigorite les pics caractéristiques de basse fréquence se situent aux fréquences 134, 231, 376, 684 et 1042  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 2.11). L'intensité de ces pics peut varier en fonction de l'orientation du cristal par rapport au faisceau Raman.

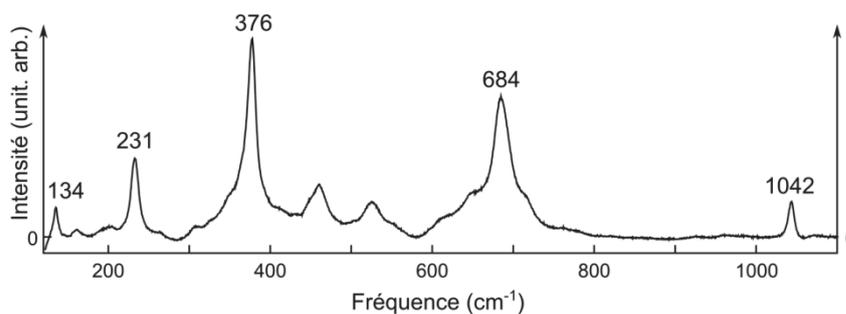


Figure 2.11 – Spectre des basses fréquences de l'antigorite (échantillon Cu12) avec indexation des pics caractéristiques.

Le but de cette étude est de mesurer l'inter-diffusion D/H. L'atome d'hydrogène étant léger, les fréquences de vibration des liaisons dans lesquelles il est impliqué sont élevées. La masse du deutérium étant deux fois plus élevée que la masse de l'hydrogène, les fréquences de vibration de la liaison O-D sont plus faibles et bien distinctes de celles de la liaison O-H. Les pics caractéristiques de la liaison O-D et O-H correspondent respectivement à des fréquences proches de 2700  $\text{cm}^{-1}$  et 3665

$\text{cm}^{-1}$  (Figure 2.12). Les fréquences de vibration des liaisons O-D sont 1.356 fois plus basses que celles des liaisons O-H d'après des mesures Raman et des calculs *ab initio* réalisés dans le cas de la brucite (Reynard and Caracas, 2009a). La même différence de fréquence a été constatée pour l'antigorite.

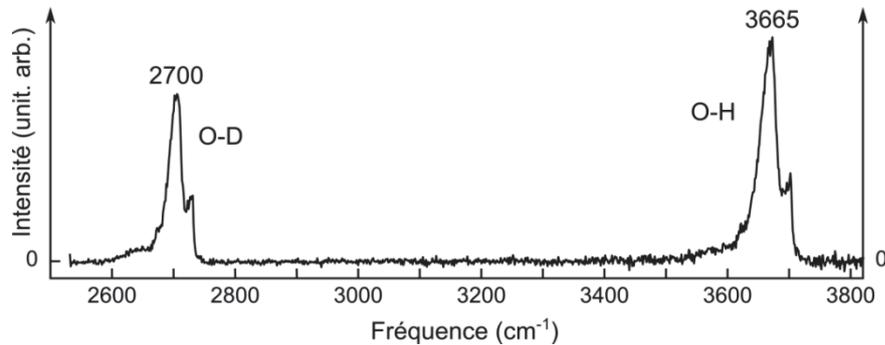


Figure 2.12 – Spectre des hautes fréquences de l'antigorite (échantillon BCS16A) avec indexation des pics principaux.

### III.1.b. Conversion du spectre Raman en mesures isotopiques

Le spectre des hautes fréquences de l'antigorite montre que plusieurs fréquences de vibration correspondent à chaque liaison. Par exemple les fréquences de vibration de la liaison O-H s'étendent de 3515 à 3720  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 2.13). La multiplicité des fréquences de vibrations dépend de la nature des atomes auxquels les groupements hydroxyles sont liés et à la position des atomes d'H et de D dans la maille cristalline. Ces fréquences sont parfois très proches et difficilement discriminables en fonction de la qualité du spectre. Pour cette raison, la composition isotopique D/(D+H) a été calculée en considérant l'ensemble des pics des liaisons O-D d'une part et O-H d'autre part.

Dans un premier temps une ligne de base est calculée à partir de sections du spectre de part et d'autre des pics d'intérêt (Figure 2.13). Puis la ligne de base est soustraite du spectre pour les deux groupements de pics. L'aire sous le spectre est calculée pour la section du spectre correspondant à chaque groupement de pics (Figure 2.13).

Les intensités relatives des pics des liaisons OD et OH (respectivement  $I_{\text{OD}}$  et  $I_{\text{OH}}$ ) ont été mesurées dans la brucite à une concentration en deutérium connue.  $I_{\text{OD}}$  serait 28% plus élevée que  $I_{\text{OH}}$  (Guo et al., 2013). À l'inverse, des calculs *ab initio* ont montré qu' $I_{\text{OD}}$  serait 6% plus faible qu' $I_{\text{OH}}$  dans le cas de la brucite et 12% plus faible dans le cas du talc (Reynard and Caracas, 2009b). Face à cette indétermination, les aires des pics des liaisons O-D et O-H dans l'antigorite ont été considérées comme ayant des surfaces égales à concentration en D et H égales. La valeur de D/(D+H) est ainsi obtenue à partir d'un spectre Raman de l'antigorite.

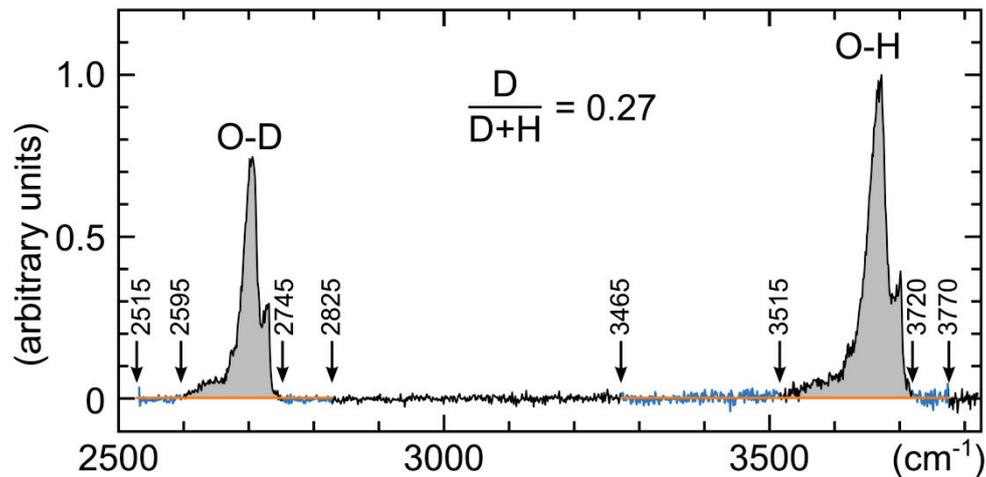


Figure 2.13 – Détermination du rapport D/(D+H) de l’antigorite à partir d’un spectre Raman. Les parties bleues du spectre correspondent aux sections du spectre considérées pour déterminer les lignes de base des pics des liaisons O-D et O-H (lignes orange). Les flèches et les nombres correspondant indiquent les valeurs des bornes de ces sections. Les zones grises correspondent aux aires utilisées pour calculer le rapport D/(D+H).

### III.1.c. Mesure isotopique et liaisons chimiques

La complexité des groupements de pics des liaisons O-D et O-H est due à la complexité de la structure de l’antigorite : les atomes d’hydrogène peuvent se placer dans deux types de sites cristallographiques (interne ou externe, Figure 2.1), et les groupements OD ou OH sont liés à d’autres atomes de natures variées et en proportions variables, en majorité de l’aluminium, du fer et du magnésium.

Cette variabilité est due à la structure de la serpentine qui peut être décrite comme une alternance de feuillets de type brucite, dans lesquels les atomes d’hydrogène sont en position externe, et de feuillets de type talc, dans lesquels les atomes d’hydrogène sont en position interne (Figure 2.1). Cette différence de site cristallographique est visible sur le spectre Raman : les fréquences de vibrations des liaisons OH<sub>ext</sub> sont dans la gamme 3529-3690 cm<sup>-1</sup>, alors que celles des OH<sub>int</sub> sont plus élevées, entre 3690 cm<sup>-1</sup> et 3712 cm<sup>-1</sup> (Figure 2.14). La majorité des groupements OH est reliée à des atomes de magnésium, les fréquences de vibration de ces liaisons correspondent aux maxima des gammes de fréquences citées précédemment (3668 cm<sup>-1</sup> pour les OH externes et 3695 cm<sup>-1</sup> pour les OH internes). Dans le cas où les groupements OH sont reliés à des atomes de fer ou d’aluminium, les fréquences de vibrations ont tendance à diminuer légèrement, dans les gammes 3612-3645 cm<sup>-1</sup> pour le fer et 3529-3612 cm<sup>-1</sup> pour l’aluminium dans le cas des OH<sub>ext</sub> (Figure 2.14). Ces fréquences de vibrations peuvent rarement être distinguées les unes des autres dans le cas des

$\text{OH}_{\text{int}}$ , les pics étant trop proches. Des observations similaires ont été faites dans la gamme des fréquences de vibration du groupement OD.

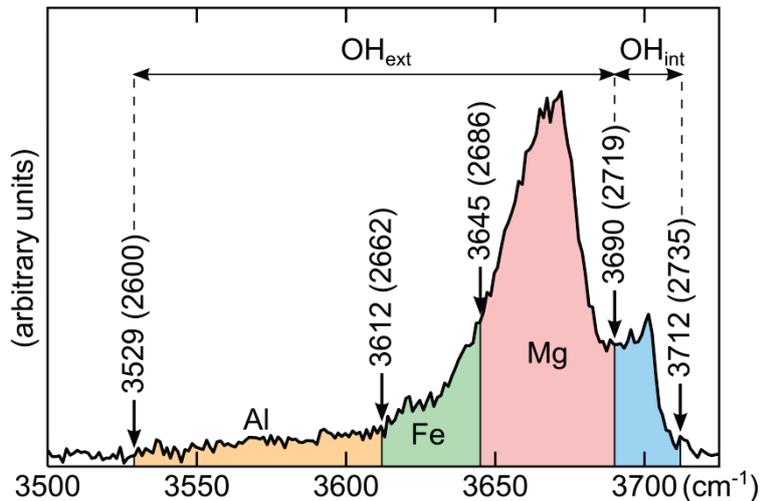


Figure 2.14 – Détail des fréquences de vibrations impliquant des groupes OH. La position de l'atome d'H ( $\text{OH}_{\text{ext}}$  ou  $\text{OH}_{\text{int}}$ ) ainsi que les atomes auxquels les groupements hydroxyles sont liés (Al, Fe et Mg) sont indiqués sur le spectre. Les valeurs des bornes correspondent aux valeurs pour le groupement de pics des liaisons O-H, les valeurs entre parenthèses correspondent aux valeurs pour le groupement de pics des liaisons O-D.

## III.2. Cartographie isotopique

### III.2.a. Conditions d'acquisition des cartographies

Les cartographies correspondent à une grille de spectres où chaque pixel correspond à un spectre Raman. Chaque spectre est traité séparément afin d'obtenir la valeur du rapport  $D/(D+H)$  de chaque pixel de la carte.

Les données cartographiques acquises dans cette étude présentent dans la majorité des cas une résolution de  $1 \mu\text{m}$  dans les deux directions de l'espace. Cette résolution a été choisie en fonction de la taille du faisceau laser du Raman qui est proche de  $0.5 \mu\text{m}$  (valeur de la largeur à mi-hauteur pour une forme de faisceau gaussienne). Dans certains cas une résolution plus importante de  $0.5$ , voire  $0.3 \mu\text{m}$  a été choisie dans la direction cristallographique  $c^*$ , afin d'observer plus finement l'inter-diffusion  $D/H$ , qui se fait plus lentement dans cette direction. Une résolution de  $0.5 \mu\text{m}$  a été majoritairement utilisée lors d'analyse d'expériences menées à des températures plus faibles, pour lesquelles les distances de diffusions sont plus courtes à durée d'expérience égale.

De telles résolutions nécessitent l'acquisition de plusieurs milliers, voire plusieurs dizaines de milliers de spectres en fonction de la taille de la zone cartographiée. Un facteur limitant doit alors être pris en compte : le temps. Les paramètres d'acquisition des spectres d'une cartographie Raman sont le résultat d'un compromis entre qualité du spectre et temps d'acquisition. Les pics sont considérés comme identifiables s'ils dépassent 3 déviations standard (sd) du niveau de bruit. Le

spectre est théoriquement utilisable si les pics des liaisons O-D et O-H franchissent ce seuil (Figure 2.15).

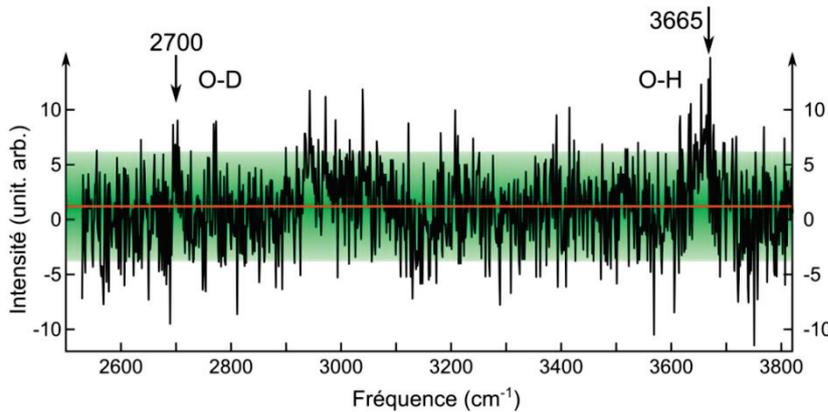
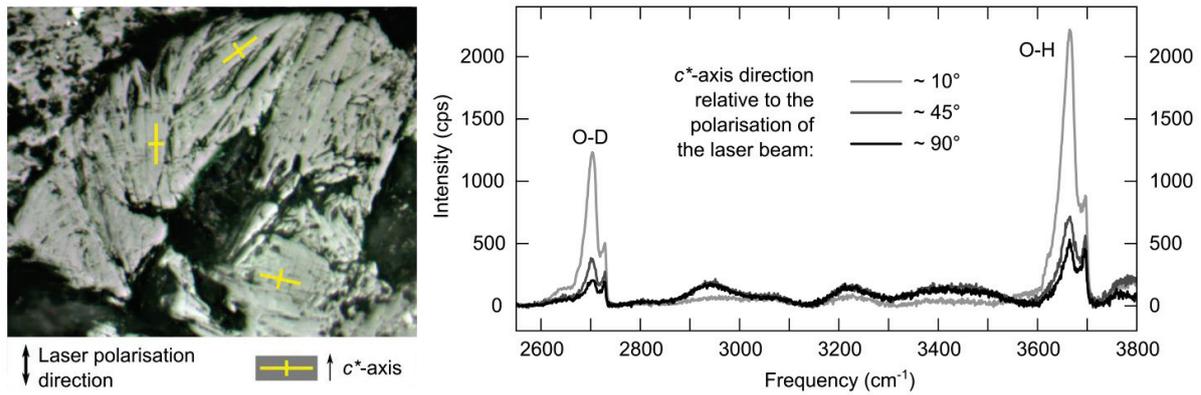


Figure 2.15 – Spectre d'antigorite ayant réagi avec l'eau  $D_2O$ . Ligne orange: moyenne du bruit, zone verte: 3SD du bruit. Le pic de la liaison O-H dépasse du bruit, il peut être considéré comme identifiable, alors que ce n'est pas le cas du pic de la liaison O-D. Ce spectre n'est donc pas utilisable pour les cartographies d'inter-diffusion D/H.

### III.2.b. Optimisation du signal Raman

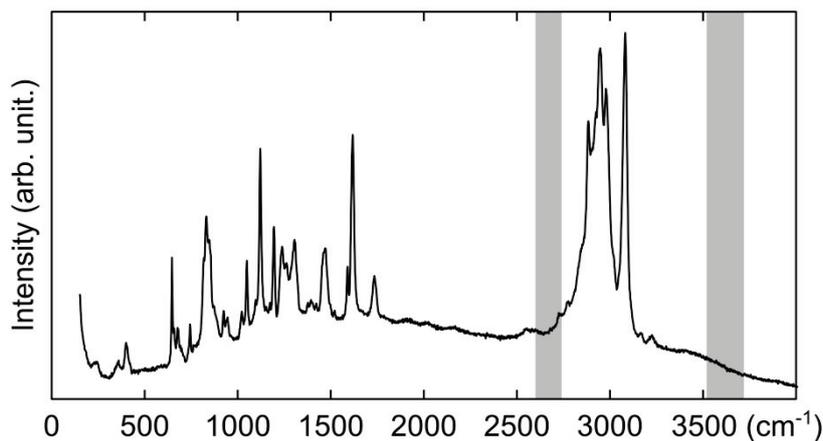
L'optimisation du signal Raman a pour but de faire ressortir au maximum les pics par rapport au bruit de fond du signal sans pour autant saturer le signal. Des filtres qui diminuent l'intensité du faisceau laser sont utilisés afin d'éviter la saturation du signal et de protéger l'échantillon si celui-ci est fragile. L'optimisation du ratio signal/bruit dépend du temps d'acquisition du spectre, du nombre d'acquisitions cumulées et de l'orientation cristallographique par rapport à la direction de polarisation du laser. Plus l'orientation de l'axe  $c^*$  est proche de la direction de polarisation du laser, plus le signal est intense (Figure 2.16). Pour optimiser le signal, il est donc préférable d'orienter la zone à analyser de façon à ce que les plaquettes d'antigorite présentent leur axe  $c^*$  subverticalement sur l'image optique de repérage du spectromètre Raman (Figure 2.16, repère en bas à droite de l'image optique, spectre gris clair).

Si on considère uniquement le groupe de fréquences relatif aux liaisons O-H, les intensités relatives des pics varient. Le pic de fréquence  $3665\text{ cm}^{-1}$  implique des H en position externe (liaison O-H<sub>ext</sub>) et le pic de fréquence  $3697\text{ cm}^{-1}$  implique des H en position interne (liaison O-H<sub>int</sub>) (Figure 2.14 & Figure 2.16). Lorsque les plaquettes d'antigorite sont orientées de façon à acquérir le signal Raman le plus intense possible, le pic des liaisons O-H<sub>ext</sub> a tendance à être beaucoup plus intense par rapport au pic des O-H<sub>int</sub>. Les H en position externe servent de liaisons hydrogène entre une couche tétraédrique et une couche octaédrique (Figure 2.14 & Figure 2.16). Ces liaisons étant subverticales, il est possible que les vibrations des O-H<sub>ext</sub> soient plus intenses dans cette direction par rapport aux O-H<sub>int</sub> qui ne sont pas impliqués dans des liaisons hydrogène directionnelles. Cette observation est également valable pour les liaisons O-D (Figure 2.16).



**Figure 2.16 – Variation de l'intensité du signal Raman pour les pics des liaisons O-D et O-H de l'antigorite en fonction de la direction de l'axe c\* de l'antigorite et de la direction de polarisation du laser. – À gauche, localisation des spectres sur la carotte de l'échantillon Belt20a. À droite, spectres Raman des liaisons O-D et O-H dans l'antigorite en fonction de l'orientation des cristaux par rapport à la direction de polarisation du laser du spectromètre Raman.**

En pratique il est préférable d'acquérir des spectres de bien meilleure qualité, plus faciles à traiter en routine et qui donnent des aires de pics plus précises. En général les spectres acquis sur des surfaces de cristaux polis sont de bonne qualité, semblables à celui de la Figure 2.16. Les spectres non exploitables se trouvent majoritairement en périphérie des cristaux ou dans les zones de très petits cristaux, davantage imprégnés par la résine époxy. Ces zones peuvent présenter des spectres de très faibles intensités difficilement discriminables du bruit ou des spectres où les fréquences de vibration de la résine (environ 2750 à 3200  $\text{cm}^{-1}$ ) sont trop intenses par rapport aux fréquences des liaisons O-D et O-H (vers 2700 et 3665  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure 2.17).



**Figure 2.17 – Spectre de la résine araldite utilisée pour fixer la poudre dans les gélules. Les zones grises correspondent aux gammes de fréquences des liaisons O-D et O-H.**

### III.2.c. Cartographie en Raman

Afin d'établir les cartes d'inter-diffusion D/H, la procédure de traitement des données a été automatisée avec la création d'un code sous le logiciel de programmation Matlab. Chaque spectre de la cartographie est enregistré sous forme de fichier texte, le traitement suivant est ensuite appliqué (pour le détail de la méthode de détermination du rapport  $D/(D+H)$  pour un spectre (Chapitre 2, partie III.1.b & Figure 2.13) :

- Fixation des bornes inférieures et supérieures des pics des liaisons O-D et O-H,
- Calcul et retrait d'une ligne de base de degré 1 pour chaque groupe de pics,
- Calcul des aires sous le groupe de pics de chaque liaison,
- Calcul du rapport  $(O-D) / (O-D + O-H)$ ,
- Visualisation de la cartographie Raman (Figure 2.18C).

Elle est réutilisée par la suite pour extraire les données nécessaires au calcul des profils d'inter-diffusion D/H. Les profils sont choisis perpendiculaires aux interfaces, dans les directions parallèles au plan (*ab*) et dans la direction  $c^*$ , perpendiculaire aux feuillets. Pour représenter un profil de diffusion, plusieurs profils parallèles sont extraits puis moyennés afin d'obtenir un profil moyen plus régulier et davantage exploitable.

Des cartographies similaires ont été réalisées pour chaque liaison chimique en calculant le rapport  $D/(D+H)$  non pas pour toute l'aire des liaisons O-D et O-H, mais sur des aires restreintes correspondant aux liaisons  $Al-OH_{ext}$ ,  $Fe-OH_{ext}$ ,  $Mg-OH_{ext}$  et  $(Al, Fe, Mg)-OH_{int}$  (voir partie III.1.c & Figure 2.14). Ces cartographies ont pour but d'identifier quels sont les sites par lesquels l'inter-diffusion D/H se fait préférentiellement.

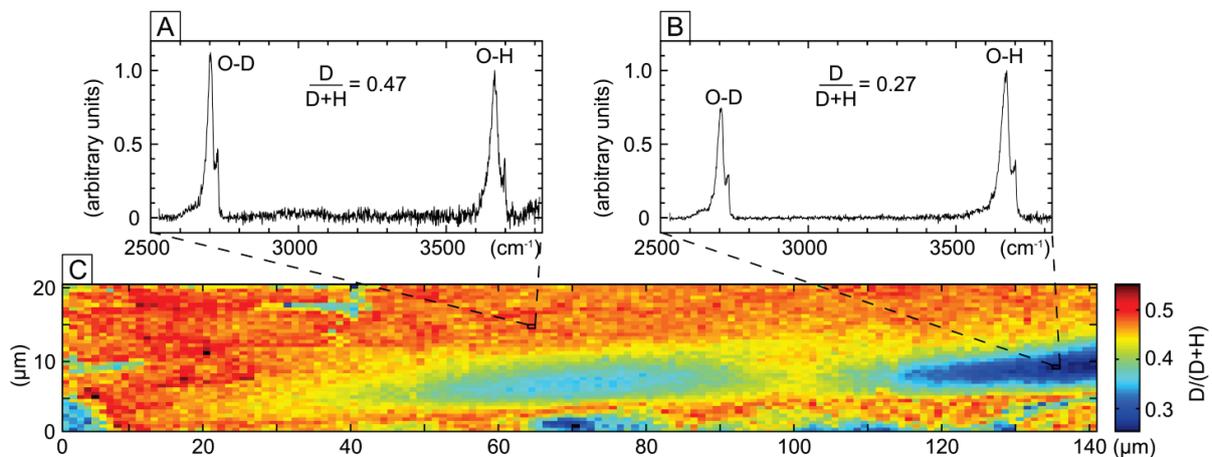


Figure 2.18 – Du spectre à la cartographie Raman, exemple de la cartographie carto6left-BL réalisée dans l'échantillon Belt1 (540°C, 3.0 GPa, 14h). A) Spectre Raman dans une zone où l'antigorite a beaucoup échangé avec l'eau D<sub>2</sub>O. B) Spectre Raman dans une zone où l'antigorite a moins échangé avec l'eau D<sub>2</sub>O. C) Cartographie Raman du rapport  $D/(D+H)$ .

### III.2.d. Cartographie isotopique par NanoSIMS

Dans le cas des expériences en CED, la résolution de la spectroscopie Raman ne permettait pas d'imager proprement les échanges D/H. Une caractérisation en nanoSIMS a donc été effectuée. La préparation finale de l'échantillon Cu12 et l'acquisition des données NanoSIMS a été réalisée avec Laurent Rémusat au Muséum National d'Histoire Naturelle (MNHN) à Paris (Chapitre 3, partie II.2).

Les résultats se présentent sous forme de cartes de l'hydrogène et du deutérium. L'extension Matlab Lookatnanosims (Polerecky et al., 2012) a été utilisée pour calculer une carte de concentration relative du deutérium  $D/(D+H)$  et pour obtenir les profils de diffusion sur les bords du cristal (Figure 2.19). Comme les profils Raman, ces profils sont établis perpendiculairement à l'interface cristal/résine et sur plusieurs profils parallèles.

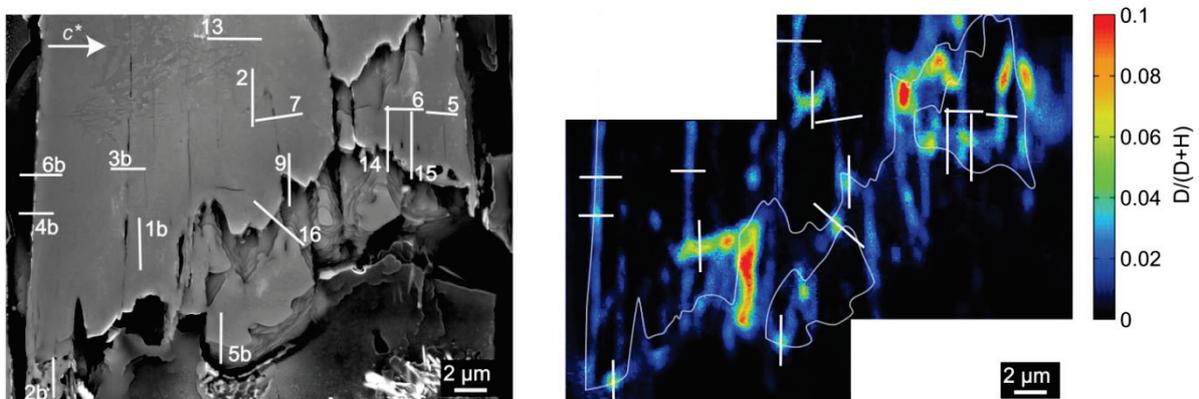


Figure 2.19 – Localisation des profils de diffusion sur l'échantillon CED03. À gauche : image MEB de la zone analysée par nanoSIMS. À droite : image du rapport  $D/(D+H)$ . Les lignes blanches correspondent aux lignes de profils.

### III.3. Des profils de diffusion aux coefficients de diffusion

À partir des cartographies du rapport  $D/(D+H)$  réalisées par spectroscopie Raman ou par NanoSIMS, des profils de diffusion ont été définis perpendiculairement aux interfaces des cristaux (Figure 2.18 & Figure 2.19). En spectroscopie Raman comme en NanoSIMS, les données ne peuvent être acquises que dans deux directions de l'espace : une direction du plan ( $ab$ ) et la direction  $c^*$ , or la diffusion se fait dans les trois directions de l'espace. Dans le cas des expériences à basse température ( $350^\circ\text{C}$  et  $315^\circ\text{C}$ ), les profils sont très courts et le rapport  $D/(D+H)$  est nul au centre des cristaux : la diffusion observée sur chaque profil est donc imputable à une seule direction de diffusion, soit la direction du plan ( $ab$ ), soit la direction  $c^*$ . Par contre lorsque les distances de diffusion sont plus grandes, ce qui est le cas des expériences menées à haute température ( $450^\circ\text{C}$  et  $540^\circ\text{C}$ ), le rapport  $D/(D+H)$  n'est plus nul au centre des cristaux. La valeur du rapport  $D/(D+H)$  au centre des cristaux est

due aux échanges D/H dans les trois directions cristallographiques. Pour comprendre la diffusion D/H et connaître les valeurs des coefficients de diffusion, il est donc nécessaire de comparer les données acquises à haute température avec un modèle de diffusion 3D.

### III.3.a. Expériences à haute température (450°C et 540°C)

#### III.3.a.i. Modélisation de l'inter-diffusion D/H en 3D

Les données isotopiques ne peuvent être acquises que dans deux directions de l'espace par la technique de cartographie Raman décrite précédemment. D'après la structure cristallographique en feuillets, on peut raisonnablement faire l'approximation que la diffusion est la même dans les directions  $a$  et  $b$ , parallèles aux feuillets ( $D_{D/Hx} = D_{D/Hy}$ ) (Guo et al., 2013). Par la suite on considérera que la direction  $a$  est dans le plan cartographié et la direction  $b$  est perpendiculaire au plan de la carte. Un programme de modélisation de la diffusion en 3D, 3D\_complet.c, a été utilisé pour obtenir les coefficients d'inter-diffusion D/H, notés  $D_{D/H}$ , dans les directions  $a$  et  $c^*$  (Desbois and Ingrin, communication personnelle). La diffusion  $y$  est modélisée par résolution de l'équation 2.1.

$$\frac{\partial C_{(x,y,z)}^t}{\partial t} - \left( D_{D/Hx} \times \frac{\partial^2 C_{(x,y,z)}^t}{\partial x^2} + D_{D/Hy} \times \frac{\partial^2 C_{(x,y,z)}^t}{\partial y^2} + D_{D/Hz} \times \frac{\partial^2 C_{(x,y,z)}^t}{\partial z^2} \right) = 0 \quad 2.1$$

La concentration est notée  $C$ , la durée de l'expérience  $t$ , les dimensions du cristal  $X$ ,  $Y$  et  $Z$ ,  $X$  étant dans la direction  $a$ ,  $Y$  dans la direction  $b$  et  $Z$  dans la direction  $c^*$ . Les dimensions  $X$  et  $Z$  sont estimées à partir d'images de l'échantillon, mais la dimension du cristal  $Y$  et la distance de la coupe au bord du cristal  $y$ , restent à déterminer et ont une influence d'autant plus importante sur les profils de diffusion que leurs valeurs sont petites.

Afin de connaître les valeurs de coefficients de diffusion, quatre inconnues doivent être déterminées : les coefficients de diffusion  $D_x$  et  $D_z$ , la dimension du cristal  $Y$  dans la 3<sup>e</sup> dimension, et la distance  $y$  de la coupe dans le plan ( $xz$ ) où a été réalisée la cartographie Raman par rapport à la bordure du cristal. En fonction de la température de l'expérience, plusieurs combinaisons de valeurs sont testées. À 540°C, les gammes de valeurs des coefficients de diffusion vont de -14.5 à -16.5 pour  $\log(D_x)$ , et de -16.0 à -18.5 pour  $\log(D_z)$ , toutes les 0.1 unités log. Les valeurs prises pour  $Y$  dépendent de la taille du cristal, plus la valeur de  $X$  est grande, plus des valeurs de  $Y$  grandes sont testées. Les valeurs testées pour  $Y$  se situent entre 10 à 70  $\mu\text{m}$ , tous les 5  $\mu\text{m}$  avec 6 coupes transversales. C'est-

à-dire que si  $Y = 60 \mu\text{m}$ , les coupes sont réalisées à  $y = 5, 10, 15, 20, 25$  et  $30 \mu\text{m}$  (Figure 2.20). Pour chacune de ces 6 coupes, a et b profils en x et z sont extraits et sont utilisés dans l'étape suivante.

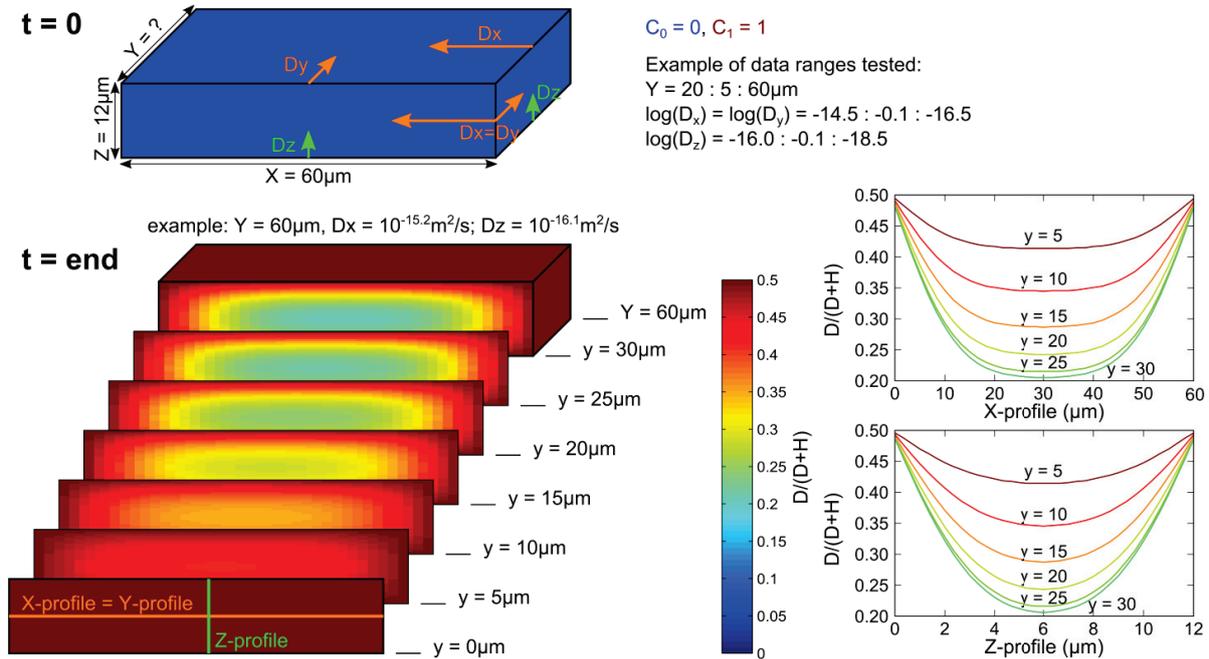


Figure 2.20 – Schéma détaillant les paramètres et l'utilisation du modèle de diffusion en 3D. En haut : conditions initiales et paramètres testés dans l'exemple d'un cristal de dimensions  $X = 60 \mu\text{m}$  et  $Z = 12 \mu\text{m}$ . En bas : résultats de la simulation, illustration des tranches faites dans la boîte de simulation 3D et des profils qui en sont extraits dans les directions X et Z. Ces profils sont ensuite utilisés pour être comparés aux profils expérimentaux.

### III.3.a.ii. Des profils de diffusion aux coefficients de diffusion

Pour chaque combinaison de paramètres ( $Y, y, D_x, D_z$ ) les profils issus de la modélisation sont comparés aux profils expérimentaux par calcul du  $\chi^2$ . La valeur la plus faible de  $\chi^2$  est celle qui correspond aux paramètres de modélisation les plus proches des valeurs obtenues expérimentalement. Dans un premier temps  $\chi^2$  est estimé dans les directions x et z, puis un  $\chi^2$  global est calculé en prenant en compte le fait que la diffusion dans la direction x est la même dans la direction y. Pour chaque couple de valeurs ( $Y, y$ ), une carte  $\log(D_z)$  en fonction de  $\log(D_x)$  montre l'évolution du  $\chi^2$  global et les valeurs de  $\log(D_x)$  et  $\log(D_z)$  les plus proches des données expérimentales (Figure 2. 21). La plus basse valeur de  $\chi^2$  permet également d'avoir une estimation de la dimension Y du cristal étudié et de la distance y, par rapport au bord, de la tranche de cristal étudiée.

Les valeurs des coefficients de diffusion dans les directions x et z ont été estimées sur plusieurs grains grâce aux cartes des  $\chi^2$ . Pour obtenir des valeurs globales de  $D_x$  et  $D_z$  pour une température, les cartes de  $\chi^2$  concernant les grains ayant subi cette température ont été combinées.

Afin d'apporter plus de poids aux meilleurs  $\chi^2$ , qui ont les valeurs les plus faibles, la carte globale des  $\chi^2$  pour une température est l'inverse de la somme des inverses des valeurs de  $\chi^2$ .

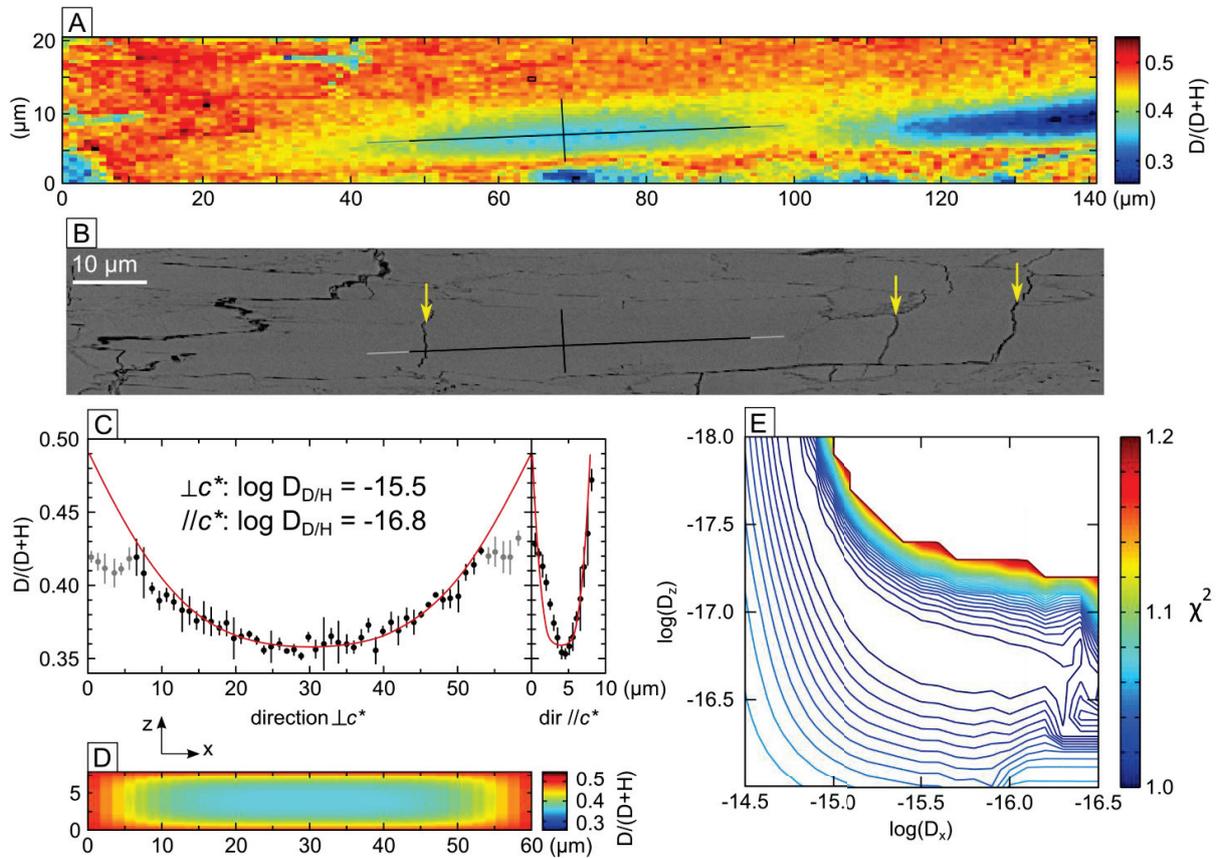


Figure 2. 21 – Traitement des données Raman, des profils de diffusion aux coefficients de diffusion, exemple de la cartographie carto6left-BL réalisée dans l'échantillon Belt1 (540°C, 3.0 GPa, 14h). A) Cartographie du rapport  $D/(D+H)$ , les lignes noires correspondent aux lignes de profil. B) Image en électrons rétrodiffusés de la zone cartographiée, les lignes noires correspondent aux lignes de profil, les flèches jaunes indiquent des fractures de décompression, identifiables car elles n'influencent pas sur l'inter-diffusion  $D/H$ . C) Profils de diffusions extrait de la cartographie Raman de la Figure 2.18 (cercles noirs), dans les directions perpendiculaires et parallèles à  $c^*$ , et profils extraits des modélisations de diffusion en 3D (courbes rouges), qui correspondent le mieux aux profils expérimentaux, avec les coefficients de diffusion correspondants. D) Coupe extraite de la modélisation de la diffusion en 3D pour les conditions qui correspondent le mieux aux profils de diffusion. E) Carte des valeurs de  $\chi^2$  en fonction des coefficients de diffusion dans les directions perpendiculaire et parallèle à  $c^*$ , la plus faible valeur de  $\chi^2$  indiquant la plus faible erreur entre les données expérimentales et le modèle de diffusion.

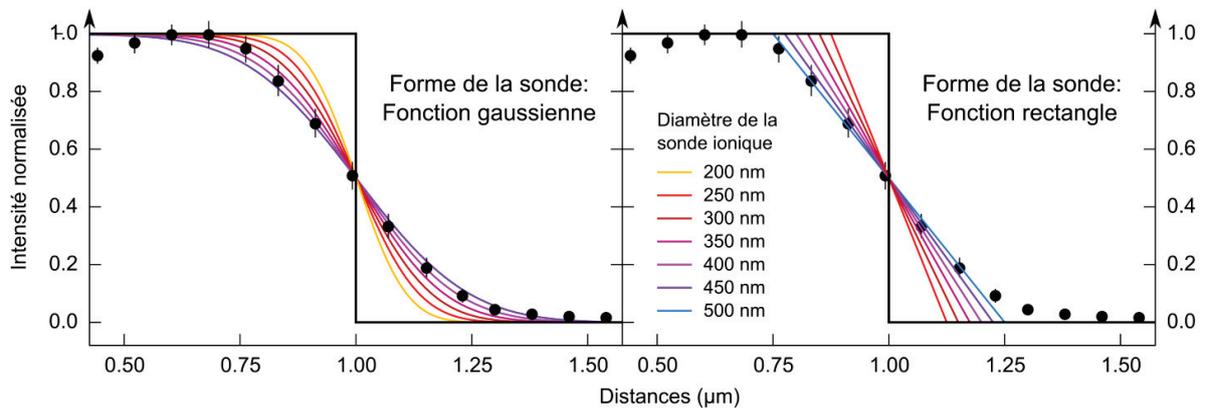
### III.3.b. Expériences à basse température (315°C et 350°C)

#### III.3.b.i. Diamètre du faisceau Raman

Dans le cas des expériences à basse température, les tailles de faisceau du spectromètre Raman et de la NanoSIMS sont proches des largeurs des profils de diffusion. La largeur du faisceau et sa forme ont donc une forte influence sur la forme des profils et les concentrations mesurées. Il est

important de déterminer la taille et la forme du faisceau afin de discriminer la partie du signal due aux caractéristiques du faisceau et celle due à la diffusion du deutérium. Pour cela, deux modèles de convolution du signal du faisceau avec une interface sans diffusion ont été réalisés.

Le premier modèle a pour but de déterminer la taille du faisceau de la NanoSIMS. Deux formes de faisceau extrêmes ont été testées : une forme gaussienne et une forme rectangulaire, avec des largeurs allant de 200 à 450  $\mu\text{m}$ , tous les 50  $\mu\text{m}$  (Figure 2.22). L'interface sans diffusion a été modélisée par une marche de valeur 1 du côté où il y a de l'hydrogène et de valeur 0 du côté où il n'y en a pas. Les résultats de ce modèle ont été comparés à un profil réalisé perpendiculairement à l'interface entre la résine et une des lames de verre utilisées pour maintenir l'échantillon. La résine contient de l'hydrogène alors que la lame de verre n'en contient pas et il n'y a donc pas de diffusion d'hydrogène entre ces deux matériaux. Le profil a été normalisé entre 0 et 1 afin d'être comparé aux résultats du modèle.



**Figure 2.22 – Comparaison entre un profil normalisé de la concentration en deutérium réalisé en NanoSIMS et perpendiculairement à une interface sans diffusion (cercle noirs) et un modèle de convolution entre une marche représentant une interface sans diffusion et un faisceau de forme gaussienne (à gauche) et de forme rectangulaire (à droite) pour plusieurs tailles de faisceau.**

La convolution impliquant la forme de faisceau gaussienne donne des résultats de diamètre de faisceau entre 350 et 400 nm, alors que dans le cas d'un faisceau rectangulaire, les diamètres correspondant aux données sont compris entre 450 et 500 nm. La forme des profils effectués avec un faisceau gaussien correspond davantage à la forme du profil des données expérimentales obtenues en NanoSims et en Raman. Dans le cas des données NanoSiMS, c'est cette forme de faisceau qui a été utilisée dans la suite de ce travail avec un diamètre de faisceau à mi-hauteur de 400 nm.

Un modèle similaire a été réalisé pour estimer la taille du faisceau Raman. Un profil a été réalisé au spectromètre Raman perpendiculairement à la bordure d'un échantillon de calibration de silicium. La convolution d'une marche passant de 1 à 0, modélisant la bordure de l'échantillon de

silicium, et de gaussiennes ayant des largeurs à mi-hauteur de 400 nm à 800 nm, donne plusieurs profils théoriques qui ont été comparés au profil expérimental (Figure 2.23). C'est le diamètre de faisceau à mi-hauteur de 500 nm qui correspond le mieux au profil expérimental et qui a été retenu pour la suite de l'étude.

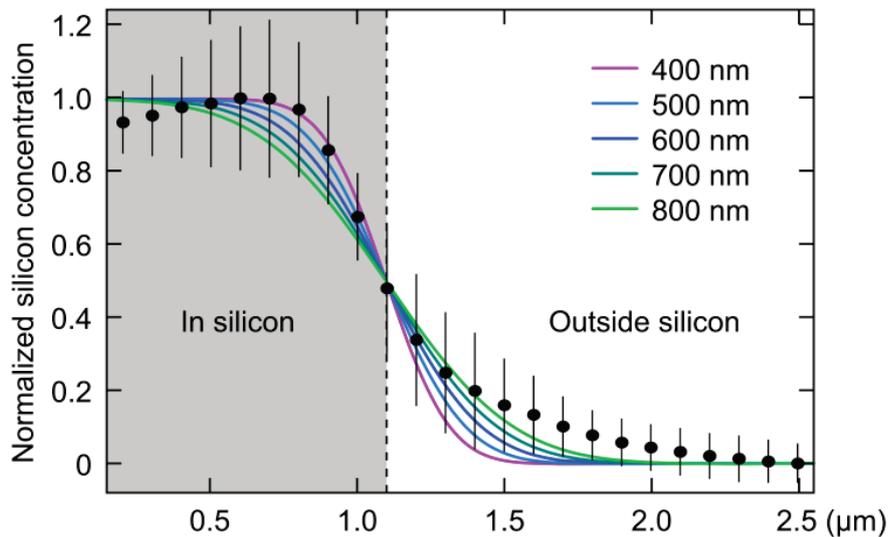


Figure 2.23 – Comparaison entre un profil normalisé de la concentration en silicium réalisé avec le spectromètre Raman et perpendiculairement à la bordure d'un échantillon de calibration de silicium (cercles noirs) et un modèle de convolution entre une marche représentant une interface sans diffusion et un faisceau de forme gaussienne pour plusieurs tailles de faisceau (courbes, les largeurs de faisceau à mi-hauteur sont précisées sur la figure).

### III.3.b.ii. Des profils de concentration aux coefficients de diffusion

Les cartes de  $D/(D+H)$  réalisées par spectrométrie Raman et par NanoSIMS montrent que pour ces faibles températures et les durées d'expérience utilisées (14h et 240h), les profils de diffusion sont très courts, de l'ordre du micron, et que la concentration en deutérium est nulle au centre des cristaux. Dans le cas des expériences à basse température (315°C et 350°C), il est donc possible de considérer le cristal d'antigorite comme un demi-espace infini de concentration initiale en deutérium nulle. De plus, des simulations d'évolution de la concentration dans les expériences en presse Belt (échantillon analysé par spectroscopie Raman) ont montré qu'à 315°C sur une durée de 14 heures, les échanges D/H entre l'antigorite et l'eau ne sont pas assez importants pour changer la composition isotopique du fluide de manière significative (Chapitre 3, partie III), il est donc possible de considérer la composition isotopique de l'eau constante et égale à la composition de départ. La préparation de l'expérience en cellule à enclumes de diamant (échantillon analysé par NanoSIMS) permet d'avoir un volume d'eau bien supérieur au volume de roche, assurant ainsi une composition isotopique du fluide constante. Pour les deux types d'expériences, Belt et cellule à enclumes de

diamants, l'eau peut donc être considérée comme un demi-espace infini de composition isotopique constante pendant toute la durée de l'expérience, gardant la composition isotopique de départ  $D/(D+H) = 1$ . Il est donc possible d'utiliser un modèle de diffusion à travers une interface séparant deux demi-espaces infinis, l'un étant l'antigorite et l'autre étant l'eau  $D_2O$  (Ingrin and Blanchard, 2006) (équation 2.2)

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{d}{2\sqrt{D_{D/H}t}}\right) \quad 2.2$$

$C$  est la concentration en deutérium  $D/(D+H)$  en un point donné,  $C_0$  est la concentration dans le cristal ( $C_0 = 0$ ) et  $C_1$  est la concentration dans l'eau ( $C_1 = 1$ ).  $d$  est la distance de diffusion,  $D_{D/H}$  le coefficient d'inter-diffusion  $D/H$  et  $t$  la durée de l'expérience.

Les profils de diffusion  $D/H$  ont été systématiquement réalisés perpendiculairement aux interfaces de diffusion du cristal. Les profils commencent dans un grain (ou sous-grain) d'antigorite, traversent deux interfaces antigorite-eau et eau-antigorite séparées par une distance négligeable et se terminent dans un autre grain (ou sous-grain) d'antigorite. Les observations de profils de diffusion de part et d'autre d'une interface entre deux grains (ou deux sous-grains) montrent que, dans la plupart des cas, les profils de diffusion présentent une symétrie axiale de forme gaussienne dont l'axe est l'interface entre les grains. Le profil de diffusion de part et d'autre de l'interface correspond à l'intersection de deux fonctions erreur qui modélisent la diffusion  $D/H$  (Figure 2.24). En première approximation, la somme de deux fonctions erreur de signe opposé peut être assimilée à une gaussienne. Les profils de diffusion obtenus expérimentalement ont donc été modélisés par des gaussiennes dont la hauteur apparente  $C_{\max}$  et la largeur à mi-hauteur FWHM ont été mesurées pour chacune d'entre elles (Figure 2.24). La similitude de taille entre le diamètre du faisceau et les distances de diffusion a plusieurs conséquences sur la forme des profils mesurés.  $C_{\max}$  sera plus basse que la concentration vraie, alors que FWHM sera plus grande que la largeur à mi-hauteur vraie. Afin de s'affranchir du biais d'échantillonnage et d'obtenir les concentrations et les largeurs à mi-hauteur vraies, des abaques  $C_{\max}$  versus  $D_{D/H}$  et FWHM versus  $D_{D/H}$  ont été réalisés.

Dans le cas du faisceau de la NanoSIMS, de 400  $\mu\text{m}$  de diamètre, les abaques ont été réalisés pour les deux formes de faisceau utilisées précédemment, une forme de faisceau gaussienne et une forme de faisceau rectangulaire (Figure 2.25). Les deux formes de faisceau mènent à des valeurs de diffusivité proches. Les profils de diffusion sont plus larges dans la direction perpendiculaire à  $c^*$  que dans la direction parallèle à  $c^*$ . Pour les profils perpendiculaires à  $c^*$ , l'abaque FWHM versus  $D_{D/H}$  a été utilisé. Dans le cas des profils parallèles à  $c^*$ , le résultat est peu précis ou indéterminé si  $\text{FWHM} < 800 \text{ nm}$ . Les diffusivités des profils parallèles à  $c^*$  ont donc été obtenues grâce à l'abaque  $C_{\max}$  versus  $D_{D/H}$ . Néanmoins la concentration n'ayant pas été calibrée par un standard de composition

isotopique proche et de matrice similaire, les valeurs de  $C_{\max}$  ont été calibrées d'après les résultats de diffusivité obtenus sur les profils perpendiculaires à  $c^*$  déduits de l'abaque FWHM versus  $D_{D/H}$ . Pour chaque profil de diffusion, la diffusivité est calculée en faisant la moyenne des valeurs obtenues avec un faisceau de forme gaussienne ou rectangulaire. Pour chaque direction (perpendiculaire et parallèle à  $c^*$ ) le coefficient d'inter-diffusion  $D_{D/H}$  a été calculé en moyennant tous les résultats des profils de la direction donnée.

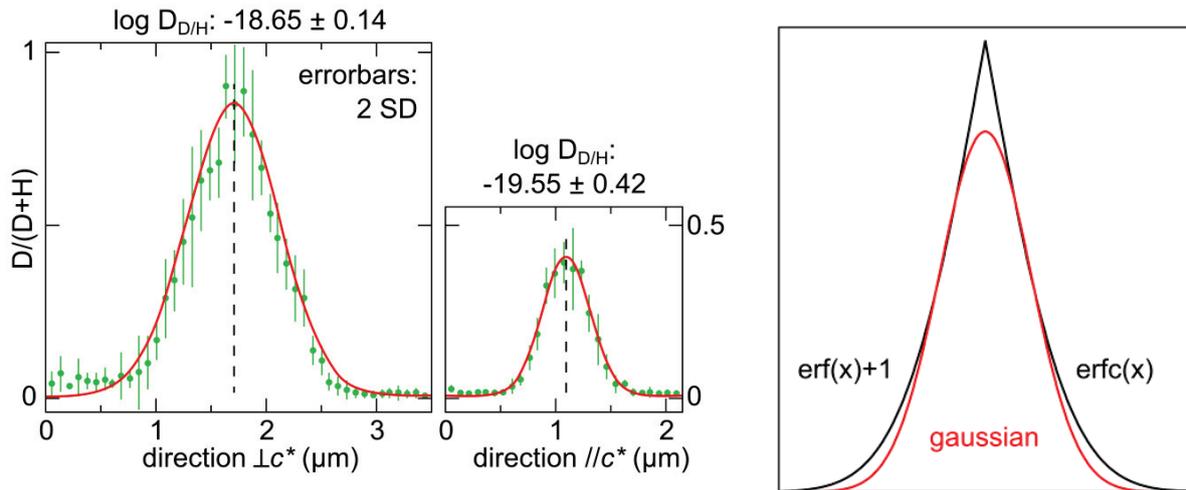


Figure 2.24 – À gauche, exemples de modélisations de l'évolution du rapport  $D/(D+H)$  à travers une interface de l'expérience CED03 dans la direction perpendiculaire (profil 2) et la direction parallèle à l'axe  $c^*$  (profil 4b), pour la localisation des profils, voir Figure 2.19. À droite, comparaison des formes des fonctions erreur (erf) et fonction erreur conjuguée (erfc) et d'une gaussienne.

Dans le cas du faisceau du spectromètre Raman, de  $500 \mu\text{m}$  de diamètre, les abaques ont été réalisés pour un faisceau de forme gaussienne (Figure 2.26). Les largeurs de profils étant très faibles, l'abaque de FWHM en fonction de la diffusivité ne sera pas suffisamment précis, c'est donc l'abaque de  $C_{\max}$  en fonction de la diffusivité qui a été utilisé afin de déterminer les diffusivités des profils réalisés en spectroscopie Raman sur l'échantillon ayant été soumis à une température de  $315^\circ\text{C}$ .

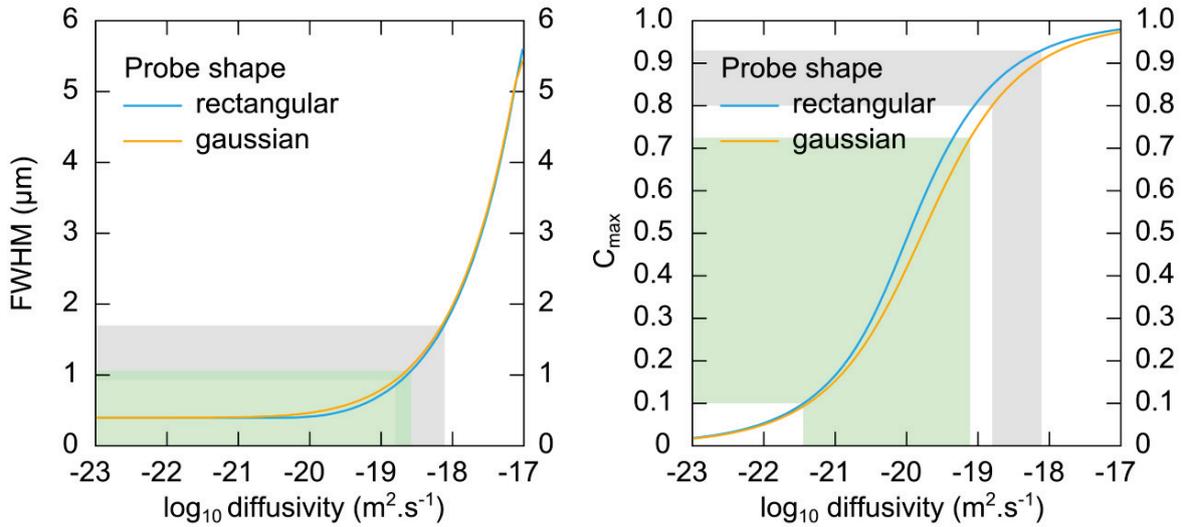


Figure 2.25 – Abaques permettant d’obtenir la diffusivité du deutérium pour l’expérience de basse température (350°C) analysée par NanoSIMS (diamètre de faisceau de 400 nm) à partir des paramètres de la gaussienne modélisant le pic de concentration du deutérium pour un profil réalisé perpendiculairement à une fracture, soit en utilisant la largeur à mi-hauteur de cette gaussienne (à gauche), soit en utilisant la concentration maximale en deutérium (à droite). Ces abaques ont été réalisés pour deux formes de faisceau : un faisceau de forme gaussienne (orange) et un faisceau de forme rectangulaire (en bleu).

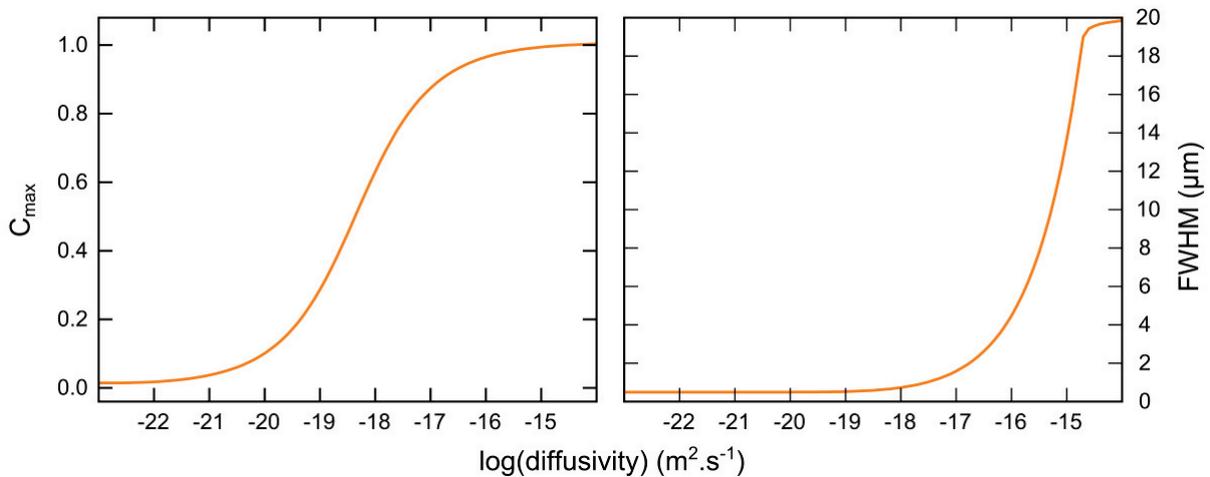


Figure 2.26 – Abaques permettant d’obtenir la diffusivité du deutérium pour l’expérience de basse température (315°C) analysée par spectroscopie Raman (diamètre de faisceau de 500 nm) à partir des paramètres de la gaussienne modélisant le pic de concentration du deutérium pour un profil réalisé perpendiculairement à une fracture, soit en utilisant la largeur à mi-hauteur de cette gaussienne (à droite), soit en utilisant la concentration maximale en deutérium (à gauche). Ces abaques ont été réalisés en considérant une sonde de forme gaussienne.

#### IV. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ET ANALYSE CHIMIQUE

La microscopie électronique à balayage a été utilisée, d'une part, pour imager les échantillons avec une résolution supérieure à la microscopie optique en lumière réfléchiée et, d'autre part, pour analyser les veines riches en nickel. Le microscope électronique à balayage (MEB) a permis de caractériser les échantillons de départ et d'imager les résultats des expériences en presse Belt, afin d'identifier la géométrie des grains analysés par spectroscopie Raman, et de comparer les caractéristiques des cartographies isotopiques aux caractéristiques physiques des échantillons telles que les fractures, les clivages et la déformation des grains. La spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage sont donc deux méthodes complémentaires d'analyse des échantillons (Tableau 2.6). Le MEB a également permis d'imager et d'analyser des veines riches en nickel qui ont cristallisé pendant l'expérience. La microscopie électronique a été choisie par rapport à la microscopie optique afin de pouvoir étudier finement certaines structures, telles que certaines fractures et les veines riches en nickel, qui ont des tailles caractéristiques inférieures au micron (Figure 2.27).

	<b>Spectroscopie Raman</b>	<b>MEB</b>
Type de mesure	Mesure de vibrations des liaisons	Mesure des émissions de rayons X lors du bombardement électronique
Éléments mesurables	Détection de l'H et du D	Détection à partir du C/H, métaux (Fe, Ni),...
Type de données	Cartes et profils de diffusion	Géométrie des grains, croissances cristallines et porosité
Identification	Identification des minéraux	Établissement de formules chimiques
Information spectrale	Sensible aux orientations cristallographiques (hauteurs de pics relatives)	Sensible à la topographie, chimie, orientation cristallographique (non discriminables)
Résolution imagerie / analyse	Imagerie : optique Spectroscopie : résolution de 500 nm pour le spectromètre Raman imageur confocal	Imagerie : résolution env. 10 nm Analyse : résolution env. 50-500 nm La résolution dépend entre autre de la composition de l'échantillon analysé et de la tension d'accélération du faisceau incident

**Tableau 2.6 – Tableau comparatif de la spectroscopie Raman et de la microscopie électronique à balayage.**

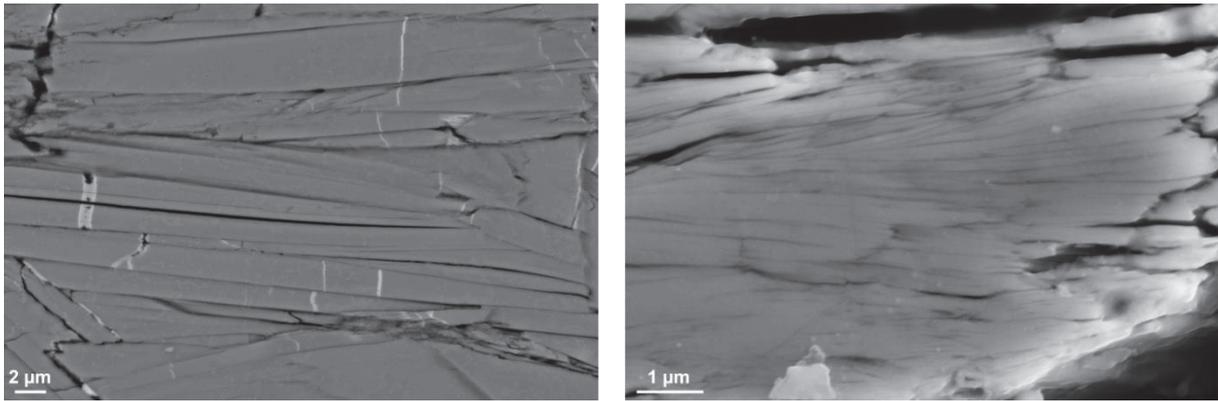


Figure 2.27 – À gauche : images en électrons rétrodiffusées de veines de nickel (lignes subverticales plus brillantes), les largeurs des veines de cette image sont représentatives des veines trouvées dans le reste de cet échantillon et dans les autres échantillons étudiés. À droite : image en électrons secondaires d'un grain d'antigorite micro-fracturé, la petite taille et la densité des fractures nécessite l'utilisation de la microscopie électronique par rapport à la microscopie optique.

## IV.1. Caractéristiques et détecteurs du MEB

Le MEB utilisé au cours de cette thèse est un Zeiss supra 55 VP. La source des électrons est une pointe en tungstène. Une fois extrait de la pointe, le faisceau d'électrons est nettoyé et focalisé par une série de lentilles électromagnétiques (Figure 2.28). Une particularité du microscope utilisé est la colonne Gemini : avant de franchir la succession de lentilles électromagnétiques, le faisceau est accéléré 8 kV au-dessus de la tension d'accélération souhaitée, il traverse la série de lentilles, puis son énergie est décélérée de 8 kV pour retrouver l'énergie souhaitée par l'utilisateur juste avant de passer par les lentilles de balayage. Ce processus permet de diminuer les aberrations sphériques et chromatiques dues à l'imperfectibilité des lentilles électromagnétiques et plus faibles à haute tension d'accélération des électrons.

### IV.1.a. Imagerie à haute résolution

Plusieurs types de détecteurs peuvent être associés au microscope électronique à balayage (MEB). Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé des détecteurs d'électrons secondaires et d'électrons diffusés pour l'imagerie et un détecteur de rayons X pour l'analyse chimique. Les détecteurs d'électrons secondaires sont sensibles à la topographie de l'échantillon, à la composition chimique et à l'orientation cristallographique. Ces détecteurs permettent d'acquérir un signal moins bruité que celui des autres détecteurs et ils restent sensibles à basse tension d'accélération du faisceau incident (1-5 kV). Ils ont donc été utilisés pour imager des zones nécessitant une résolution

spatiale élevée, telles que des zones micro-fracturées avec une densité de fractures de plusieurs dizaines de fractures par micromètre (Figure 2.27).

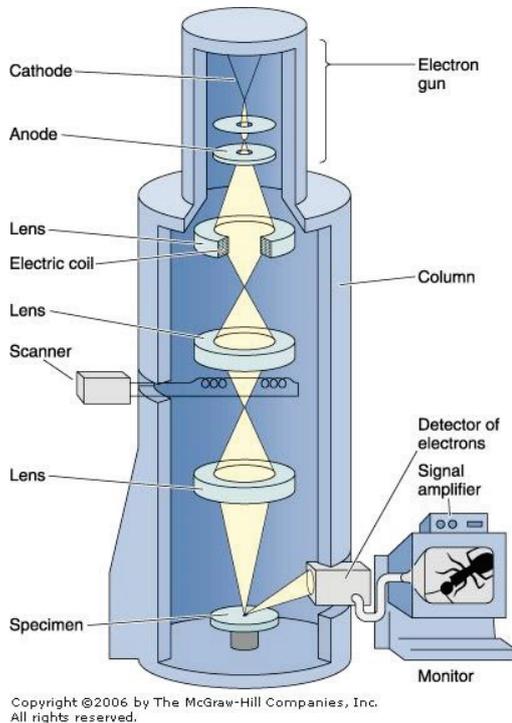


Figure 2.28 – Schéma d'un microscope électronique à balayage.

#### IV.1.b. Imagerie et analyse chimique

Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est sensible aux variations de la composition chimique de l'échantillon : plus la zone analysée a un numéro atomique moyen élevé, plus elle apparaît brillante. Ce détecteur a été utilisé pour repérer les recristallisations riches en nickel. Le nickel ayant un numéro atomique plus élevé que le reste des constituants de la roche, les zones riches en nickel apparaissent plus brillantes sur l'image faite à partir du signal d'électrons rétrodiffusés (Figure 2.27). Néanmoins, ce détecteur ne donne pas la composition chimique de l'échantillon, pour cela il est nécessaire d'utiliser le détecteur d'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX ou EDS, energy dispersive X-ray spectroscopy). Il permet d'obtenir des analyses ponctuelles, des profils ou des cartes de composition chimique avec une précision de l'ordre de un pour cent et une résolution spatiale inférieure à la centaine de nanomètres. Les cartes de composition chimique, et notamment celles du nickel, permettent de vérifier si les zones claires visibles sur les images acquises par le détecteur d'électrons rétrodiffusés sont bien des zones riches en nickel. Les acquisitions de profils ont été utilisées sur des profils perpendiculaires aux veines riches en nickel. L'analyse chimique par EDX est

une méthode semi-quantitative, cette méthode a donc été utilisée principalement pour étudier des variations de concentration, notamment dans les veines riches en nickel.

## IV.2. Résolution spatiale du MEB

### IV.2.a. Résolution spatiale et tension d'accélération des électrons incidents

Il est important de comprendre les interactions entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon afin de connaître l'ordre de grandeur de la résolution des images et des analyses EDX pour pouvoir faire ensuite une bonne interprétation. Plus la tension d'accélération des électrons du faisceau incident est élevée, plus l'énergie des électrons du faisceau incident est élevée. Les électrons pénètrent alors plus profondément dans l'échantillon et ont suffisamment d'énergie pour ressortir de l'échantillon et être analysés. Le volume d'interaction, ou poire d'interaction, entre les électrons du faisceau incident et l'échantillon est alors plus grand (Figure 2.29). La résolution dépend également de la composition chimique de l'échantillon, une zone ayant un numéro atomique moyen plus élevé ayant tendance à freiner davantage les électrons du faisceau incident et donc à diminuer le volume de la poire d'interaction. Baisser la tension d'accélération du faisceau d'électrons incident du MEB permet d'obtenir une meilleure résolution horizontale et verticale pour un échantillon donné. Néanmoins baisser la tension d'accélération génère d'autres difficultés : les aberrations du faisceau d'électrons incident dues à l'imperfectibilité des lentilles électromagnétiques sont plus difficilement corrigibles et le nombre de photons X à collecter est plus réduit.

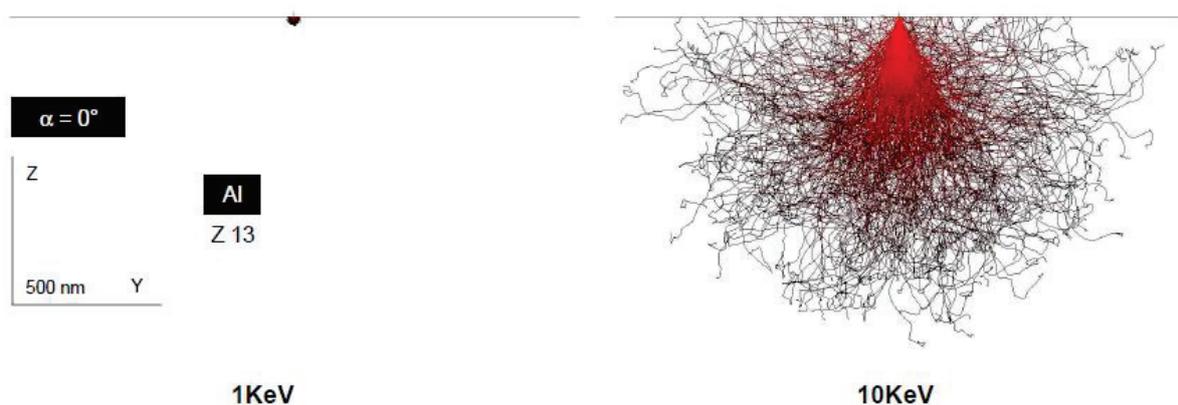


Figure 2.29 – Simulations de Monte-Carlo des trajets possibles d'un électron du faisceau incident dans un échantillon d'aluminium, pour une énergie de 1 keV à gauche, et 10 keV à droite.

#### IV.2.b. Résolution spatiale et analyse chimique

L'analyse EDX d'un élément donné nécessite de fixer la tension d'accélération du faisceau d'électrons incident à une valeur au moins deux fois supérieure à la valeur de l'énergie de transition de cet élément. Les éléments qui nous intéressent principalement dans les roches que nous étudions sont l'oxygène O, le silicium Si, le magnésium Mg, le fer Fe et le nickel Ni. Parmi ces éléments, ce sont le fer et le nickel qui ont les énergies de transition les plus élevées : la raie  $K_{\alpha}$  a une énergie de 6.4 keV pour le fer et de 7.5 keV pour le nickel, la raie  $L_{\alpha}$  a une énergie de 0.71 keV pour le fer et de 0.85 keV pour le nickel. En général ce sont les raies  $K_{\alpha}$  qui sont utilisées pour déterminer la composition. Dans le cas présent, cela nécessiterait d'utiliser une tension d'accélération des électrons incidents de plus de 15 keV afin d'exciter les électrons de l'orbitale atomique K des atomes de fer et de nickel.

Les recristallisations riches en nickel qui ont été analysées se sont faites dans des fractures dont la largeur est inférieure au micromètre (Figure 2.27). Pour les analyser il est donc important de réduire le plus possible la poire d'interaction des électrons dans l'échantillon. Pour cette raison, la tension d'accélération du faisceau est fixée au maximum à 10 kV et ce sont les raies  $L_{\alpha}$  qui ont été utilisées pour analyser le fer et le nickel. Dans un matériau à transmission homogène, la transmission des électrons est égale au produit du coefficient d'atténuation et de la longueur du chemin qui peut être effectué par les électrons. Le coefficient d'atténuation pour le fer et le nickel dans l'olivine et la serpentine est environ 100 fois plus élevé pour les raies  $L_{\alpha}$  par rapport aux raies  $K_{\alpha}$  (Figure 2.30), la distance parcourue par les électrons dans l'échantillon en est d'autant plus réduite et la résolution spatiale des analyses meilleure. Des profils EDX ont été réalisés perpendiculairement à des veines où de la matière riche en nickel a cristallisé. Les profils EDX du nickel réalisés avec les raies  $L_{\alpha}$  ont tendance à être moins étalés et correspondent mieux aux limites de fractures observables en électrons rétrodiffusés que les profils réalisés avec les raies  $K_{\alpha}$ .

La serpentine des échantillons de départ ne contient pas de nickel en concentration détectable en EDX. Dans le cas d'une acquisition de données strictement ponctuelle, le profil de nickel devrait présenter des sauts de concentration abrupts aux limites de la fracture. Le magnésium, dont la concentration diminue dans la fracture, devrait présenter un profil inverse. Pourtant aux limites de la fracture, les concentrations de ces deux éléments varient progressivement (Figure 2.31). On peut noter que les valeurs des pentes des profils aux limites de la fracture sont plus faibles pour le magnésium que pour le nickel (Figure 2.31). Le magnésium a été analysé grâce à la raie  $K_{\alpha}$  à 1.25 keV alors que le nickel a été analysé avec la raie  $L_{\alpha}$  à 0.85 keV. Le coefficient d'atténuation dans la serpentine est presque deux fois plus important pour la raie  $L_{\alpha}$  du Ni (0.85 keV) que pour la raie  $K_{\alpha}$  du magnésium (1.25 keV) (Figure 2.30), expliquant les différences de pente des profils. Dans des

conditions de travail identiques, les analyses EDX ont donc une meilleure résolution spatiale pour l'analyse du nickel que pour celle du magnésium.

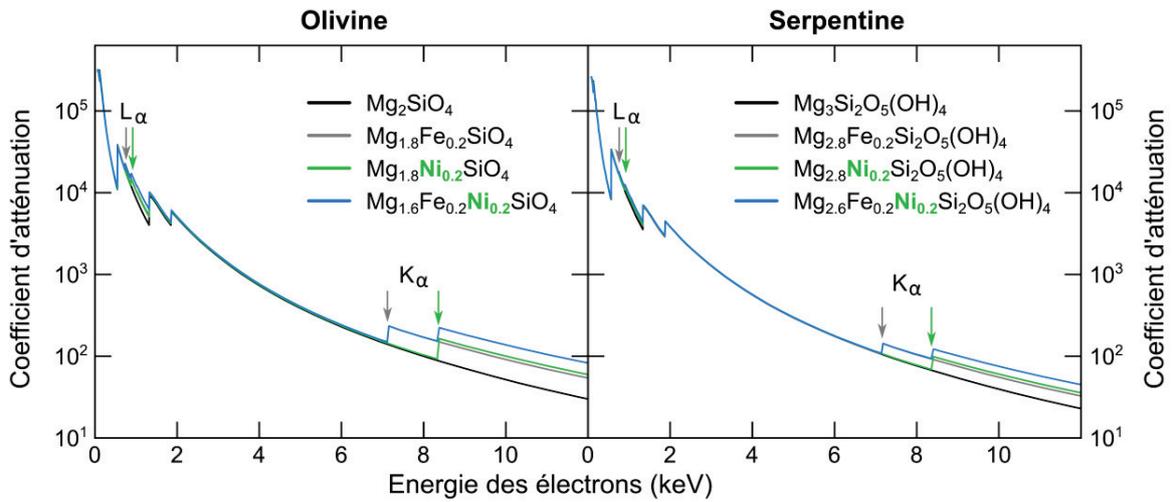


Figure 2.30 - Coefficient d'atténuation en fonction de l'énergie des électrons dans l'olivine (à gauche) et dans la serpentine (à droite) pour des compositions variables en magnésium, en fer et en nickel. Les flèches désignent les sauts de coefficient d'atténuation dus aux interactions entre les électrons incidents et les électrons des orbitales K<sub>α</sub> et L<sub>α</sub> du fer (flèches grises) et du nickel (flèches vertes).

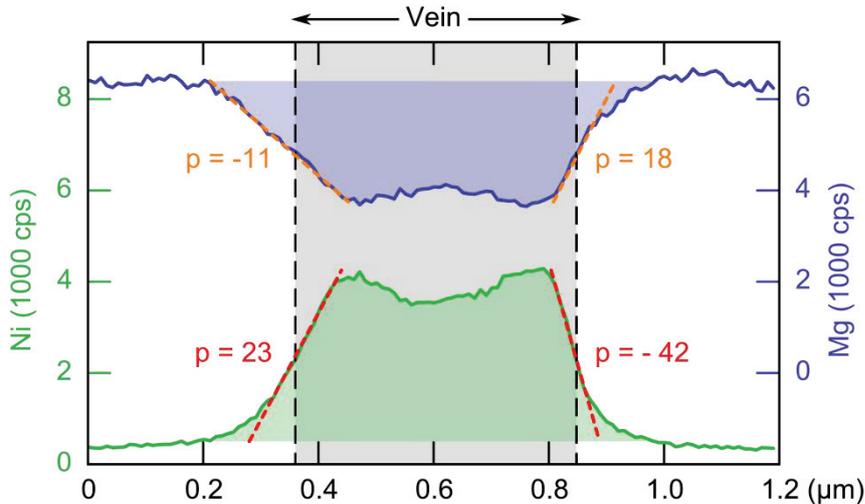


Figure 2.31 - Profils de nickel et de magnésium perpendiculaires à une veine riche en nickel. La zone localisée dans la veine est délimitée par les pointillés noirs et la zone grisée. Les pentes des profils aux limites de la fracture sont tracées en pointillés colorés et les valeurs correspondantes sont indiquées pour chaque limite et chaque élément.

### IV.3. Détermination de la porosité locale

Dans un premier temps, des tests ont été menés pour traiter les images MEB par un logiciel de traitement d'images (ImageJ), afin de discriminer les zones de porosité, d'un niveau de gris globalement plus foncé, des zones d'antigorite, d'un niveau de gris globalement plus clair. Un traitement classique de ce type d'image consiste à établir un seuil dans les niveaux de gris au-dessus duquel les zones concernées correspondent à la roche et au-dessous duquel les zones concernées

correspondent à la porosité. Néanmoins deux difficultés dues à l'imagerie MEB compliquent le traitement de ces images en routine par des logiciels de traitement d'image. Sur certaines images les niveaux de gris des zones d'antigorite sont assez hétérogènes, c'est-à-dire que le niveau de gris moyen (gm1) d'une zone d'antigorite peut être assez différent du niveau de gris moyen (gm2) d'une autre zone d'antigorite, à tel point que dans cette nouvelle zone le niveau de gris moyen des porosités peut être gm1, rendant impossible la discrimination entre antigorite et porosité sur toute l'image (Figure 2.32). La deuxième difficulté est que certaines fractures actives sont très fines, leur niveau de gris est donc peu différent du niveau de gris de l'antigorite. Si les niveaux de gris entre porosité et roche sont trop peu différents, le bruit de l'image a alors tendance à rendre impossible la délimitation de la porosité par rapport à l'antigorite (Figure 2.32). Ces porosités importantes dans le processus de diffusion sont donc difficiles à traiter en routine par des logiciels d'imagerie. Pour parer à ces difficultés techniques, il a donc été choisi de redessiner la porosité à la main à partir des images MEB, puis de numériser les calques afin de quantifier la porosité numériquement (Figure 2.32).

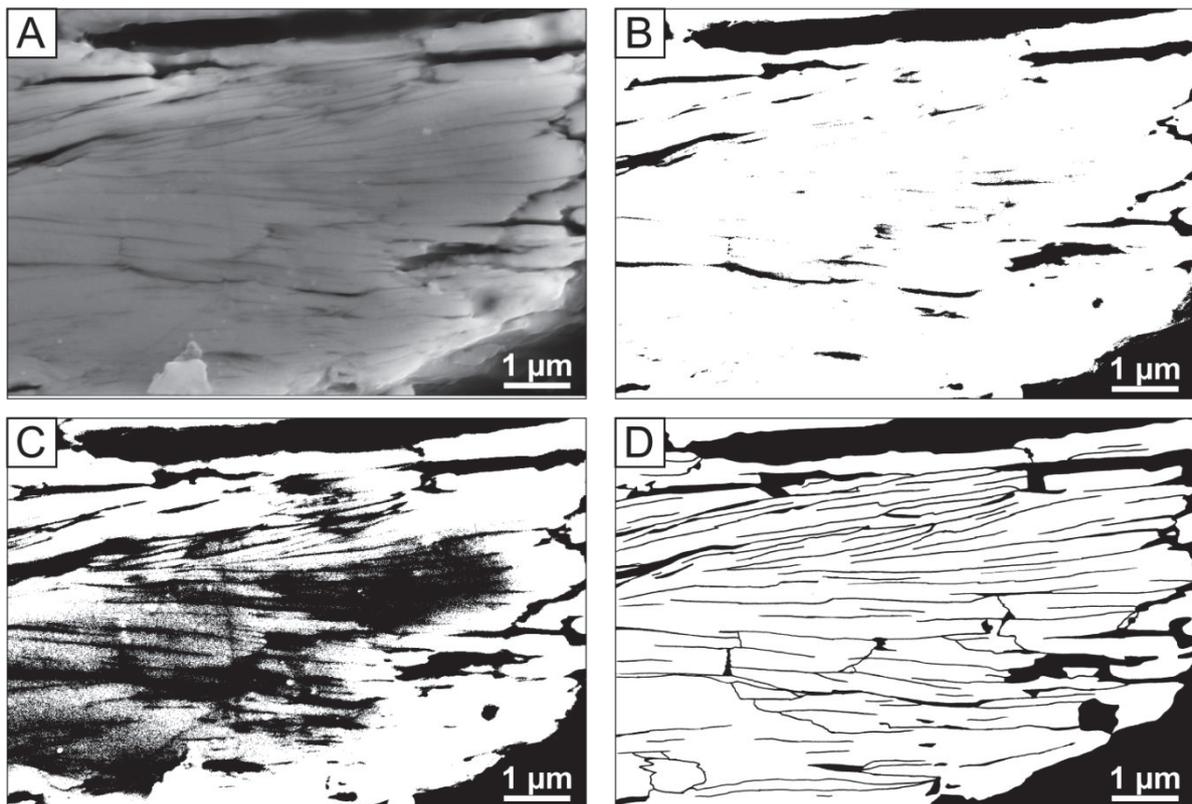


Figure 2.32 – Traitement des images MEB pour obtenir la porosité de l'échantillon. A) Image MEB en électrons secondaires. B) Seuillage de l'image MEB avec un seuil bas, qui permet de ne pas échantillonner des zones de l'antigorite (blanc), mais qui ne permet pas d'échantillonner toute la porosité (noir). C) Seuillage de l'image MEB avec un seuil un peu plus élevé, toute la porosité n'est pas prise en compte, et certains niveaux de gris de l'antigorite sont interprétés comme de la porosité. D) Scan du dessin de la porosité sur calque à la main, antigorite en blanc et porosité en noir.

## V. DE L'ÉCHANTILLON MACROSCOPIQUE AUX PROPRIÉTÉS DE L'ANTIGORITE

### V.1. Résumé schématique de la méthode

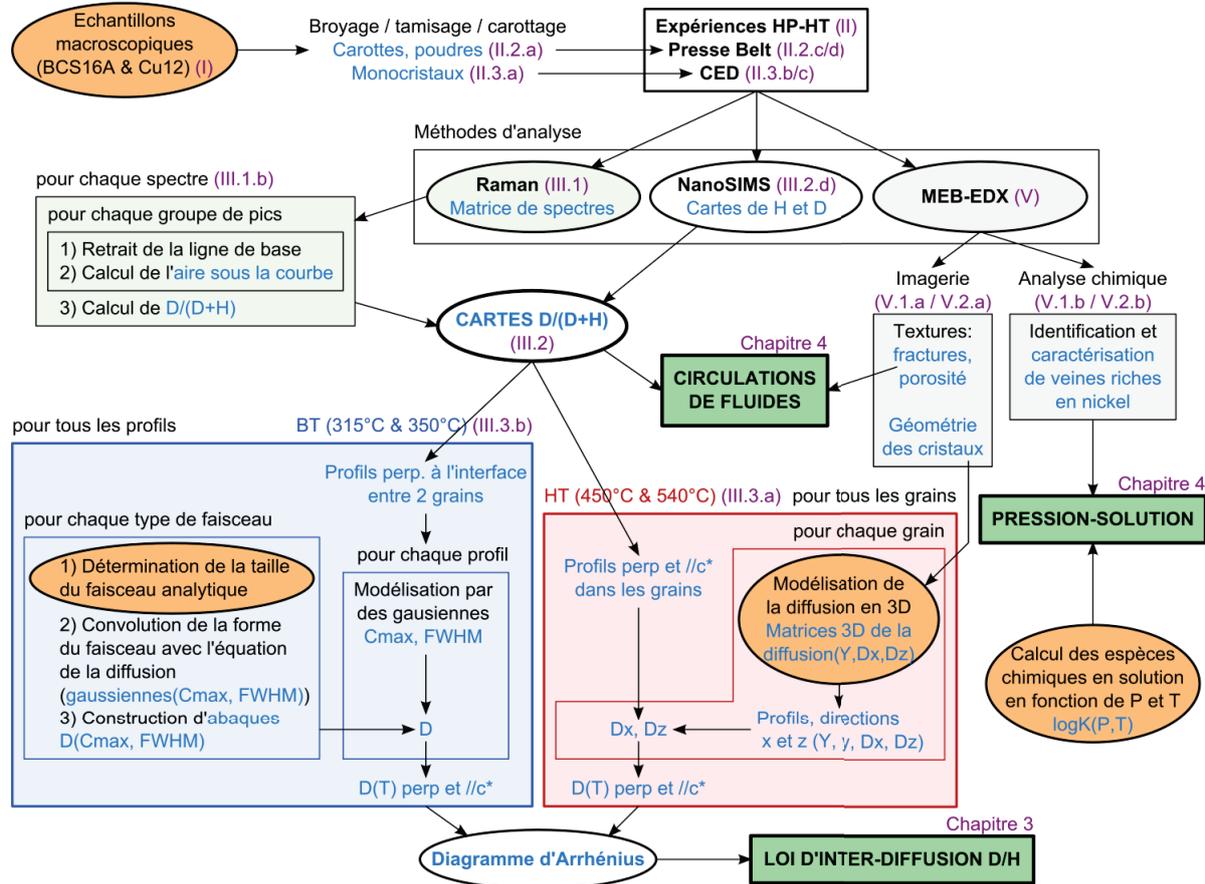


Figure 2. 33 – Schéma synthétique des méthodes utilisées pour obtenir certaines propriétés de transport de l'eau dans l'antigorite (loi d'inter-diffusion D/H, perméabilité, loi rhéologique). Les bulles orange correspondent aux données de départ et les cadres verts aux résultats. Le texte bleu indique les données de sortie qui vont servir de données d'entrée à l'étape suivante et le texte prune indique les parties du chapitre 2 ou l'étape de la méthode est détaillée.

### V.2. Une question de temps

De nombreuses étapes sont nécessaires pour passer des échantillons macroscopiques aux coefficients d'inter-diffusion et à la caractérisation post-mortem des échantillons. Ces étapes prennent des durées variables qui sont récapitulées dans la Figure 2.34. Pour rappel, 20 expériences en presse Belt et 4 expériences en CED ont été réalisées. Si certaines étapes peuvent être mutualisées pour plusieurs expériences (broyage/tamisage), la réalisation de l'ensemble de ces

expériences et la quantification des résultats représentent un volume important en temps, avant d'en arriver à leur interprétation.

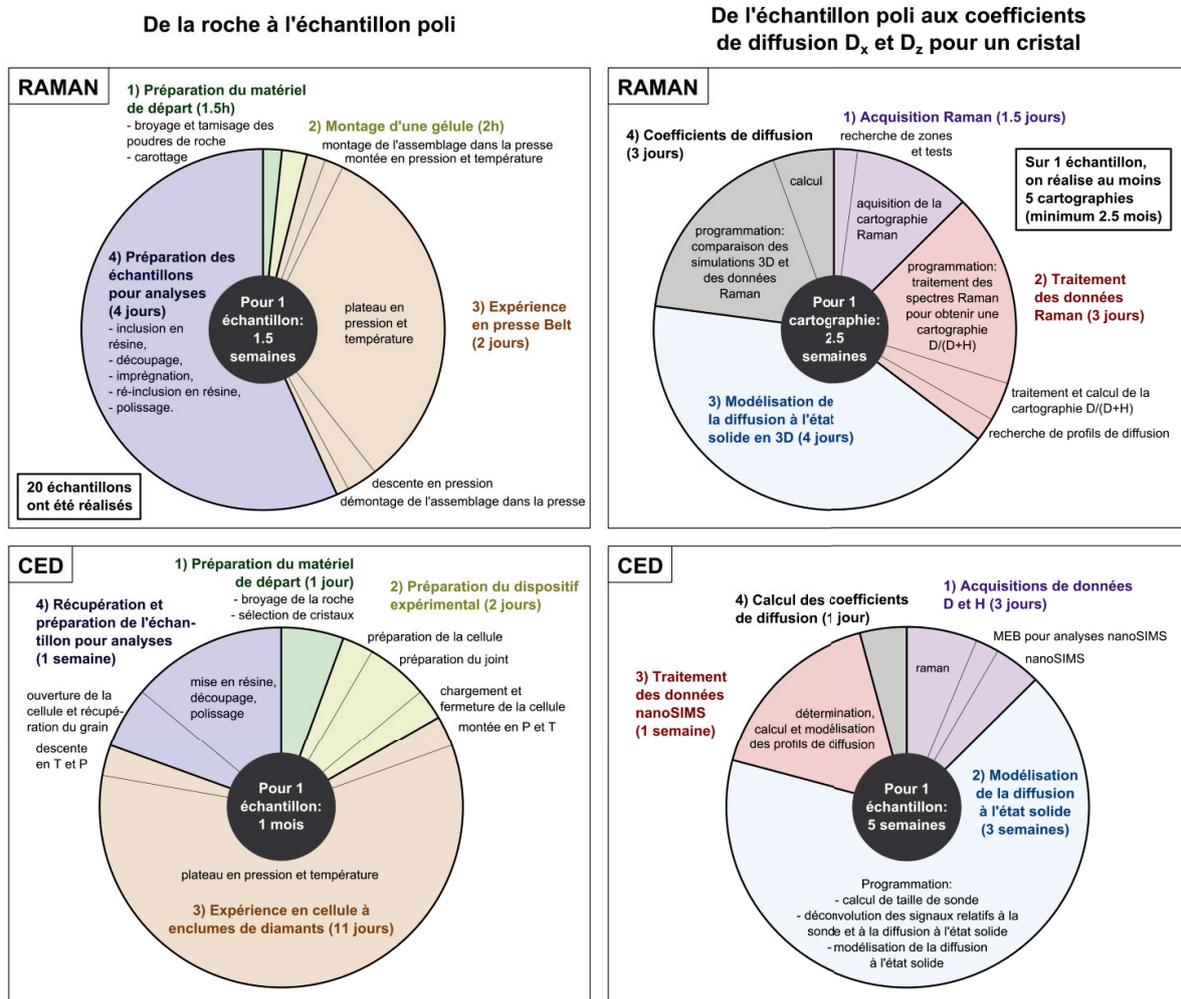


Figure 2.34 – Estimation du temps passé pour obtenir les coefficients de diffusion à l'état solide à partir de la roche macroscopique, pour les expériences en presse Belt analysées par spectroscopie Raman et pour les expériences en cellule à enclumes de diamant analysées par NanoSIMS.

L'étude des circulations de fluides et de la pression-solution nécessite essentiellement d'acquérir des images MEB, de faire des analyses EDX des échantillons et de réaliser un traitement complémentaire des données de spectroscopie Raman.

La première étape de l'étude des circulations de fluides aqueux est l'estimation de la porosité. Cela a été réalisé par imagerie MEB des échantillons. Afin d'avoir un maximum de résolution, chaque image résulte d'un scan d'environ 2 min. La localisation des zones et l'imagerie a nécessité plusieurs journées de MEB. Ensuite, les images sont décalquées à la main et numérisées, ces étapes demandent environ une heure par image. Le calcul des quantités de fluides ayant interagi

avec l'antigorite, le calage des images des interactions fluides-roche et de la porosité, et la comparaison de zones identiques sur les deux images réclame environ deux heures par image. Sachant qu'une quinzaine d'images ont été réalisées, l'acquisition et le traitement des données pour cette étude a nécessité environ trois semaines.

L'étude des phénomènes de pression-solution demande d'utiliser à la fois l'imagerie MEB et l'analyse EDX, parce que les recristallisations enrichies en nickel sont visibles en électrons rétrodiffusés. Pour certifier la formation de ces zones pendant l'expérience, des cartographies ou des profils de nickels sont réalisés par analyse EDX. Ces zones étant très petites et les quantités de nickel relativement faibles, une imagerie correctement définie de ces zones nécessite 15 à 30 minutes de scan, la recherche et l'imagerie de ces zones a donc nécessité plusieurs semaines.

## VI. ANNEXES

### VI.1. Courbe de calibration de la température pour la presse Belt

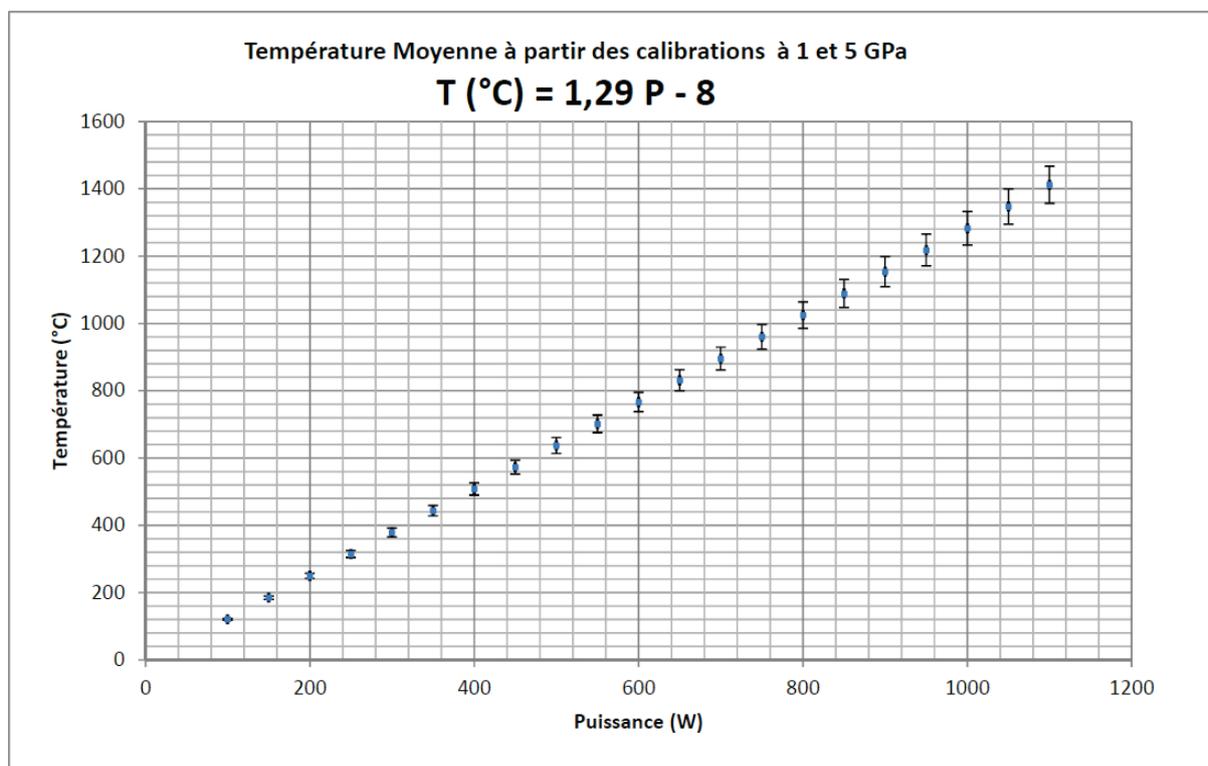


Figure 2.35 – Courbe de calibration de la température en fonction de la puissance pour la presse Belt.

VI.2. Courbe d'étalonnage de la pression à température ambiante pour la presse Belt

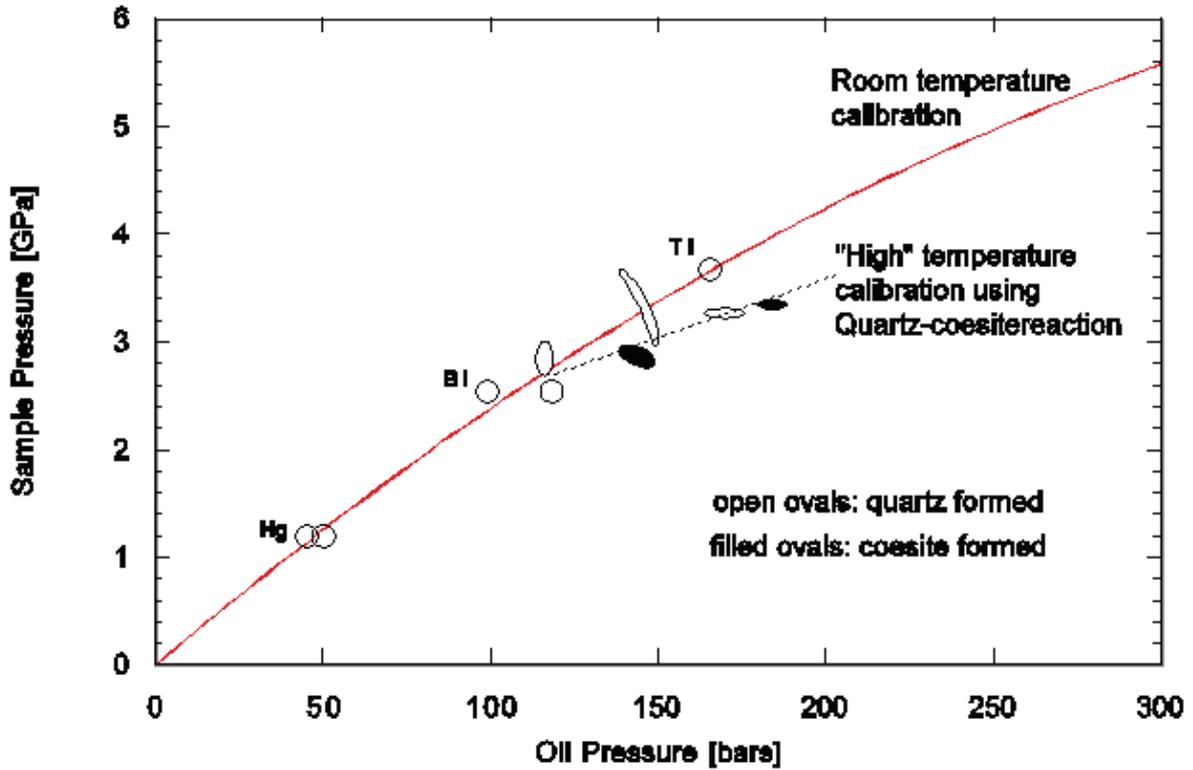


Figure 2.36 – Courbe de calibration de la pression sur l'échantillon en fonction de la pression d'huile de la presse Belt. Mesure de la résistance de métaux sous pression (Decker et al., 1972).

Métal	Transition	Pression (GPa)
Hg	fusion	1.25 ± 0.05
Bi	I→II	2.55 ± 0.10
Tl	II→III	3.7 ± 0.1

Vérification de l'étalonnage en pression à haute température : transition de phase Quartz → Coésite (Mirwald and Massonne, 1980) :  $P_{\text{transition}}(\text{GPa}) = 1.59 + 0.0134 T (\text{°C})$





## **Inter-diffusion D/H dans les serpentines**

---

<b>I. Introduction</b>	<b>110</b>
<b>II. Diffusion D/H dans les serpentines</b>	<b>111</b>
II.1. Résumé en français	111
II.2. Article accepté avec révisions à Geochimica and Cosmochimica Acta	111
<b>III. Complément : modèle d'évolution de la composition isotopique du fluide dans les expériences en presse Belt</b>	<b>148</b>
<b>IV. Annexe : résultats détaillés des expériences à 450°C et 540°C</b>	<b>151</b>

---

## I. INTRODUCTION

Le but de cette thèse est d'étudier comment les fluides aqueux circulent dans la roche et interagissent avec elle au niveau des zones de subduction afin de comprendre leur rôle dans les zones de subduction. D'après la littérature, les fluides circulent le long de l'interface entre la plaque plongeante et le coin de manteau et s'accumulent dans le coin de manteau. Les fluides circulent à travers la roche par diffusion et par percolation aux joints de grain ou dans des fractures. Afin de discriminer ces deux phénomènes, la première étape est de quantifier la diffusion à l'état solide. La couche de péridotite mantellique située juste au-dessus de l'interface entre la plaque plongeante et le coin de manteau étant très hydratée, elle est donc très serpentinisée. L'espèce de serpentine stable dans les conditions de température et de pression des zones de subduction est l'antigorite. C'est donc la diffusion à l'état solide dans l'antigorite qui a été étudiée et qui est présentée sous forme d'un article scientifique intitulé « D/H diffusion in serpentines ».

Afin de faciliter la lecture de l'article, les noms des échantillons ont été modifiés, la correspondance des noms et les conditions expérimentales sont récapitulées dans le Tableau 3.1.

Échantillon (nom dans la thèse)	Échantillon (nom dans l'article)	Échantillon naturel de départ	Température (°C)	Pression (GPa)	Durée de l'expérience (heures)
Belt1	B540-1	BCS16A	540	3.0	38
Belt6	B540-2	BCS16A	540	3.0	38
Belt7	B540-3	BCS16A	540	3.0	14
Belt21	B540-4	Cu12	540	1.5	14
Belt20	B450	BCS16A	450	3.0	14
CED03	DAC350	Cu12	350	2.5	240
Belt24	B315	Cu12	315	1.5	14

**Tableau 3.1 – Correspondance des noms des échantillons entre la dénomination utilisée dans la thèse et la dénomination utilisée dans l'article et rappel des conditions expérimentales pour les échantillons utilisés dans ce chapitre.**

## II. DIFFUSION D/H DANS LES SERPENTINES

### II.1. Résumé en français

Les interactions entre les fluides aqueux et les roches ultrabasiques sont des processus essentiels dans des contextes variés tels que l'altération hydrothermale sur les corps parents des chondrites carbonées, aux abords des dorsales médio-océaniques et au niveau des zones de subduction. Le suivi des processus et la compréhension des cinétiques de réaction nécessitent de connaître la diffusion de l'eau dans les roches et le fractionnement isotopique des phases minérales prépondérantes, qui se forment dans des conditions hydratées, tels que les serpentines. Nous présentons une étude d'inter-diffusion D/H dans l'antigorite, qui est une variété commune de serpentine. Des expériences de haute température (HT) ont été réalisées en presse belt à 540°C et 3.0 GPa sur des poudres d'antigorite naturelle saturées en D<sub>2</sub>O interstitiel.

L'antigorite étant un phyllosilicate, les coefficients de diffusion ont été obtenus pour les directions cristallographiques parallèles et perpendiculaires aux feuillets de silicate (correspondant respectivement aux directions perpendiculaires et parallèles à l'axe *c*\*). Les équations de l'inter-diffusion D/H déterminées d'après le diagramme d'Arrhénius sont les suivantes :  $D_{D/H} \text{ (m}^2\text{/s)} = 4.71 \times 10^{-2} \times \exp(-207(-33/+58) \text{ (kJ/mol) /RT)}$  perpendiculairement à l'axe *c*\*,  $D_{D/H} \text{ (m}^2\text{/s)} = 1.61 \times 10^{-4} \times \exp(-192(-34/+93) \text{ (kJ/mol) /RT)}$  parallèlement à l'axe *c*\* et  $D_{D/H} \text{ (m}^2\text{/s)} = 7.09 \times 10^{-3} \times \exp(-202(-33/+70) \text{ (kJ/mol) /RT)}$  pour la diffusivité moyenne. En supposant que les coefficients de diffusion de l'antigorite sont les mêmes pour toutes les espèces de serpentines, les mêmes températures de fermeture et les mêmes durées de diffusion ont été appliquées à l'hydrothermalisme de la lithosphère océanique et pour les chondrites CI, CM et CR. Sur Terre, les températures de fermeture pour l'altération hydrothermale sont inférieures à 300°C et dépendent de l'espèce de serpentine considérée parce que les tailles de grain caractéristiques de chaque espèce sont différentes. Les températures de fermeture sont inférieures à 160°C pour les chondrites carbonées et indiquent que les échanges isotopiques D/H ont pu persister à des températures très basses sur les corps parents. Les compositions isotopiques D/H peuvent être associées aux hétérogénéités de taille de grain dans les chondrites carbonées dues à l'altération prolongée de matériel à grain fin avec des températures de fermeture plus basses (environ 80°C).

### II.2. Article publié dans *Geochimica and Cosmochimica Acta*

## D/H diffusion in serpentine

Hélène PILORGE<sup>a,\*</sup>, Bruno REYNARD<sup>a</sup>, Laurent REMUSAT<sup>b</sup>, Sylvie LE FLOCH<sup>c</sup>, Gilles MONTAGNAC<sup>a</sup>,  
Hervé CARDON<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ Lyon, Université Lyon 1, Ens de Lyon, CNRS, UMR 5276 LGL-TPE, F-69622, Villeurbanne, France

<sup>b</sup> Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR CNRS 7590, Sorbonne Universités, UPMC, IRD, Muséum National d'Histoire Naturelle, 57 rue Cuvier, Case 52, 75231 Paris Cedex 5, France

<sup>c</sup> Univ Lyon, Université Lyon 1, CNRS, UMR 5306 Institut Lumière Matière, F-69622, Villeurbanne, France

\* corresponding author: [helene.pilorge@ens-lyon.fr](mailto:helene.pilorge@ens-lyon.fr)

---

**Abstract** — Interactions between aqueous fluids and ultrabasic rocks are essential processes in a broad range of contexts including hydrothermal alteration on the parent body of carbonaceous chondrites, at mid-oceanic ridge, and in subduction zones. Tracking these processes and understanding reaction kinetics require knowledge of the diffusion of water in rocks, and of isotope fractionation in major minerals forming under hydrous conditions, such as serpentines. We present a study of D/H interdiffusion in antigorite, a common variety of serpentine. High-temperature (HT) experiments were performed in a belt apparatus at 540°C and 3.0 GPa on natural antigorite powders saturated with interstitial D<sub>2</sub>O. A low-temperature (LT) experiment was performed in a diamond anvil cell at 350°C and 2.5 GPa on an antigorite single-crystal loaded with pure D<sub>2</sub>O. D/(D+H) ratios were mapped using Raman spectroscopy for the experiments at 315°C, 450°C and 540°C and by NanoSIMS for the experiment at 350°C. As antigorite is a phyllosilicate, diffusion coefficients were obtained for crystallographic directions parallel and perpendicular to the silicate layers (perpendicular and parallel to the *c*\*-axis, respectively). Arrhenius relations for D/H inter-diffusion coefficients were determined to be  $D_{D/H} \text{ (m}^2\text{/s)} = 4.71 \times 10^{-2} \times \exp(-207(-33/+58) \text{ (kJ/mol)} / RT)$  and  $D_{D/H} \text{ (m}^2\text{/s)} = 1.61 \times 10^{-4} \times \exp(-192(-34/+93) \text{ (kJ/mol)} / RT)$  perpendicular and parallel to the *c*\*-axis, respectively, and  $D_{D/H} \text{ (m}^2\text{/s)} = 7.09 \times 10^{-3} \times \exp(-202(-33/+70) \text{ (kJ/mol)} / RT)$  for the bulk diffusivity. Assuming D/H inter-diffusion coefficients for antigorite are the same for all serpentine species, closure temperature and diffusion durations are applied to hydrothermal alteration in the oceanic lithosphere, and in CI, CM and CR chondrites. Closure temperatures lie below 300°C for terrestrial hydrothermal alteration and depend on serpentine variety because they have different typical grain sizes. Closure temperatures lie below 160°C for carbonaceous chondrites, indicating that D/H isotopic exchange may have persisted down to very low temperatures in their parent bodies. Local D/H isotopic compositions may be associated with grain size heterogeneities in carbonaceous chondrites due to protracted alteration of fine-grained material with the lowest closure temperatures (*ca* 80°C).

---

## **Introduction**

Serpentinites are the products of reactions between ultra-mafic rocks and water. Serpentinization commonly occurs near mid-oceanic ridges, at subduction zones and in crustal deep faults. Serpentine is also present in carbonaceous chondrites where they are likely formed by transformation of amorphous silicates (Le Guillou and Brearley, 2014), or by the progressive alteration of olivine and pyroxene in coarser grains, chondrules and CAIs (Velbel et al., 2012; Elmaleh et al., 2015; Velbel et al., 2015).

Serpentinization can be studied at mid-oceanic ridges, particularly at slow spreading-rate ridges where oceanic lithosphere is partially made of tectonically uplifted mantle material (Cannat, 1993). Subduction zones are also the place of intense fluid circulations, and serpentinization occurs where fluids can interact with mantle rocks. Serpentinization is facilitated by the increasing presence of faults close to the trench, which drives fluids into the cold crust and the upper mantle (Ranero et al., 2003). Serpentinization of the overlying mantle occurs in the forearc, where mantle hydration is believed to be fracture-controlled (Peacock, 1987), and thus heterogeneous. Extensive serpentinization of the mantle wedge is inferred from geophysical observations since exhumed rocks from the deep hydrated mantle wedge are rather uncommon (Deschamps et al., 2013). Serpentinization of the forearc mantle reaches 50-100% (Bostock et al., 2002; Hyndman and Peacock, 2003; Bezacier et al., 2010; Bezacier et al., 2013).

In subduction zone settings, the presence of fluids have been inferred from the surface to about 100 km in depth, mainly under volcanic arcs and in the forearc mantle where high electrical conductivity zones reveal interconnected saline fluids (Reynard et al., 2011; Reynard, 2013). Other evidence for the presence of fluids comes from non-volcanic tremors and slow slip events, which are interpreted as fluid overpressure release (Obara, 2002; Shelly et al., 2006). Deep fluids are also released at seepages, hydrothermal vents and mud volcanoes (Kastner et al., 2014; Kusuda et al., 2014). Deep fluids come from compaction and from the destabilization of hydrated phases in the subduction slab: lawsonite, glaucophane and chlorite (Peacock, 1993), and serpentinite, which produces the largest amount of fluids (Ulmer and Trommsdorff, 1995).

These multiple observations point to extensive serpentinization during interactions between fluid and the mantle in various geodynamical settings. After their formation serpentinites will keep interacting with fluids which will induce pressure-solution phenomena, such as deformation (Wassmann et al., 2011) or changes in permeability. As a first step in the study of these fluid-serpentine interactions, we have investigated the deuterium/hydrogen (D/H) exchange kinetics

between water and serpentine. Our study enables a better understanding of the isotopic signatures of serpentines leading to new constraints on their formation and on the diffusion paths of water.

There exists several species of serpentines. Polygonal, polyhedral serpentine, and chrysotile are low pressure species; they grow in fractures and require high water/rock ratios (Evans, 2004). Lizardite and antigorite require lower water/rock ratios to form. The transition between these two phases has been a matter of debate; antigorite being considered as the highest temperature and pressure species. Recent first-principle calculations give phase equilibria (Ghaderi et al., 2015) that are consistent with experiments and natural observations that show that lizardite is a low-temperature phase relative to antigorite (Evans, 2004; Schwartz et al., 2013). Both species are present in subduction zones, but antigorite should dominate in all but very cold ones such as beneath NE-Japan (O'Hanley and Wicks, 1995; Hirauchi et al., 2010). We chose to study antigorite because it occurs as high-quality single-crystals that are necessary for diffusion studies.

The kinetics of D/H interdiffusion is unknown in antigorite, but has been investigated in chlorite (Graham et al., 1987), which is a phyllosilicate that has structural similarities to serpentine. The bulk diffusion coefficient of deuterium in chlorite is about  $10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s at 700°C and  $10^{-18}$  m<sup>2</sup>/s at 500°C, and the activation energies are in the range 166-172 kJ/mol. Phyllosilicates are layered minerals and their structure is anisotropic (Fig. 1). Similar to the assumption made for micas (Graham, 1981) and chlorite (Graham et al., 1987), the diffusion of hydrogen is likely anisotropic in antigorite, with highest diffusion coefficient parallel to the layers and the lowest along the *c*\*-axis perpendicular to the layers. Along the *c*\*-axis, the dense layers of octahedrons likely act as a barrier for hydrogen atoms, lower the hydrogen jump frequency, and hamper hydrogen exchange perpendicular to the layers. Experimental samples produced by two different procedures (at 315°C < T < 540°C) were analyzed at different spatial scales in order to determine the anisotropic D/H diffusivities in the low temperature stability field of antigorite (< 650°C).

## Methods

### **2.1. Sample and experimental procedure**

Lizardite is the simplest variety of serpentine with TO-TO stacking linked by hydrogen bonds (Fig. 1). Antigorite is a common variety at high pressure and high temperature (Fig. 1A) where the TO-TO stacking is modulated. The polarity of the tetrahedral layers reverses every 16 Å to 32 Å to produce a large range of modulation, typically from *m* = 14 to 20 or more polysomes (Evans, 2004),

depending on crystal-chemistry and formation conditions (Wunder et al., 2001). The ideal formula of lizardite is  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ . The formula of antigorite depends on  $m$  because the structure loses  $Mg(OH)_2$  with respect to the lizardite composition at tetrahedron reversals. For the polysome  $m$ , the antigorite formula is  $m$  lizardite minus 3 brucite. The Mg atoms are in the octahedral sites, and can be substituted by Fe, Al or Ni; Si atoms are in the tetrahedral site, and can be replaced by Al, and to a minor extent by  $Fe^{3+}$ . Ferrous iron dominates ( $> 80\%$  of total iron) in antigorites (Mellini et al., 2002).

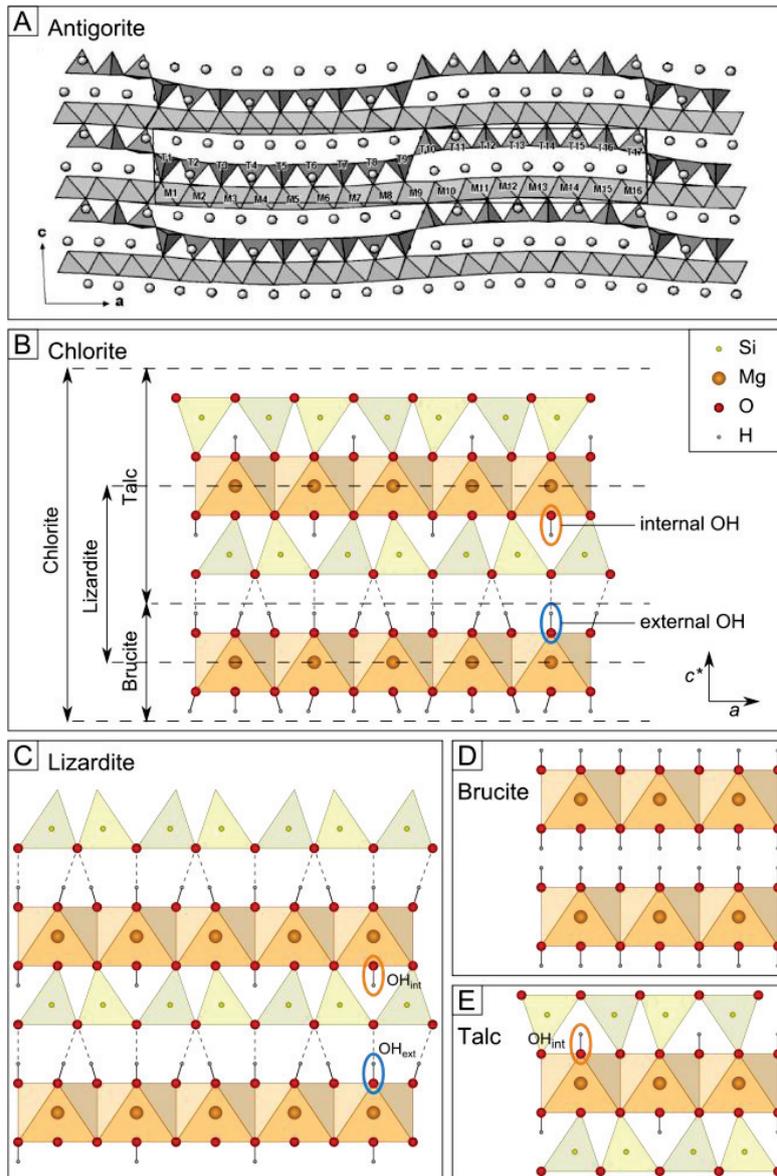


Fig. 1: Hydrous silicate crystallographic structures. A) Antigorite serpentine structure (Capitani and Mellini, 2004). [010] projection of the modulated structure of the  $m = 17$  antigorite polysome. Circles represent hydrogen atoms. The basal (ab) plane contains most of the strong Si-O-Si bonds and is a typical feature of phyllosilicates, it corresponds to the easy cleavage plane perpendicular to  $c^*$ . Antigorite is made of a succession of octahedral and tetrahedral layers. Tetrahedral layers periodically reversed, yielding typical modulation  $m$  of 14 to 18 tetrahedra in antigorites from subduction zone context. Layers are bonded by external OH groups and by Mg octahedral layers at reversals. B) chlorite, C) lizardite, D) brucite and E) talc schematic unit cells. Equivalent layers in these structures are outlined.

Two antigorite samples of similar composition coming from subduction related rocks were used: Cu12 from Escambray Massif, Central Cuba and BCS16A from Baja California, Mexico. Their chemical formula for the  $m = 14$  modulation are  $(Mg_{2.54}Fe_{0.16}Cr_{0.01}Al_{0.09})_{z=2.80}(Al_{0.1}Si_{1.9})_{z=2}O_5(OH)_{3.57}$

(Reynard et al., 2011) and  $(\text{Mg}_{2.52}\text{Fe}_{0.24}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma=2.77}(\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{1.94})_{\Sigma=2}\text{O}_5(\text{OH})_{3.57}$  (this study), respectively. Antigorite was chosen because it is the most common variety of high-pressure serpentine in subduction zone context, lizardite and chrysotile being out of their respective pressure-temperature stability fields (Evans, 2004; Schwartz et al., 2013; Ghaderi et al., 2015). Antigorite is found in large enough single-crystals to make the study of diffusion in several crystallographic directions possible. Lizardite crystals are more easily cleaved and deform at low stress in high-pressure experiments (Amiguet et al., 2012), which modifies the effective grain size and complicates intracrystalline diffusion measurements. Antigorite has a monoclinic space group and the axes in the a, b and c directions do not form an orthonormal coordinate system. For this reason, in the following, we will refer to  $c^*$ , the normal to the basal plane (ab) rather than to c. The basal (001) plane is the most stable, hence the most developed face of the platelet-shaped crystal (Fig. 1A).

Diffusion experiments were performed by reacting natural antigorite ( $\sim 0.015$  atom% D) with deuterated water D<sub>2</sub>O (purity 99 atom% D). With these extreme compositions, the natural abundance of deuterium can be neglected to a first approximation. We considered a mixture of two pure phases to quantify the deuterium/hydrogen (D/H) exchange between D<sub>2</sub>O and antigorite. We investigated the inter-diffusion coefficient of deuterium and hydrogen, which depends on the diffusion of the slowest isotope (deuterium). In the following, we use the notation DD/H for the inter-diffusion coefficient, which is identified with the self-diffusion coefficient for isotopes.

## 2.2. Belt experiments

The experiments B540-1, B540-2, B540-3, B540-4, B450 and B315 were carried out in a belt apparatus (Hall, 1960), which is a high volume press with typical sample size of 70 mm<sup>3</sup>. Part of BCS16A and Cu12 samples were reduced to powder, from which grain sizes between 50 μm and 150 μm, and below 20 μm were separated. The coarse grains (50-150 μm) display rounded and elongated shapes and may contain one or more crystals, whereas the fine grains (< 20 μm) mostly display elongated shapes. The other parts of BCS16A and Cu12 were cut into cores 2.2 mm in height and 1.8 mm in diameter. For experiments at 315°C, 450°C and 540°C, both powders and a core were placed in a gold capsule with interstitial D<sub>2</sub>O. These capsules are designed to seal in the press while the pressure increases. The core is placed in the middle of the capsule. The coarse grain and the fine grain powders surround the core and form two distinct layers from the bottom to the middle and from the middle to the top of the capsule, respectively (Fig.). Different grain sizes were used because the values of the diffusion coefficients are unknown a priori, and using too-small grain size would result in no apparent diffusion profile making it impossible to determine the diffusion coefficient.

Grains with diffusion profiles that were suitable for D/H inter-diffusion measurements were searched for in all areas of the samples and found in the coarse-grained powder and cores. In the B540-1, B450, B540-4 and B315 experiments, the powder was pressed by hand in the capsule, whereas in the B540-2 and B540-3 experiments, the powder was pressed at 50 MPa in the capsule with a specially designed compacting device before adding water and closing the capsule (Table 1). Thus, B540-2 and B540-3 had a lower porosity and lower D<sub>2</sub>O/antigorite ratio.

Sample	T (°C)	P (GPa)	Sample	Presence of a core	Experiment duration (hours)	Pre-pressurization (MPa)	Shape factor (diameter / height)
B540-1	540	3.0	BCS16A	Yes	38	By hand	2.2
B540-2	540	3.0	BCS16A	Yes	38	50	1.3
B540-3	540	3.0	BCS16A	No	14	50	0.9
B540-4	540	1.5	Cu12	Yes	14	By hand	1.9
B450	450	3.0	BCS16A	Yes	14	By hand	1.6
DAC350	350	2.5	Cu12	-	240	-	-
B315	315	1.5	Cu12	Yes	14	By hand	1.6

**Table 1 : Summary of the experimental conditions.**

The belt experiments were run at 315-540°C and 1.5-3.0 GPa for 14-38 hours (Table 1 and Fig. 2A). The retrieved capsules were deformed and their shape factor (width over height) had changed from 0.7 to 1.1 ( $\pm 0.2$ ) and to 1.8 ( $\pm 0.2$ ) for capsules in which the powder was pressed at 50 MPa and by hand, respectively. The deformation is due to the soft pressure medium made of hexagonal boron nitride inside the furnace and pyrophyllite outside, and to the high water content and the high porosity of the powders. The deformation was largest in B540-1, B450, B540-4 and B315, which are the runs with highest water contents. After the experiments, capsules were mounted in epoxy resin, cut in 2 parts with a wire diamond saw and then both parts were entirely remounted in epoxy to properly fix the loose crystals from the powder. They were then polished, first with silicon carbide abrasive paper down to a grain size of 2.5  $\mu\text{m}$  and then with a solution of alumina down to 0.05  $\mu\text{m}$ .

In spite of the capsule deformation and the absence of bubbling at the capsule opening, we infer that water was retained in the capsule at the high temperature and pressure conditions because we observed much higher deuterium abundances in antigorite crystals after the experiment

than before. Direct measurements of masses before and after the experiments is not accurate, because all stuck pieces of the assemblage cannot be removed without removing gold from the capsule as well. Mass balance estimates (Table 2 and 3) indicate that D<sub>2</sub>O loss was lower than 50% in the capsule at the high-pressure run conditions. Observed D/(D+H) ratios are similar to calculated ones. It suggests that hydrogen loss and water dissociation was not significant, because higher hydrogen mobility with respect to deuterium would result in higher final D/(D+H) ratios. Insignificant hydrogen loss is also expected from permeability measurements on gold capsules at the low temperatures used here (Chou, 1986). Extrapolation of buffer lifetime duration determined at 750°C (Scaillet et al., 1992) also suggest negligible H<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O loss during the present experiments, which is consistent with the absence of observable oxidation of magnetite grains present in the starting material. Finally, observed deuterium concentrations are not correlated with visible cracks and cleavages (both optical and SEM observations), indicating that potentially adsorbed D<sub>2</sub>O on crystals surfaces did not affect our measurements or was desorbed after sample preparation that lasts several days for all samples.

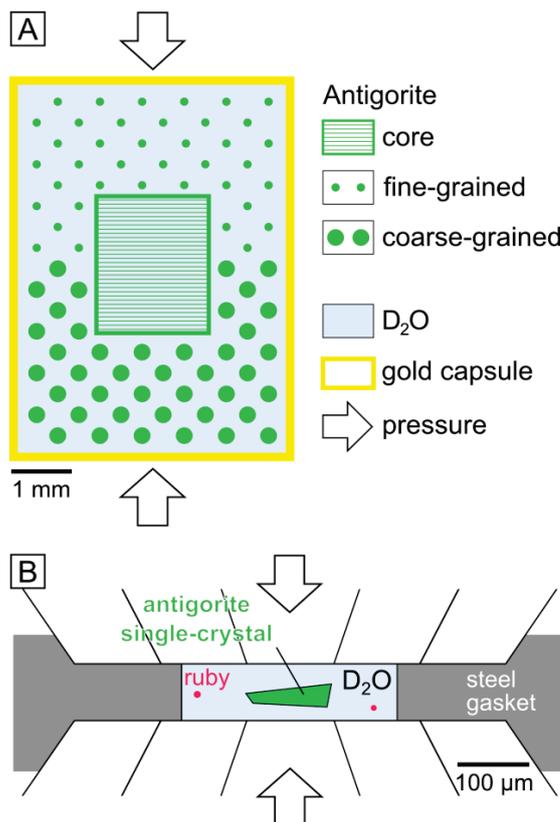


Fig. 2: Experimental setups. A) Schematic section of capsule used for the belt apparatus experiment on antigorite (BCS16A or Cu12) powders and an antigorite core. B) Diamond anvil cell setup for experiment on antigorite (Cu12) single-crystal.

For low pressure exchange experiments (Saccocia et al., 2009), it is possible to have water in excess so that its composition remains constant, but in the belt experiments, water can only be maintained in the capsule as interstitial fluid in the rock powder. The water-rock ratios are thus

much lower in our experiments, and the fluid compositions will move away from the pure D<sub>2</sub>O end-member during the experiments. We calculated the evolution of the isotopic composition of the fluid for a capsule filled with 50 mg of antigorite spheres of 10 μm in diameter and 50 mg of antigorite spheres of 100 μm in diameter, similar to the antigorite fine grain and coarse grain powders used in belt experiment, respectively, and 10 mg of pure D<sub>2</sub>O. At 450°C and 540°C, the isotopic compositional evolution is fast at the beginning of the experiment, D/(D+H) reaches 0.9 and 0.7 in one hour, respectively, and 0.75 and 0.6 in 14 hours (Fig. A). We assume in the following that at high temperature (450°C and 540°C) crystals equilibrated with a fluid of constant isotopic composition equal to that of the well-exchanged small grains and rims of the large crystals with diffusion profiles. The effects of isotopic fractionation between water and serpentine at 540°C are around 2% (Saccocia et al., 2009; Méheut et al., 2010) on the D/(D+H) ratio, negligible when compared with observed diffusion gradients of 30-60%.

Sample	Component	Mass (g)	Water (wt%)	Mass of water (g)	$\left(\frac{D}{D+H}\right)_{calc}$	$\left(\frac{D}{D+H}\right)_{mes}$
B540-2 (BCS 16A)	Antigorite core	0.016 ± 0.001	12 ± 0.2	H <sub>2</sub> O = 0.019 ± 0.0004	0.39 ± 0.04	0.33 ± 0.03
	Antigorite powder	0.139 ± 0.001				
	D <sub>2</sub> O	0.012	100	D <sub>2</sub> O = 0.012 ± 0.001		
B540-3 (BCS 16A)	Antigorite powder	0.128 ± 0.001	12 ± 0.2	H <sub>2</sub> O = 0.015 ± 0.0004	0.40 ± 0.03	0.30 ± 0.03
	D <sub>2</sub> O	0.0098 ± 0.001	100	D <sub>2</sub> O = 0.010 ± 0.001		
B540-4 (Cu12)	Antigorite core	0.005 ± 0.001	12 ± 0.2	H <sub>2</sub> O = 0.013 ± 0.0005	0.55 ± 0.02	0.24 ± 0.01
	Antigorite powder	0.106 ± 0.001				
	D <sub>2</sub> O	0.016 ± 0.001	100	D <sub>2</sub> O = 0.016 ± 0.001		
B450 (BCS 16A)	Antigorite core	0.016 ± 0.001	12 ± 0.2	H <sub>2</sub> O = 0.013 ± 0.0005	0.59 ± 0.02	0.43 ± 0.08
	Antigorite powder	0.095 ± 0.001				
	D <sub>2</sub> O	0.0193 ± 0.001	100	D <sub>2</sub> O = 0.019 ± 0.001		
B315 (Cu12)	Antigorite core	0.005 ± 0.001	12 ± 0.2	H <sub>2</sub> O = 0.013 ± 0.0005	0.56 ± 0.02	1.0
	Antigorite powder	0.104 ± 0.001				
	D <sub>2</sub> O	0.017 ± 0.001	100	D <sub>2</sub> O = 0.017 ± 0.001		

**Table 2: Mass balance of antigorite and water and porosity calculations in Belt capsules. Antigorite powder mass and volume correspond to the sum of those of coarse grain powder and fine grain powders. For B540-2, B540-3, B540-4, B450 and B315 masses were measured before the experiments and the powder was pressed at 50 MPa in B540-2 and B540-3 and by hand in the other capsules. Porosity is estimated around**

15% and around 30% for capsules pre-pressurized at 50 MPa and by hand, respectively, with an internal capsule volume of 70 mm<sup>3</sup>, and antigorite density of 2.6. Mass balance is checked by comparing the bulk calculated D<sub>2</sub>O concentration with average concentrations inferred from Raman measurements over a large area comprising several grains (3000 to 100 000 μm<sup>2</sup>). Similar values of calculated and measured D/(D+H) ratios indicate that liquid water was quantitatively retained in the capsule in the selected experiments.

B540-1 (BCS16A)	volume (mm <sup>3</sup> )	density (g/cm <sup>3</sup> )	calculated mass (g)*	$\left(\frac{D}{D+H}\right)_{calc}$	C <sub>1</sub>
Antigorite core	5.6	2.6	0.016	0.57 ± 0.06	0.50 ± 0.05
Antigorite powder	45.1				
D <sub>2</sub> O (porosity)	19.3 ± 2	1.1	0.021		

**Table 3: Masse balance, water and porosity estimations in the B540-1 capsule. For this capsule, mass measurements were inconsistent due to the loss of a small piece of gold from the capsule during handling. As the powder was pressed by hand, a 30% porosity of the powder is assumed.**

The experiments in the belt apparatus at our lowest temperature (315°C) were also carried with BCS16A and Cu12 samples. In the case of the low temperature experiments with BCS16A, diffusion profiles were difficult to detect, and zones with high D/D+H ratios were commonly observed. We suspected that some of the apparent deuterium exchange between water and serpentine was due to recrystallizations around crystals and to deformation because little exchange by intracrystalline diffusion is expected. A low temperature experiment on Cu12 (B315) was carried out at 1.5 GPa. Cu12 is more recrystallized than BCS16A, thus less deformable and the lower pressure ensured less deformation of the capsule and sample. Small diffusion profiles close to 1 μm in length have been measured in B315, and the water isotopic composition was maintained close to its original value because of the limited exchange with the solid. However, because it is impossible to completely get rid of deviatoric stress in belt experiments, a complementary low temperature experiment in a diamond anvil cell was carried out. Crystals were analyzed by NanoSIMS to characterize the small associated intracrystalline diffusion gradient in the absence of deformation and deviatoric stress in pure D<sub>2</sub>O liquid water.

### 2.3. Diamond anvil cell experiment

A low temperature experiment was carried out in a diamond anvil cell or DAC (Chervin et al., 1995). A 200 μm thick steel gasket was indented down to 80 μm thickness with 600 μm culet diamonds. A 300 μm diameter hole was drilled through the gasket yielding a sample chamber of 5.6 x 10<sup>-3</sup> mm<sup>3</sup>. Inside the chamber, two ~120 μm-long platelet-shaped crystals from Cu12 sample or

BCS16A were placed along with D<sub>2</sub>O and two rubies to monitor the pressure (Fig. 2B). An external resistance was used to heat the sample that was maintained at 350°C for 240 hours. The pressure during the experiment was maintained at 2.5 ( $\pm$  0.2) GPa on the sample. After the experiment, one crystal of Cu<sub>12</sub> was successfully mounted in epoxy resin between two glass plates, cut and polished perpendicular to the platelet shape with the same procedure as for the Belt experiments.

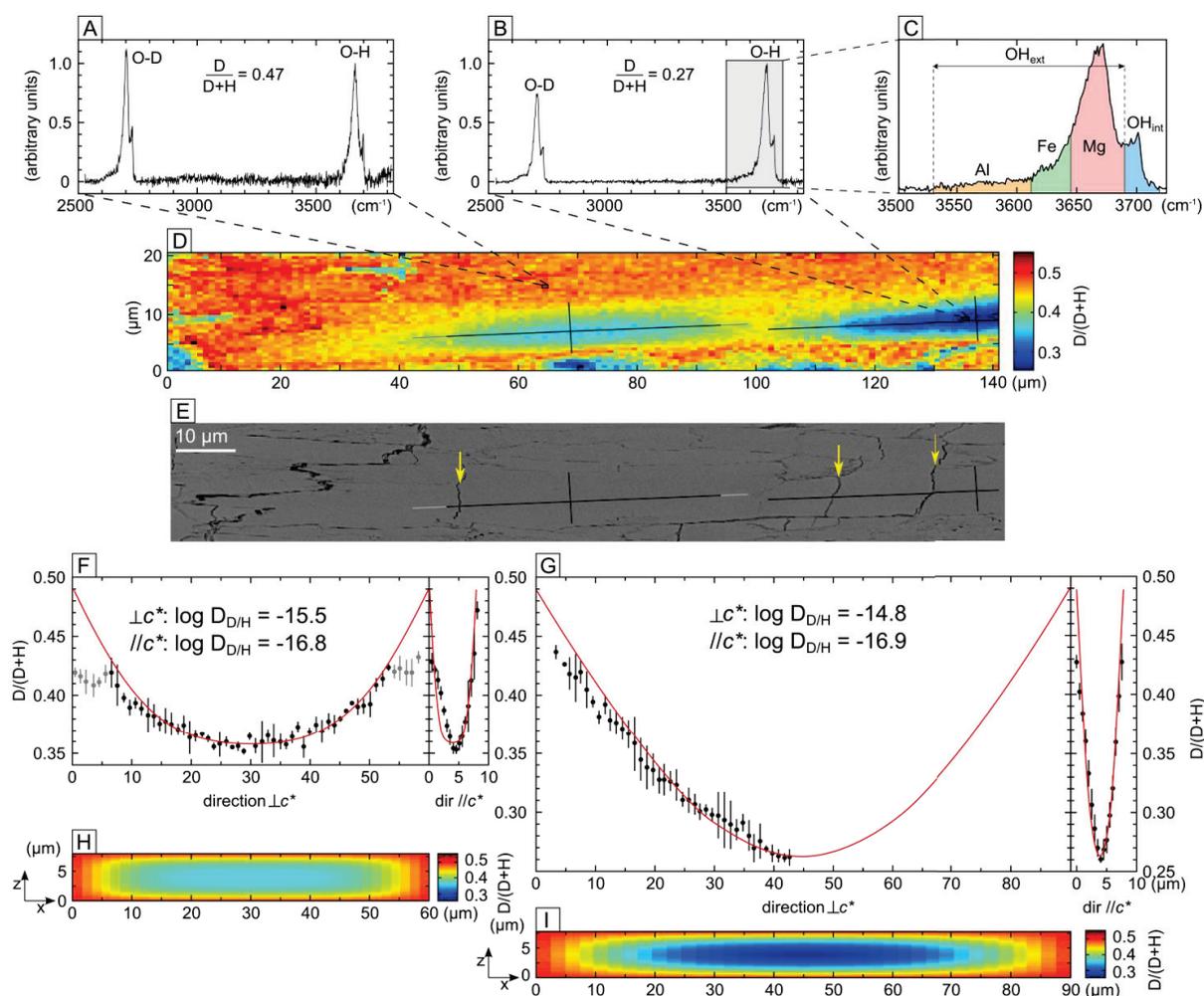
Similar to low pressure exchange experiments (Saccocia et al., 2009), it is possible to have fluid in excess so that its composition remains constant in the DAC. The fluid thus remained nearly pure D<sub>2</sub>O during the experiment. The effects of isotopic fractionation between water and serpentine at 350°C are around 3% (Saccocia et al., 2009; Méheut et al., 2010) on the D/(D+H) ratio and negligible compared to observed variations of 40-90%. The presence of liquid water around the sample ensured perfectly hydrostatic conditions, and no deformation during the experiment.

## 2.4. Raman acquisition

We used a LabRAM HR800 Evolution spectrometer that has a confocal Czerny-Turner geometry and a laser source of 532 nm in wavelength. Each spectrum was acquired in imaging mode, based on a combination of scanning mirrors that scan the laser beam across a line or an area for two-dimensional mapping, with a power of 30 mW, and with 2 to 4 accumulations of 0.5 s to 2 s (Fig. 3). Gratings with 600 groove/mm were used in order to cover the frequency range 2500-3800 cm<sup>-1</sup> that contains both hydrogen- and deuterium-related signals. Recording the two signals simultaneously is important for determining reliable D/(D+H) ratios.

As deuterium is about twice as heavy as hydrogen, the Raman frequencies of the O-D and O-H bonds measured are quite distinct, around 2700 cm<sup>-1</sup> and 3665 cm<sup>-1</sup>, respectively. In order to quantify the D/(D+H) ratio from a Raman spectrum, we calculated the integrated intensity of the O-D and O-H peaks after a baseline correction without correcting for a potential difference in intrinsic OH and OD band intensities (Fig. 3A and 3B). In fact, there exists a small intensity difference between the OD and OH stretching modes of a given mineral. For brucite, DFT calculations indicate that the OD stretching mode is 6% less intense than OH stretching mode (Caracas and Bobocoiu, 2011), whereas for talc, the difference is 12%. Hydroxyl sites in brucite are structurally equivalent to external OH sites in serpentine, while talc OH sites are equivalent to internal sites. Calibration of OD/OH intensity in brucite experimentally doped with deuterium also yielded a slight difference between OH and OD intensities, but of the opposite sign (Guo et al., 2013). Given the inconsistency in the sign of the variation and the relatively small difference in absolute intensities, peak intensities are assumed to be directly proportional to concentration (Reynard and Caracas, 2009). It is worth

noting that the equivalent correction for absorption coefficients of OD and OH in infrared spectroscopy differs much more from unity, with values in the range 1.5-2.2, and calibrations are required for precise measurement of  $D/(D+H)$  ratios from IR spectra (Hercule and Ingrin, 1999; Blanchard and Ingrin, 2004; Hertweck and Ingrin, 2005).



**Fig.3:** Raman spectra and maps for the B540-1 high-temperature (540°C) experiment. A) Raman spectrum of O-D and O-H vibration frequencies in antigorite, in a part of the crystal fully equilibrated with the external medium. B) Same as A, in the middle of a crystal, where the diffusion has not fully equilibrated the deuterium composition. C) O-H peak decomposition with vibrational frequency ranges attributed to internal OH group (blue area), and to various external OH groups interacting with the atoms of the octahedral layer: Al (orange area), Fe-rich (green area) and Mg-rich (red area). External OH group interacts mostly with 3 Mg (peak called Mg), the peaks called Al and Fe corresponds to an external OH bonded to  $n$  Al or  $n$  Fe, respectively and  $(3-n)$  Mg. D) Map of  $D/(D+H)$  ratio from Raman spectra. At each point, the ratio is calculated from integrated areas under the O-D and the O-H bands. Black lines mark the profiles (F and G) locations. E) SEM image of the area, yellow arrows indicated decompaction fractures, the active fluid paths during the experiment being highlighted by high D concentrations. F) Profiles on the crystal located in the middle of the Raman map, in directions perpendicular and along  $c^*$ . For the calculation, only the black points were used, because the concentrations measured at the border of crystals (grey points) are attributed to recrystallizations. G) Same as F for the crystal on the right. H) Model maps with 3D\_complet.c for  $D_x = D_y = D_{\perp c^*} = 10^{-15.6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $D_z = D_{\parallel c^*} = 10^{-16.8} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $X = 60 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $Z = 8 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $Y = 50 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $y = 4.2 \text{ }\mu\text{m}$ . I) Same as G for  $D_x = D_y = D_{\perp c^*} = 10^{-14.8} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $D_z = D_{\parallel c^*} = 10^{-16.9} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $X = 90 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $Z = 7.8 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $Y = 50 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $y = 25 \text{ }\mu\text{m}$  from. Corresponding profiles are shown as red curves in F and G.

## 2.5. NanoSIMS acquisition

The crystal recovered from the DAC experiment (DAC350) showed small diffusion profiles that were investigated using the Cameca NanoSIMS 50 installed at the National Museum of Natural History in Paris, France. The antigorite sample was coated with 20 nm of gold prior NanoSIMS analyses. A 16 keV primary  $\text{Cs}^+$  beam was used to collect secondary ions of  $\text{H}^-$  and  $\text{D}^-$  in multicollection mode using two electron multipliers. The mass spectrometer was tuned to a mass resolving power of 4000. The primary beam was set to 7 pA leading to an estimated spatial resolution of about 400 nm (see below). We collected images covering an area of 20  $\mu\text{m}$  by 20  $\mu\text{m}$  divided into 256×256 pixels with a raster speed of 1ms/pix per frame, repeated over 60 frames. Prior to each analysis, a presputtering was applied using a 500 pA primary current for 10 minutes over an area of 30  $\mu\text{m}$  by 30  $\mu\text{m}$  in order to remove the gold coating, clean the surface, and reach steady-state sputtering (Thomen et al., 2013). The vacuum in the analysis chamber never exceeded  $8 \times 10^{-10}$  torr.

The collected NanoSIMS data were processed with the L'Image software developed by Larry Nittler, Carnegie Institution in Washington DC, USA. Each image is a stack of several frames, with the first step in the stacking process consisting of aligning each frame using a correlation algorithm, after which the same shift in X and Y was applied to all the pixels of a single frame. We used the free software look@nanoSIMS to analyze the data, from which D/(D+H) ratio images can be generated.

Our sample exhibits extreme isotopic ratios, and we do not have deuterium-rich serpentine standards to accurately calibrate the instrumental mass fractionation over this range of compositions. Maps and profiles are thus shown without units and the data treatment procedure was adapted in order to take this uncertainty into account, as discussed in the next section.

Adsorbed  $\text{D}_2\text{O}$  is unlikely to contribute to the signal measured by nanoSIMS near the crystal surfaces where diffusion profiles occur. Similar to samples analyzed by Raman spectroscopy, the surface crystal of Cu12 that could be prepared was left in contact with air for several weeks, leading to extensive drying and exchange with atmospheric water. This was complemented by desiccation during 5 days in the sample chamber of the nanoSIMS below  $8 \times 10^{-10}$  torr.

## Results

### 3.1. High temperature experiments (450°C and 540°C)

In order to quantify the D/H interaction between D<sub>2</sub>O and antigorite crystals, we searched for crystals with deuterium zoning using Raman spectroscopy. Crystals from the high temperature experiments show diffusion profiles of several microns, which is much larger than the spatial resolution of the confocal Raman microspectrometer (spotsize ~ 500 nm). The D/(D+H) ratio in crystals was obtained by acquiring Raman maps (Fig. 3). We optically choose grains with sharp borders, which thus appear to be cut perpendicular to the basal plane, and with the strongest possible compositional gradients. The platelets were oriented for Raman mapping, so that the basal phyllosilicate plane is perpendicular to the map and lies subhorizontally on the map (Fig. 1A), and the subvertical direction on the map corresponds to the *c*\*-axis of the crystals. This ensures high Raman signals for the OH-OD vibrations as the polarization of the laser is close to the orientation of the hydroxyl bonds. Diffusion profiles parallel to the basal plane of the crystals are much broader than perpendicular to it (Fig. 3).

The three directions of diffusion contribute to the concentration maps of deuterium. In order to obtain the coefficients of diffusion in each direction, we used the program 3D\_complet.c, a 3D extension of 1D model (Desbois and Ingrin, 2007), which solves the equation:

$$\frac{\partial C_{(x,y,z)}^t}{\partial t} - \left( D_{D/H_x} \times \frac{\partial^2 C_{(x,y,z)}^t}{\partial x^2} + D_{D/H_y} \times \frac{\partial^2 C_{(x,y,z)}^t}{\partial y^2} + D_{D/H_z} \times \frac{\partial^2 C_{(x,y,z)}^t}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (1),$$

where *x*, *y* and *z* are the crystal dimensions, *t* is the duration of the experiment, *D*<sub>D/H<sub>x</sub></sub>, *D*<sub>D/H<sub>y</sub></sub> and *D*<sub>D/H<sub>z</sub></sub> are the coefficients of diffusion in the three spatial directions of the crystal, and *C*<sub>(*x*,*y*,*z*)</sub><sup>*t*</sup> is the concentration at each point. For modeling diffusion maps, Cartesian directions xyz have been chosen so that *x* and *y* correspond to the basal plane (*ab* plane) and *z* to its normal (*c*\*-axis), respectively. According to the serpentine structure (Fig. 1A and 1C), we assume that the diffusion is isotropic perpendicular to *c*\*, so that directions along the basal plane are similar (*D*<sub>D/H<sub>x</sub></sub> ≈ *D*<sub>D/H<sub>y</sub></sub>). The *x* direction lies within the plane of the figure while the *y* direction is perpendicular to it. The *x* and *z* dimensions of the crystal are set to match those in the Raman map (Fig. 3D). For instance, the crystal on the left has dimensions *X* = 60 μm (direction perpendicular to *c*\*) and *Z* = 8 μm (direction parallel to *c*\*) (Fig. 3F and 3H), and the half-crystal on the right has dimensions *X* = 90 μm and *Z* = 7.8 μm (Fig. 3G and 3I). The geometrical unknown is the *Y* dimension of the crystal perpendicular to the section and the distance *y* of the section to the crystal border. We calculated 3D-diffusion in the volume, varying *Y* from 20 to 70 μm in steps of 5 μm, and with diffusion coefficients in the ranges

$D_{\perp c^*} = 10^{-14.5} - 10^{-16.5} \text{ m}^2/\text{s}$  and  $D_{//c^*} = 10^{-16.0} - 10^{-18.0} \text{ m}^2/\text{s}$ , and  $D_{\perp c^*} = 10^{-14.8} - 10^{-16.3} \text{ m}^2/\text{s}$  and  $D_{//c^*} = 10^{-16.0} - 10^{-19.0} \text{ m}^2/\text{s}$ , for experiments at 540°C and 450°C, respectively, and in steps of 0.1 log units. Each set of parameters produces a 3D simulation of the distribution of D/H ratios, from which we extracted 2D diffusion maps for six  $y$  values regularly spaced from the border to the center of the crystal. For example, in the case of a crystal with  $Y = 30 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $y$  values will be 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 and 15  $\mu\text{m}$ . From these maps, we extracted profiles perpendicular and parallel to  $c^*$  that we compared to the experimental data, and defined a  $\chi^2$  error with respect to the experimental data. Best-fit examples are shown on Fig. 3G and 3F for B540-1 experiment conducted at 540°C. For the values of  $Y$  and  $y$  which minimize  $\chi^2$  of each crystal, a  $\chi^2$  map was drawn showing the evolution of  $\chi^2$  for the previously defined ranges of  $D_{\perp c^*}$  versus  $D_{//c^*}$  (Fig. B). The smallest values of  $\chi^2$  corresponds to the parameters of the 3D diffusion simulation that fits the experimental data the best, and gives the best estimates of the values of  $D_{\perp c^*}$  and  $D_{//c^*}$  for each crystal. This process was used to obtain diffusion coefficient perpendicular and parallel to the  $c^*$ -axis for each crystal in the experiments conducted at 450°C and 540°C (Fig. C and D). For each temperature (450°C and 540°C), the global  $\chi^2$  map was calculated by taking the average of the individual  $\chi^2$  maps, weighting them by their  $\chi^2$  values. We obtained  $D_{\perp c^*} = 10^{-15.1 (+0.7/-0.2)} \text{ m}^2/\text{s}$  and  $D_{//c^*} = 10^{-16.3 (+0.2/-0.2)} \text{ m}^2/\text{s}$  at 540°C, and  $D_{\perp c^*} = 10^{-15.7 (+0.3/-0.3)} \text{ m}^2/\text{s}$  and  $D_{//c^*} = 10^{-16.4 (+0.2/-0.2)} \text{ m}^2/\text{s}$  at 450°C. Error bars are estimated from the diffusion coefficients at the minimum  $\chi^2$  value plus 0.02 units (Fig. E), assuming a value for  $C_1$  corresponding to the average concentration at the borders of crystals (Tables 2 and 3).

The 3D diffusion calculations assume parallelepiped crystals, but the crystals in the experiments are often not parallelepipeds but platelets of undetermined 3D shape. The [001] faces are stable, so the crystal borders perpendicular to the  $c^*$ -axis are best defined and quite flat. In directions parallel to  $c^*$ , the borders are often not perpendicular to each other and to the plane of observation, and can display the effects of recrystallization, both of which affect the diffusion profiles. Profiles in Fig. 3 tend to become horizontal perpendicular to the  $c^*$ -axis and close to crystal borders either because overgrowth is easier perpendicular to  $c^*$  where high energy bonds are more available or because crystals are wedges instead of parallelepiped. The shapes of the diffusion profiles could also be due to the evolution of the fluid composition during the experiment (section 2.2), affecting mostly crystal borders. Thus, some of the measurements on crystal borders were discarded from the fit (Fig. 3E and 3F).

### 3.2. Low temperature experiments (315°C and 350°C)

Two experiments were run to obtain the diffusion coefficients at low temperatures: one in the diamond anvil cell at 350°C (DAC350) and analyzed by NanoSIMS, and the other in the belt apparatus at 315°C (B315) and analyzed by Raman spectroscopy.

The D/(D+H) image obtained by NanoSIMS on DAC350 was matched with SEM images of the sample obtained after the analysis. The comparison of the two images shows that diffusion occurred at the crystal borders, in fractures, and along cleavages (Fig. 4A and 4B). Cleavages and long crystal borders correspond to the basal plane, perpendicular to the  $c^*$ -axis. At the beginning of the experiment, the value in the crystal is  $C_0 \approx 0$ . During the experiment, the crystal exchanged hydrogen atoms for deuterium atoms from the infinite fluid reservoir with  $C_1 = 1$  because the circulation in the diamond anvil cell and along the fractures and the water/rock ratio are high enough so that the water reservoir can be considered infinite. With these boundary conditions, diffusion profiles follow the semi-infinite model of diffusion (Crank, 1975):

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{d}{2\sqrt{D_{D/H} \times t}}\right) \quad (2),$$

where  $C$  is the measured concentration of deuterium relative to the total concentration of deuterium and hydrogen,  $d$  is the distance of diffusion,  $D_{D/H}$  is the inter-diffusion coefficient of hydrogen and deuterium and  $t$  is the duration of the experiment. It is worth noting that the effective crystal size for diffusion is much smaller than the apparent size of the "single"-crystal used in the experiment, a major source of error in determination of diffusion coefficient from bulk exchange methods.

If the NanoSIMS primary probe spot were an ideal point, diffusion profiles would have an erfc shape with  $C_{\max} = C_1$  at the crystal edge. As the ion probe spot size is close to the observed diffusion length, convolution of probe and diffusion profiles lowers the measured  $C_{\max}$  with respect to  $C_1$  at  $d = 0$  and increases the apparent full width at half maximum (FWHM) of the semi-infinite model of diffusion (equation 2), which results in apparent highest concentrations of about 0.8 instead of 1 in DAC350. To a good approximation, the measured diffusion profiles have Gaussian shapes (Fig. 4E and F), yielding a maximum apparent concentration  $C_{\max, \text{app}}$  and an apparent full width at half-maximum FWHM that lies between 500 nm and 1700 nm for DAC350.

In order to deconvolve the signal, the probe size of the NanoSIMS was determined in DAC350 by modeling the sharp hydrogen concentration jump between epoxy (high concentration) and glass slide (negligible concentration) used to mount the crystal. On the normalized hydrogen

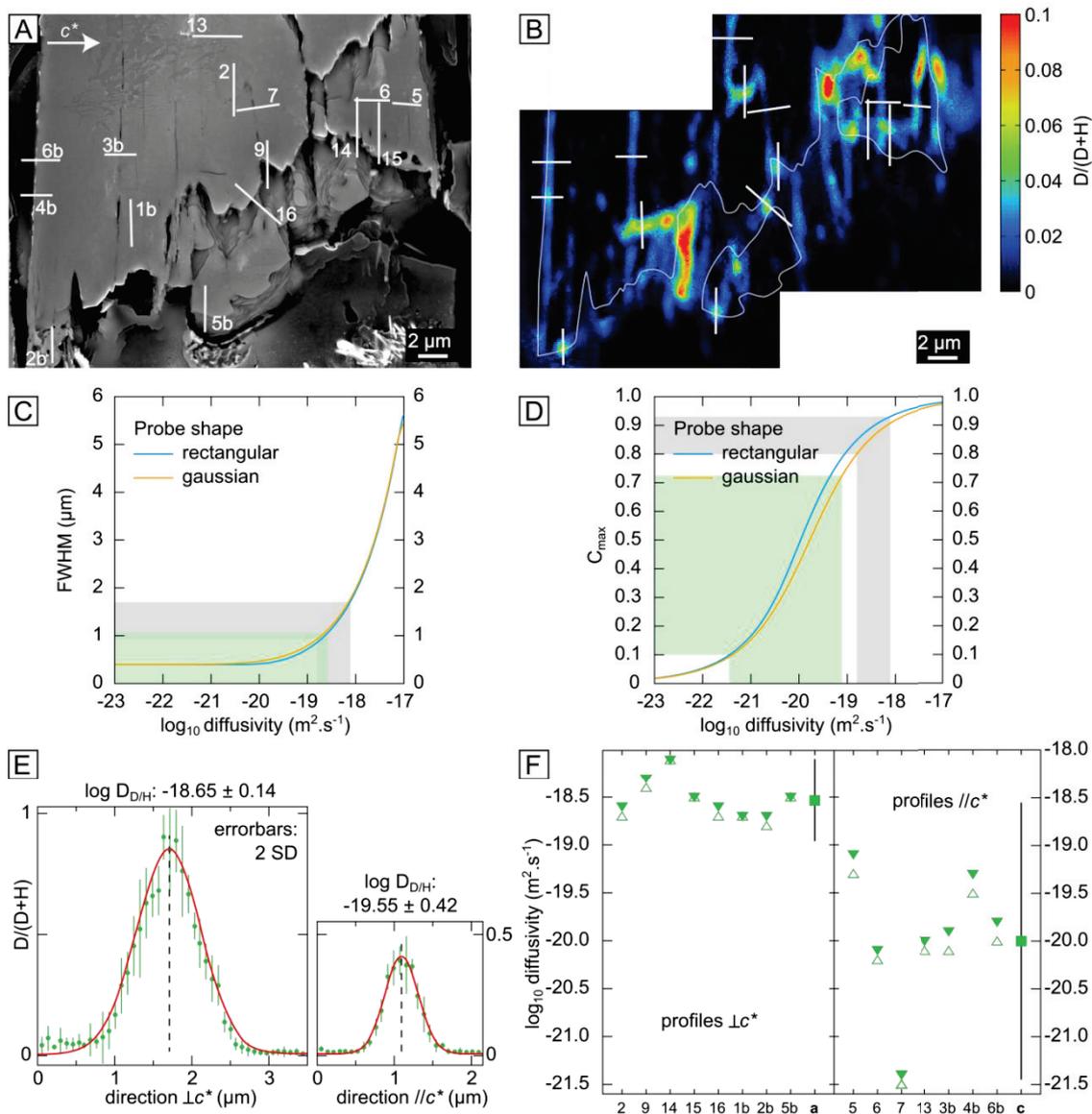
image (Fig. G), the border appears as a step from 1 in epoxy resin to 0 in glass with smoothed edges. Smoothing is due to the finite spot size, which was determined by fitting the observed step profile assuming two kinds of probe shape, a Gaussian shape and a rectangular shape, both of which yield an estimated FWHM of 400 nm for the NanoSIMS probe. The actual shape of the probe likely stands between these two models.

With the probe size known,  $D/(D+H)$  profiles were modelled using diffusion theory. Equation (2) was convolved with either a Gaussian function or a rectangular function to take into account the measured width of the NanoSIMS probe, and to obtain the evolution of  $C_{\max}$  and FWHM versus  $D_{D/H}$  (Fig. 4C and 4D). These theoretical curves are compared with Gaussian parameters fitted to the observed diffusion profiles.

Several profiles (Fig. 4E and F) were modelled with a Gaussian function, yielding corresponding  $C_{\max}$  and FWHM. For DAC350, two types of profiles were distinguished depending on their directions relative to the crystallographic orientation of the crystal (Fig. 4A). As explained before, we assume that the coefficients of diffusion are the same in all directions of the basal (001) plane. In these directions, the profiles are sufficiently wide compared to the probe size so that the diffusion width and the probe spot width are quite different. For these profiles  $D_{D/H}$  was directly deduced from FWHM and we obtained  $D_{\perp c^*} = 10^{-18.5 (\pm 0.4)} \text{ m}^2/\text{s}$  (fig. 4F) at 350°C. With this value of  $D_{D/H}$ , we computed  $C_{\max}$  in the range  $0.87 \pm 0.06$ , from which we estimated the  $D/(D+H)$  ratios measured by NanoSIMS for high deuterium concentrations. Along the  $c^*$ -axis the profiles are shorter and so their length is indistinguishable from the probe spot size. We thus used the corrected  $C_{\max}$  instead of the FWHM to obtain  $D_{//c^*} = 10^{-20.0 (\pm 1.4)} \text{ m}^2/\text{s}$  at 350°C (Fig. 4).

In B315, the sample is the well crystallized Cu12 antigorite, less deformable than BCS16A. In order to reduce the deformation on B315, the experiment was run at 1.5 GPa instead of 3.0 GPa, which should not affect the values of the diffusion coefficients much (Watson and Baxter, 2007). The optical observation of this sample shows flat platelets with no kinks and few cleavages in crystals. The comparison of  $D/(D+H)$  Raman maps and SEM images shows the highest concentrations of deuterium and narrow diffusion profiles at the crystal borders, in fractures and along cleavages (Fig. H). At the beginning of the experiment, the concentration of deuterium in the crystal is  $C_0 \approx 0$  and the concentration in the fluid  $C_1 = 1$ . We calculated the evolution of the isotopic composition of the fluid at 315°C. The composition remains nearly constant from 1 to 0.98 in the first 14 hours (Fig. A). We also observed in the pores of B315 minor newly formed talc-like phases displaying  $D/(D+H)$  ratios superior to 0.9. As this phase was formed during the experiment in the fluid, it gives a good indication of the high deuterium concentration in the fluid. Thus, fluid composition was assumed constant and equal to 1 during the B315 experiment, and we followed the same procedure to

calculate the D/H inter-diffusion coefficient from the Raman profiles for B315 as for Nano-SIMS profiles in DAC350.



**Fig. 4:** Nano-SIMS maps for the low-temperature (350°C) experiment in the DAC (DAC315). **A)** SEM image of the antigorite single-crystal after the diamond-anvil cell experiment and the NanoSIMS analysis. **B)** NanoSIMS image of the normalized concentration of deuterium  $D/(D+H)$ . Zones enriched in deuterium correspond to crystal borders, and fractures along cleavage planes. White lines and numbers indicate the profile locations. Grey line marks the crystal contours drawn from the SEM image **C)** Evolution of FWHM versus D/H diffusivity with a semi-infinite model of diffusion for various D/H diffusivities and a 400 nm probe with either a Gaussian (orange curve) or a rectangular (blue curve) shape. The grey area represents the range of FWHM values obtained perpendicular to  $c^*$ -axis and the corresponding diffusivities, and the green area parallel to  $c^*$ . **D)** Evolution of  $C_{max}$  versus D/H diffusivity, same model and legend as for **C)**. For diffusion parallel to  $c^*$ , coefficient obtained with this method are better determined. **E)** Normalized concentration profiles of deuterium (with 2 s. d. error bars) perpendicular to  $c^*$  (#2) and parallel to  $c^*$  (#3b), respectively, fitted with a Gaussian function (red line). The black dotted lines symbolize the emplacement place of the crystal limits. **F)** Compilation of the diffusion coefficient results for each profile for the Gaussian shape probe (empty triangles) and for the rectangular pulse shape probe (solid triangles). The solid squares are the mean values of the coefficient of diffusion of deuterium for the crystallographic direction perpendicular and parallel to  $c^*$ . 2SD (black line) error bars are shown.

Since the Raman probe FWHM is close to the lengths of the diffusion profiles, it lowers the apparent  $C_{\max}$  of the diffusion profiles from 1 to 0.12 and widens the FWHM of the diffusion profiles, leading to FWHM from 50 nm to 2500 nm. The probe size of the Raman spectrometer was determined by modeling the decrease of the strong signal at the sharp edge of a silicon-wafer calibration sample. The spot size was determined by fitting the observed profile assuming a Gaussian shape, yielding to an estimated FWHM of 500 nm for the Raman probe.

$D/(D+H)$  profiles were modelled using equation (2) convolved with either a Gaussian function or a rectangular function to take into account the measured width of the Raman probe, and to obtain the evolution of  $C_{\max}$  and FWHM versus  $D_{D/H}$  (Fig. I). These theoretical curves are compared with Gaussian parameters fitted to the observed diffusion profiles. Several profiles (Fig. H) were modelled with a Gaussian function in B315, yielding corresponding  $C_{\max}$  and FWHM. The slope of the curve  $C_{\max}$  versus diffusivity is steeper than the one of the curve FWHM versus diffusivity, resulting in more accurate results. All  $D_{D/H}$  values of B315 were thus deduced from  $C_{\max}$  of the Gaussian functions modeling the Raman profiles. We obtained  $D_{\perp c^*} = 10^{-20.1 (\pm 0.8)} \text{ m}^2/\text{s}$  and  $D_{//c^*} = 10^{-21.1 (\pm 1.6)} \text{ m}^2/\text{s}$  at 315°C (Fig. I).

As expected, and in agreement with the observed diffusion patterns at 540°C and 450°C (Fig. 3, C and D), the diffusion coefficients are higher parallel to the basal plane than perpendicular to it.

## Discussion

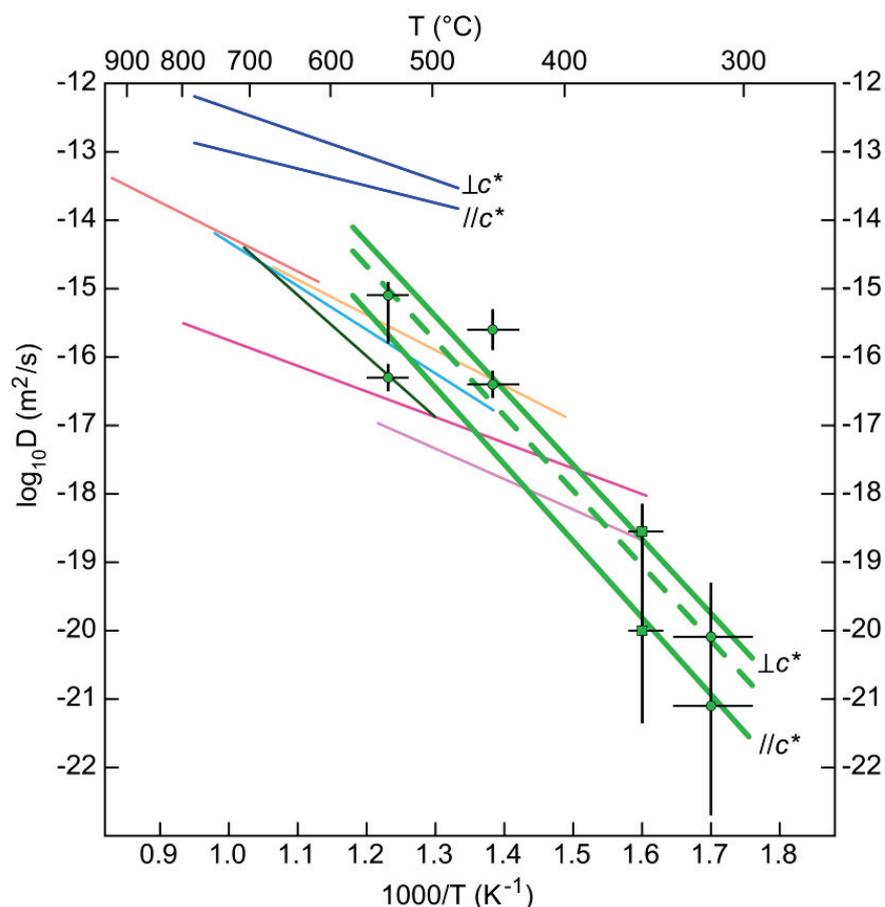
### 4.1. D/H inter-diffusion law and diffusion mechanisms

The coefficients of D/H inter-diffusion for antigorite obtained at four temperatures are plotted in an Arrhenius diagram (Fig. 5). Fitted lines represent the diffusivity along and perpendicular to the  $c^*$ -axis and the bulk diffusivity, calculated as the average of diffusivity in the three directions. Here the cylinder diffusion model applies, because D/H diffuses at the same rate in all directions perpendicular to  $c^*$ -axis in antigorite. For each curve the energy of activation  $E_a$  (kJ/mol) and the pre-exponential factor  $D_0$  are fitted with least-squares giving:  $D_{D/H} (\text{m}^2/\text{s}) = 4.71 \times 10^{-2} \times \exp(-207(-33/+58) (\text{kJ/mol}) / RT)$  and  $D_{D/H} (\text{m}^2/\text{s}) = 1.61 \times 10^{-4} \times \exp(-192(-34/+93) (\text{kJ/mol}) / RT)$  perpendicular and along the  $c^*$ -axis, respectively, and  $D_{D/H} (\text{m}^2/\text{s}) = 7.09 \times 10^{-3} \times \exp(-202(-33/+70) (\text{kJ/mol}) / RT)$  for the bulk diffusivity. Energies of activation for antigorite are similar along and perpendicular to the  $c^*$ -axis, but the diffusion is about 1 order of magnitude faster perpendicular to the  $c^*$ -axis than parallel to it. Higher diffusivities perpendicular to the  $c^*$ -axis can be explained by the crystallographic

structure of serpentines (Fig. 1C), where hydrogen atoms are much closer to ones another than they are parallel to the  $c^*$ -axis, along which hydrogen atoms have to cross the octahedron layer.

The  $D_{D/H}$  that we have determined for antigorite are in the range of  $D_{D/H}$  for chlorite, which vary between  $10^{-14.3} \text{ m}^2/\text{s}$  and  $10^{-16.9} \text{ m}^2/\text{s}$  from 500°C to 700°C. The bulk diffusivity and activation energy of antigorite (202 kJ/mol) are close to those of chlorite (172 kJ/mol) (Graham et al., 1987). This is consistent with the similar crystallographic structure and the similar types of bonds in serpentine (Fig. 1C) and chlorite (Fig. 1B), both of which are made of a succession of octahedral (O) and tetrahedral (T) layers. In chlorite (Fig. 1C), talc-like TOT layers (Fig. 1E) are separated by brucite-like layers (Fig. 1D), which are bonded by OH groups facing the tetrahedral sheets of the TOT layers. In serpentine (Fig. 1C), TO layers are bonded by OH facing the tetrahedral sheet of the next TO layer. In antigorite, tetrahedral sheets present regular polarity reversals (Fig. 1A). Other phyllosilicates and amphiboles (Fig. 5) have lower energies of activation of around 100 kJ/mol and lower  $D_0$  between  $10^{-8}$  and  $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . In the case of muscovite, whose activation energy is 125 kJ/mol (Graham, 1981), its structure differs because it is made of a TOT stacking and interlayered potassium atoms. This difference in structure could explain the slightly lower energy of activation and the higher diffusion coefficient of deuterium at lower temperatures.

Brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , another layered structure (Fig. 5), has much lower energies of activations: 68 ( $\pm 23$ ) kJ/mol and 48 ( $\pm 6$ ) kJ/mol perpendicular and along the  $c^*$ -axis, respectively (Guo et al., 2013). Brucite is made of octahedral layers between which hydrogen atoms face each other, and are linked by hydrogen bonds (Fig. 1D). This is different from antigorite (Fig. 1C) and chlorite (Fig. 1B) where OH groups point toward basal oxygen of tetrahedral layers and never face each other. This is reflected by the fact that OH vibrational frequencies in brucite decrease with increasing pressure (Shinoda et al., 2002), indicating hydrogen-bonding, whereas they increase in antigorite and chlorite, as expected for a classical ionic bonds (Shinoda et al., 2002; Reynard et al., 2015). Hydrogen atoms are close to each other in the brucite structure, and jump easily from one site to another. This makes the coefficients of diffusion higher and the energy of activation lower than in antigorite and chlorite, where OH are more tightly bonded and more distant from one another. Hydrogen diffusion contributes to the electrical conductivity of brucite (Freund and Wengeler, 1980), but it is too low in antigorite to contribute and small-polaron-type mechanism dominates (Reynard et al., 2011).

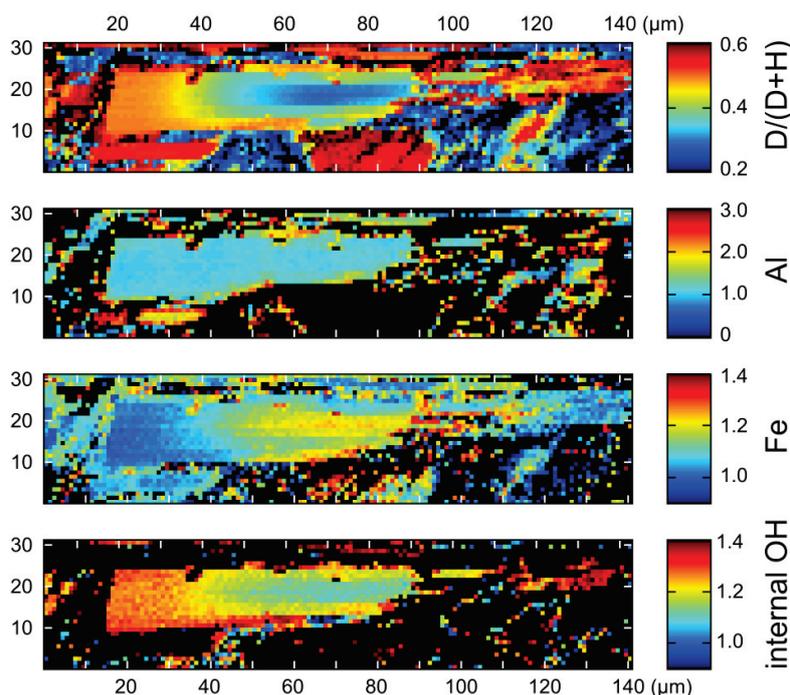


**Fig. 5: Arrhenius diagram of the diffusion of deuterium in hydrous minerals: antigorite, other phyllosilicates, inosilicates and brucite. Antigorite: green lines: antigorite diffusivity perpendicular and parallel to the  $c^*$ -axis, green dashed line: antigorite bulk diffusivity, green dots: results of diffusion profiles modeling of experiments performed in belt apparatus, green squares: results of diffusion profile modeling of the experiment performed in diamond anvil cell (error bars: 2SD). Other phyllosilicates: light blue: muscovite (Graham, 1981 from Suzuoki and Epstein, 1976), dark green: chlorite (Graham et al., 1987). Inosilicates (amphiboles): light red: kaersutite (Ingrin and Blanchard, 2000), orange: actinolite (Graham et al., 1984 from Suzuoki and Epstein, 1976), dark pink: tremolite (Graham et al., 1984), light pink: hornblende (Graham et al., 1984). Other layered structure: dark blue: brucite (Guo et al., 2013). All curves presented here are calculated in the cylinder geometry case.**

Diffusion coefficients of deuterium in other hydrous silicates in the temperature range 400°C to 600°C are more widely distributed than in phyllosilicates, ranging from  $10^{-12.5}$  to  $10^{-19}$   $m^2/s$ . They have activation energies around 100 kJ/mol and  $D_0$  from  $10^{-9}$  to  $10^{-14}$   $m^2/s$  (Graham, 1981; Yaqian and Jibao, 1993; Vennemann et al., 1996; Jibao and Yaqian, 1997; Suman et al., 2000; Marion et al., 2001). Published diffusion coefficients for epidote vary over several orders of magnitude, which may be due to the variety of methods used to determine the coefficients of diffusion, and to uncertainties in measurements of chemical exchange or effective grain size. Difficulties in evaluating effective grain size in bulk diffusion experiments are illustrated by our NanoSIMS results on "single"-crystal antigorite. The selected grain, with an apparent size of about 150 x 20 microns, shows several

domains that interacted with the fluid, resulting in a smaller effective grain size. Similar observations can be made on the Raman maps, demonstrating the advantage of mapping with fine scale probes for determining accurate diffusion coefficients, especially in crystals that cleave easily.

Diffusion can take place through various mechanisms involving intrinsic and extrinsic lattice defects. In antigorite, Raman maps can provide additional information on diffusion mechanisms. Diffusion maps of deuterium were obtained by calculating  $D/(D+H)$  at each point in the map (Fig. 3D). This ratio is calculated by integrating and normalizing the areas under the two groups of Raman peaks associated with the stretching vibrations of the OD and OH bonds (Fig. 3A and 3B, text 3.1.). These broad peaks are composed of several peaks whose frequency depends on whether the oxygen of the OH-OD bond is bonded to magnesium, iron, aluminum, and whether it correspond to an internal or an external D/H site ( $OH_{int}$  and  $OH_{ext}$ , respectively, Fig. 1C and 3C). In order to examine how the various OH bonds are involved in the diffusion of D/H in antigorite crystals, differential diffusion maps for Al-D, Fe-D and internal O-D bonds relative to the bulk diffusion have been calculated (Fig. 6). For that purpose, the OH-OD spectra were decomposed in arbitrary domains (Fig. 3C) and the  $D/(D+H)$  maps reconstructed for each domain.



**Fig. 6: Deuterium concentration maps depending on the bonding of the OH group. From top to bottom, maps of  $D/(D+H)$  (as Fig. 3D),  $nAl-(3-n)Mg-OH_{ext}$  bond (orange area on Fig. 3C),  $nFe-(3-n)Mg-OH_{ext}$  bond (green area on Fig. 3C) and  $OH_{int}$  (blue area on Fig. 3C).**

In antigorite, two mechanisms govern diffusion, depending on the crystallographic direction and the composition. The diffusion in the (001) plane (perpendicular to  $c^*$ -axis) occurs by hopping of D/H on adjacent sites. In the maps (Fig. 6), iron sites are more occupied in the middle of the crystal, which means that deuterium atoms linked to iron move faster than the average diffusion in the

(001) plane. By contrast deuterium atoms diffuse slower than the average diffusion in the internal O-H sites because the jump from an internal O-H site to an external O-H site is less frequent than between two external O-H sites. This is consistent with vibrational frequencies of OH-OD stretching modes, whose position is proportional to bond strength. The higher the frequency, the higher the OH-OD bond strength and the lower the jump probability.

Hopping between adjacent sites can explain diffusion in the a-b plane, but diffusion along the  $c^*$ -axis would be impeded by a fully occupied Mg octahedral layer with small ionic porosity. The Al-map is homogeneous, which indicates that hydrogen linked to aluminum sites is in equilibrium with the bulk diffusion gradient. In antigorite, vacancies are created in the octahedral layer by the substitution of aluminum with the replacement of 3 ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) in the structure by 2  $Al^{3+}$  and a vacancy, or by a substitution mechanism similar to that of nominally anhydrous minerals, in which hydrogen atoms act as charge compensators in neighboring octahedral site (Ingrin and Skogby, 2000). Vacancies in the octahedral sheet increase ionic porosity of the octahedral layer, opening channels for D/H diffusion in the  $c^*$ -direction. This diffusion mechanism may thus depend on the aluminum concentration in antigorite, which itself depends on bulk rock chemistry, temperature, and pressure (Padrón-Navarta et al., 2013). The experiments were run with two samples Cu12 and BCS16A that contain 2.0 and 0.7 wt% of aluminum, respectively. The resulting diffusion coefficient for D/H inter-diffusion and  $D_0$  are very close to each other and to those for chlorite, which has similar OH bonds to antigorite and a higher octahedral Al content of about 13 atom % (Graham et al., 1987). At these concentration levels, which span most of natural variability in these minerals, the variations of aluminum content do not seem to affect the value of the diffusion coefficient much. It is worth noting that trivalent Fe, which was not measured, and other trivalent elements (Cr) could contribute in the same way as Al.

## 4.2. Closure temperatures

Coefficients of diffusion are useful for modeling isotopic exchanges during metamorphism and hydration of rocks. For example, they allow evaluation of the closure temperature  $T_c$  (Dodson, 1973), the temperature above which a system is open to chemical or isotopic diffusion of a specific element, depending on the cooling rate and the grain size  $l$ . In this model, the cooling rate  $\frac{dT}{dt}$  (K/s) is assumed to be linear with  $1/T$  near  $T_c$ . The closure temperature also depends on the activation energy  $E_a$  (kJ/mol), the pre-exponential factor in the Arrhenius relationship  $D_0$ , the gas constant  $R$  (8.314 J/mol/K) and the anisotropic factor  $A$ . Because D/H diffuses at the same rate perpendicular to

the  $c^*$ -axis in antigorite, the cylinder case applies, where  $A = 27$  (Dodson, 1973). Closure temperatures were calculated iteratively with the formula:

$$T_c = \frac{\frac{E_a}{R}}{\ln\left(\frac{-ART_c^2 \frac{D_0}{l^2}}{E_a \frac{dT}{dt}}\right)} \quad (3)$$

Closure temperatures are evaluated for different geological and extraterrestrial systems where water/serpentine D/H exchange occurs; they are discussed in details in the next sections. The closure temperature is very dependent on the grain size, the bigger the crystal, the higher the closure temperature. In geological systems, serpentine grain sizes range from several nanometers to several millimeters (Evans, 2004). In extraterrestrial systems like carbonaceous chondrites, they are in the 1-100 nm range (Brearley, 1995). We assumed D/H diffusion coefficient for antigorite apply to all serpentine varieties.

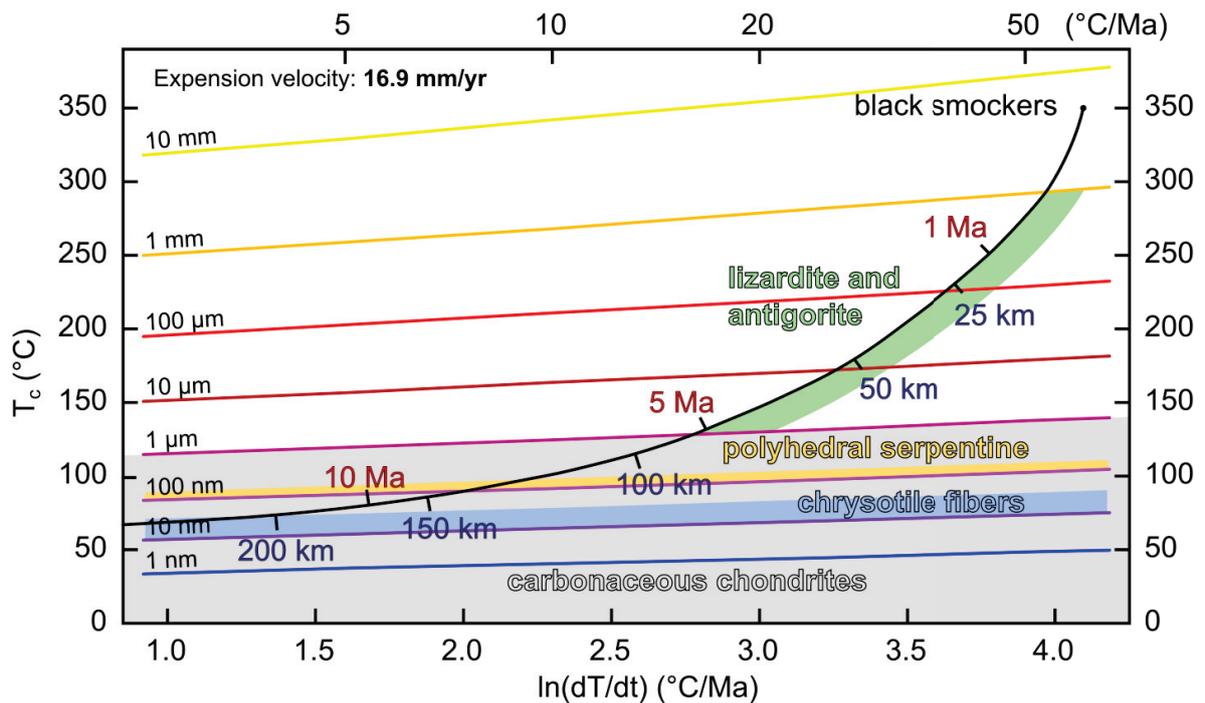


Fig. 7: Closure temperatures versus cooling rate for various grain sizes. The black curve displays the conditions for a slow spreading ridge from thermal modeling (Boschi et al., 2013), with the corresponding seafloor age and distance to the ridge. Colored areas correspond to various geological contexts and serpentine varieties.

### 4.3. Terrestrial hydrothermal systems

Hydrothermal systems are present near mid-oceanic ridges, seamounts, and trenches, where seawater interacts with rocks at temperatures up to  $\sim 350^{\circ}\text{C}$  as in black smokers, or even higher (Lécuyer and Reynard, 1996; Mével, 2003). Serpentinization happens commonly at ridges with slow and ultra-slow spreading rates where the basaltic crust is relatively thin (Boschi et al., 2013; Denny et al., 2015). Mantle rocks are brought to the surface at these ridges by detachment and transform faults (Escartín and Cannat, 1999; Alt et al., 2013) and mega-mullions (Wright et al., 1974; Tucholke et al., 1998).

Varieties of serpentine display various shapes and grain sizes. Chrysotile and polyhedral serpentine have definite grain sizes. Chrysotile fibers display a tube shape with an inner radius of 3.5 nm, and an outer radius of 15 nm (Yada, 1971) up to 40 nm (Mellini, 1986). Polyhedral serpentine is about 160 nm in diameter (Wicks and O'Hanley, 1988). Antigorite and lizardite display various grain sizes because they are formed at higher temperatures, close to  $300^{\circ}\text{C}$ .

Grain size observations in the oceanic crust and thermal modeling can be used to estimate the closure temperatures for each variety (Fig. 7). We illustrate such calculations with one example of thermal model proposed for slow-spreading ridges (Boschi et al., 2013). Other thermal models can be developed to better match local geological constrains. Close to the slow-spreading ridge, thermal modeling gives a cooling rate of about  $40^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ . The cooling rate and the closure temperature for a specific crystal size decreases with increasing seafloor age and increasing distance to the ridge. Lizardite and antigorite have closure temperatures close to  $310^{\circ}\text{C}$  for 1 mm crystals and around  $170^{\circ}\text{C}$  for 1  $\mu\text{m}$  crystals. Chrysotile and polyhedral serpentine display lower closure temperatures, from  $100^{\circ}\text{C}$  to  $130^{\circ}\text{C}$  and from  $130^{\circ}\text{C}$  to  $150^{\circ}\text{C}$ , respectively. In the chosen example, closure is not achieved until the ocean floor reaches ages of 4-5 Ma and 6-7 Ma and is as far as 70-80 km and 100-110 km away from the ridge for polyhedral serpentine and for chrysotile, respectively, with the restriction that chrysotile is metastable and may transform into lizardite or antigorite when the water/rock ratio decreases (Evans, 2004).

In addition to the global cooling pattern, specific areas present hydrothermal activity associated with serpentinization. In the case of Lost City hydrothermal field located about 15 km from the ridge, serpentinization began at temperatures of  $\sim 150\text{-}250^{\circ}\text{C}$  (Boschi et al., 2008) and today temperatures fall to between  $40^{\circ}\text{C}$  and  $90^{\circ}\text{C}$  (Kelley et al., 2001; Kelley et al., 2005). These temperatures are sustained by the serpentinization itself, which is an exothermal reaction (Früh-Green et al., 2003). Under these conditions, interaction of serpentines with water affects chrysotile with small diameters. Coarser crystals of antigorite or lizardite and cores of the polygonal serpentine

grains would then preserve the D/H signature of their formation process in high temperature active hydrothermal field.

At hydrothermal sites located close to the Mariana and the Izu-Bonin subduction zones, antigorite has higher  $\delta D_{SMOW}$  values than lizardite or chrysotile (Alt and Shanks, 2006), but similar  $\delta^{18}O$ . The oxygen isotopes indicate formation at the same temperature, and the different hydrogen isotopes indicate variable re-equilibration of  $\delta D$  at lower temperatures. Lizardite and chrysotile display  $\delta D$  values from -50 ‰ to -85 ‰, and antigorite is in the range -30 ‰ to -45 ‰.  $\delta D$  values can be related to closure temperatures (Wenner and Taylor, 1973; Méheut et al., 2010). Lizardite and chrysotile have lower  $\delta D$ , because their finer grain sizes (<10nm) enabled them to interact with water below 100°C because they have grain sizes smaller than 10 nm (Fig. 7). Antigorite exhibits higher  $\delta D$ , reflecting interaction with water at higher temperatures, from 80°C to 200°C, which corresponds to crystal sizes of up to 10  $\mu m$ , consistent with the observed range in serpentinites.

Exchange experiments have been conducted on serpentine and talc for periods of 14 to 225 days from 250°C to 450°C at 50 MPa (Saccocia et al., 2009). For chrysotile, equilibration was observed after maximum durations of 14 days, 32 days and 35 days at 450°C, 350°C and 250°C, respectively. With the present diffusion law, equilibrium is reached in 15-40 nm diameter chrysotile nanotubes in 1-2 minutes, 1-7 hours and 34-344 days at 450°C, 350°C and 250°C, respectively. The values calculated with the present diffusivities are consistent with experimental observations at 450°C and 350°C, and at 250°C if chrysotile fibers have a outer diameter of 15 nm, at the lower end of the natural range. For lizardite, experiments at 350°C and 250°C indicate equilibration after 31 days maximum and 27 days, respectively. With the present diffusion law, equilibrium is reached for grain size between 1 and 40  $\mu m$  (estimated from Fig. 1G in Saccocia et al., 2009) in 15 days to 67 years and 88 to 140 000 years, respectively. Fast apparent exchange values in lizardite experiments are explained by the growth of chrysotile recrystallizations during the experiment (Saccocia et al., 2009).

#### 4.4. Carbonaceous chondrite meteorites

Among the carbonaceous chondrites, types 1 and 2 are significantly hydrated. Almost all CI, CM and CR chondrites are type 1 and 2 chondrites, as shown by the abundant phyllosilicates found in their matrices (Brearley, 2014). In CI chondrites, in most CM chondrites and, to a lesser extent, in CR chondrites, alteration by liquid water and production of phyllosilicates occurred in their parent asteroids (Brearley, 2014). Phyllosilicates often appear finely associated with other alteration phases like oxides, carbonates or sulfates (Garenne et al., 2014; Howard et al., 2015). Fine-scale petrology of

the matrix of the least altered CM and CR chondrites indicates that the earliest phyllosilicates to form are the products of the alteration of amorphous silicates during hydrothermal alteration in their parent-bodies (Chizmadia and Brearley, 2008; Le Guillou and Brearley, 2014). Phyllosilicates occur as fibrous or small coarser grains in the matrices of type 1 and 2 carbonaceous chondrites, likely due to their formation mechanism in meteorites. First amorphous silicates are hydrated to form a gel-like material, then nanocrystalline silicates develop and grow if temperature, time and fluid availability are sufficient (Chizmadia and Brearley, 2008; Le Guillou and Brearley, 2014). The typical sizes of phyllosilicates are in the range 50 nm up to 1  $\mu\text{m}$  for coarse grain parts, and below 1 nm for ultra-fine grained phyllosilicates (Brearley, 1995; Brearley, 2014). Given the grain size, closure temperatures are very low. These temperatures will decrease with grain size, and depends little on the cooling rate. Measurements of the D/H ratios in small subsamples of various CM chondrites revealed an hydrogen-isotopic evolution related to progression of hydrothermal alteration by a deuterium-depleted fluid (Eiler and Kitchen, 2004). The observed isotopic variations may also result from grain-size differences among the subsamples due to serpentine grain-size heterogeneities (Brearley, 1995; Brearley, 2014). Taking into account our data, the biggest phyllosilicate grains have closure temperatures close to 160°C. This temperature is close to the maximum temperature estimates for hydrothermal alteration in carbonaceous chondrites parent bodies based on O-isotopes systematics (Clayton and Mayeda, 1999). Hence, coarse grains may have recorded the isotopic signature of the first hydrothermal event that occurred in the parent bodies. For very fine-grained material, closure temperatures are well below 80°C. This is close to the average temperatures recorded by carbonates in CM chondrites formed during hydrothermal alteration (*e.g.*, 20°C < T < 70°C; Guo and Eiler, 2007). Fine grain serpentines are thus likely to have recorded the isotopic signatures of the last fluids that circulated in the chondrite parent bodies. Whatever the case, significant isotopic differences may be expected between grains depending on their size, and could be revealed using fine scale instruments like the NanoSIMS (Piani et al., 2012).

### **Acknowledgments**

This work was supported by INSU through the national Raman facility in Lyon, and “Programme National de Planétologie.” It is a contribution of the LABEX Lyon Institute of Origins (ANR-10-LABX-0066), within the program “Investissements d’Avenir” (ANR-11-IDEX-0007) at Université de Lyon. L. R. thanks the city of Paris for financial support (“Emergences” program). The National NanoSIMS facility at the MNHN was established by funds from the CNRS, Région Ile de France, Ministère délégué à l’Enseignement supérieur et à la Recherche, and the MNHN. Stéphane

Guillot kindly donated Cu<sup>12</sup>, Damien Mollex helped for sample preparation and Anne-Céline Ganzhorn for experiments. Jannick Ingrin kindly provided the program 3D\_complete.c. Mary Reid is thanked for careful reading of the manuscript. CMO'D Alexander and an anonymous reviewer are thanked for insightful comments that greatly helped to improve the manuscript.

## REFERENCES

- Alt J. C., Schwarzenbach E. M., Früh-green G. L., Shanks W. C., Bernasconi S. M., Garrido C. J., Crispini L., Gaggero L., Padrón-navarta J. a and Marchesi C. (2013) The role of serpentinites in cycling of carbon and sulfur: Seafloor serpentinitization and subduction metamorphism. *Lithos* **178**, 40–54.
- Alt J. C. and Shanks W. C. (2006) Stable isotope compositions of serpentinite seamounts in the Mariana forearc: Serpentinization processes, fluid sources and sulfur metasomatism. *Earth Planet. Sci. Lett.* **242**, 272–285.
- Amiguet E., Reynard B., Caracas R., Van de Moortèle B., Hilairret N. and Wang Y. (2012) Creep of phyllosilicates at the onset of plate tectonics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **345–348**, 142–150.
- Bezacier L., Reynard B., Bass J. D., Sanchez-Valle C. and Van de Moortèle B. (2010) Elasticity of antigorite, seismic detection of serpentinites, and anisotropy in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **289**, 198–208.
- Bezacier L., Reynard B., Cardon H., Montagnac G. and Bass J. D. (2013) High-pressure elasticity of serpentine and seismic properties of the hydrated mantle wedge. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **118**, 527–535.
- Blanchard M. and Ingrin J. (2004) Hydrogen diffusion in Dora Maira pyrope. *Phys. Chem. Miner.* **31**, 593–605.
- 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* **178**, 3–23.
- Boschi C., Dini A., Früh-Green G. L. and Kelley D. S. (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. Acta* **72**, 1801–1823.
- Bostock M. G., Hyndman R. D., Rondenay S. and Peacock S. M. (2002) An inverted continental Moho and serpentinization of the forearc mantle. *Nature* **417**, 536–538.
- Brearley A. J. (1995) Aqueous alteration and brecciation in Bells, an unusual, saponite-bearing, CM chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2291–2317.
- Brearley A. J. (2014) Nebular versus parent body processing. *Treatise on Geochemistry: Second Edition* **1**. 309–334.
- Cannat M. (1993) Emplacement of mantle rocks in the seafloor at mid-ocean ridges. *J. Geophys. Res.* **98**, 4163.
- Capitani G. and Mellini M. (2004) The modulated crystal structure of antigorite: the m= 17 polysome. *Am. Mineral.* **89**, 147–158.
- Caracas R. and Bobocioiu E. (2011) The WURM project - A freely available web-based repository of computed physical data for minerals. *Am. Mineral.* **96**, 437–443.
- Chervin J. C., Canny B., Besson J. M. and Pruzan P. (1995) A diamond anvil cell for IR microspectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2595–2598.
- Chizmadia L. J. and Brearley A. J. (2008) Mineralogy, aqueous alteration, and primitive textural characteristics of fine-grained rims in the Y-791198 CM2 carbonaceous chondrite: TEM observations and comparison to ALHA81002. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 602–625.
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1999) Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2089–2104.
- Crank J. (1975) *The Mathematics of Diffusion*. second. ed. J. W. Arrowsmith Ltd, Oxford University Press, Bristol.
- Denny A. R., Kelley D. S. and Früh-Green G. L. (2015) Geologic evolution of the Lost City Hydrothermal Field. *Geochemistry Geophys. Geosystems* **18**, 1541–1576.
- Desbois G. and Ingrin J. (2007) Anisotropy of hydrogen diffusion in tourmaline. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5233–5243.

- Deschamps F., Godard M., Guillot S. and Hattori K. (2013) Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos* **178**, 96–127.
- Dodson M. H. (1973) Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **40**, 259–274.
- Eiler J. M. and Kitchen N. (2004) Hydrogen isotope evidence for the origin and evolution of the carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1395–1411.
- Elmaleh A., Bourdelle F., Caste F., Benzerara K., Leroux H. and Devouard B. (2015) Formation and transformations of Fe-rich serpentines by asteroidal aqueous alteration processes: A nanoscale study of the Murray chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **158**, 162–178.
- Escartin J. and Cannat M. (1999) Ultramafic exposures and the gravity signature of the lithosphere near the Fifteen-Twenty Fracture Zone (Mid-atlantic ridge, 14°-16.5°N). *Earth Planet. Sci. Lett.* **171**, 411–424.
- Evans B. W. (2004) The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable. *Int. Geol. Rev.*, 37–41.
- Freund F. and Wengeler H. (1980) Proton conductivity of simple ionic hydroxides. Part I: The proton conductivities of Al(OH)<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, and Mg(OH)<sub>2</sub>. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **84**, 866–873.
- 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* **301**, 495–498.
- Garenne A., Beck P., Montes-Hernandez G., Chiriac R., Toche F., Quirico E., Bonal L. and Schmitt B. (2014) The abundance and stability of “water” in type 1 and 2 carbonaceous chondrites (CI, CM and CR). *Geochim. Cosmochim. Acta* **137**, 93–112.
- Ghaderi N., Zhang H. and Sun T. (2015) Relative stability and contrasting elastic properties of serpentine polymorphs from first-principles calculations. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **120**, 4831–4842.
- Graham C. M. (1981) Experimental hydrogen isotope studies III: Diffusion of hydrogen in hydrous minerals, and stable isotope exchange in metamorphic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* **76**, 216–228.
- Graham C. M., Harmon R. S. and Sheppard S. M. F. (1984) Experimental hydrogen isotope studies: Hydrogen isotope exchange between amphibole and water. *Am. Mineral.* **69**, 128–138.
- Graham C. M., Viglino J. A. and Harmon R. S. (1987) Experimental study of hydrogen-isotope exchange between aluminous chlorite and water and of hydrogen diffusion in chlorite. *Am. Mineral.* **72**, 566–579.
- Guo W. and Eiler J. M. (2007) Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5565–5575.
- Guo X., Yoshino T., Okuchi T. and Tomioka N. (2013) Crossroads in Earth and Planetary Materials: H-D interdiffusion in brucite at pressures up to 15 GPa. *Am. Mineral.* **98**, 1919–1929.
- Hall H. T. (1960) Ultra-High-Pressure, High-Temperature Apparatus: the “Belt.” *Rev. Sci. Instrum.* **31**, 125–131.
- Hercule S. and Ingrin J. (1999) Hydrogen in diopside: Diffusion, kinetics of extraction-incorporation, and solubility. *Am. Mineral.* **84**, 1577–1587.
- Hertweck B. and Ingrin J. (2005) Hydrogen incorporation in a ringwoodite analogue: Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> spinel. *Mineral. Mag.* **69**, 337–344.
- Hirauchi K. ichi, Michibayashi K., Ueda H. and Katayama I. (2010) Spatial variations in antigorite fabric across a serpentinite subduction channel: Insights from the Ohmachi Seamount, Izu-Bonin frontal arc. *Earth Planet. Sci. Lett.* **299**, 196–206.
- Howard K. T., Alexander C. M. OD., Schrader D. L. and Dyl K. A. (2015) Classification of hydrous meteorites (CR, CM and C2 ungrouped) by phyllosilicate fraction: PSD-XRD modal mineralogy and planetesimal environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **149**, 206–222.
- Hyndman R. D. and Peacock S. M. (2003) Serpentinization of the forearc mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **212**, 417–432.
- Ingrin J. and Blanchard M. (2000) Hydrogen mobility in single crystal kaersutite. In *EMPG VIII, J Confe Abstr* **5**, 52.
- Ingrin J. and Skogby H. (2000) Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals: concentration levels and implications. *Eur. J. Mineral.* **12**, 543–570.
- Jibao G. and Yaqian Q. (1997) Hydrogen isotope fractionation and hydrogen diffusion in the tourmaline-water system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4679–4688.
- Kastner M., Solomon E. A., Harris R. N. and Torres M. E. (2014) *Fluid Origins, Thermal Regimes, and Fluid and Solute Fluxes in the Forearc of Subduction Zones.*, Elsevier.

- Kelley D. S., Karson J. A., Blackman D. K., Fruh-Green G. L., Butterfield D. A., Lilley M. D., Olson E. J., Schrenk M. O., Roe K. K., Lebon G. T. and Rivizzigno P. (2001) An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30 degrees N. *Nature* **412**, 145–149.
- Kelley D. S., Karson J. a, Fru 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., Bernasconi S. M., Elend M. J., Lilley M. D., Baross J. a, Summons R. E. and Sylva S. P. (2005) A Serpentinite-Hosted Ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field. *Science* **307**, 1428–1434.
- Kusuda C., Iwamori H., Nakamura H., Kazahaya K. and Morikawa N. (2014) Arima hot spring waters as a deep-seated brine from subducting slab. *Earth, Planets Sp.* **66**, 119.
- Le Guillou C. and Brearley A. (2014) Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3.0 chondrite MET 00426. *Geochim. Cosmochim. Acta* **131**, 344–367.
- Lécuyer C. and Reynard B. (1996) High-temperature alteration of oceanic gabbros by seawater (Hess Deep, Ocean Drilling Program Leg 147): Evidence from oxygen isotopes and elemental fluxes. *J. Geophys. Res.* **101**, 883–897.
- Marion S., Meyer H. W., Carpenter M. and Norby T. (2001) H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O exchange in lawsonite. *Am. Mineral.* **86**, 1166–1169.
- Méheut M., Lazzeri M., Balan E. and Mauri F. (2010) First-principles calculation of H/D isotopic fractionation between hydrous minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 3874–3882.
- Mellini M. (1986) Chrysotile and polygonal serpentine from the Balangero serpentinite. *Mineral. Mag.* **50**, 301–305.
- Mellini M., Fuchs Y., Viti C., Lemaire C. and Linares J. (2002) Insights into the antigorite structure from Mössbauer and FTIR spectroscopies. *Eur. J. Mineral.* **14**, 97–104.
- Mével C. (2003) Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geosci.* **335**, 825–852.
- O’Hanley D. S. and Wicks F. J. (1995) Conditions of formation of lizardite, chrysotile and antigorite, Cassiar, British Columbia. *Can. Mineral.* **33**, 753–773.
- Obara K. (2002) Nonvolcanic deep tremor associated with subduction in southwest Japan. *Science* **296**, 1679–81.
- Padrón-Navarta J. A., Sánchez-Vizcaíno V. L., Hermann J., Connolly J. A. D., Garrido C. J., Gómez-Pugnaire M. T. and Marchesi C. (2013) Tschermak’s substitution in antigorite and consequences for phase relations and water liberation in high-grade serpentinites. *Lithos* **178**, 186–196.
- Peacock S. M. (1987) Serpentinization and infiltration metasomatism in the Trinity peridotite, Klamath province, northern California: implications for subduction zones. *Contrib. Mineral. Petrol.* **95**, 55–70.
- Peacock S. M. (1993) The importance of blueschist → eclogite dehydration reactions in subducting oceanic crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* **105**, 684–694.
- Piani L., Remusat L. and Robert F. (2012) Determination of the H isotopic composition of individual components in fine-scale mixtures of organic matter and phyllosilicates with the nanoscale secondary ion mass spectrometry. *Anal. Chem.* **84**, 10199–10206.
- Ranero C. R., Morgan J. P., McIntosh K. and Reichert C. (2003) Bending-related faulting and mantle serpentinization at the Middle America trench. *Nature* **425**, 367–73.
- Reynard B. (2013) Serpentine in active subduction zones. *Lithos* **178**, 171–185.
- Reynard B., Bezacier L. and Caracas R. (2015) Serpentinés, talc, chlorites, and their high-pressure phase transitions: a Raman spectroscopic study. *Phys. Chem. Miner.* **8**, 641–649.
- Reynard B. and Caracas R. (2009) H/D isotopic fractionation of brucite Mg(OH)<sub>2</sub> with water from vibrational spectroscopy and ab initio modeling. *Chem. Geol.* **262**, 159–168.
- Reynard B., Mibe K. and Van de Moortèle B. (2011) Electrical conductivity of the serpentinised mantle and fluid flow in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **307**, 387–394.
- Saccoccia P. J., Seewald J. S. and Shanks W. C. (2009) Oxygen and hydrogen isotope fractionation in serpentine-water and talc-water systems from 250 to 450°C, 50 MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 6789–6804.
- Scaillet B., Pichavant M., Roux J., Humbert G. and Lefèvre A. (1992) Improvements of the Shaw membrane technique for measurement pressures control of fH<sub>2</sub>, at high temperatures and pressures. *Am. Mineral.* **77**, 647-655.
- Schwartz S., Guillot S., Reynard B., Lafay R., Debret B., Nicollet C., Lanari P. and Auzende A.-L. (2013) Pressure-temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites. *Lithos* **178**, 197–210.
- Shelly D. R., Beroza G. C., Ide S. and Nakamura S. (2006) Low-frequency earthquakes in Shikoku, Japan, and their relationship to episodic tremor and slip. *Nature* **442**, 188–91.

- Shinoda K., Yamakata M., Nanba T., Kimura H., Moriwaki T., Kondo Y., Kawamoto T., Niimi N., Miyoshi N. and Aikawa N. (2002) High-pressure phase transition and behavior of protons in brucite Mg(OH)<sub>2</sub>: a high-pressure-temperature study using IR synchrotron radiation. *Phys. Chem. Miner.* **29**, 396–402.
- Suman K. D., Cole D. R., Riciputi L. R., Chacko T. and Horita J. (2000) Experimental determination of hydrogen diffusion rates in hydrous minerals using the ion microprobe. *J. Conf. Abstr.* **5**, 2, 340.
- Suzuoki T. and Epstein S. (1976) Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1229–1240.
- Thomen A., Robert F. and Remusat L. (2013) Determination of the nitrogen abundance in organic materials by NanoSIMS quantitative imaging. *J. Anal. At. Spectrom.* **29**, 512–519.
- Tucholke B. E., Lin J. and Kleinrock M. C. (1998) Megamullions and mullion structure defining oceanic metamorphic core complexes on the Mid-Atlantic Ridge. *J. Geophys. Res.* **103**, 9857–9866.
- Ulmer P. and Trommsdorff V. (1995) Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science* **268**, 858–61.
- Velbel M. A., Tonui E. K. and Zolensky M. E. (2012) Replacement of olivine by serpentine in the carbonaceous chondrite Nogoya (CM2). *Geochim. Cosmochim. Acta* **87**, 117–135.
- Velbel M. A., Tonui E. K. and Zolensky M. E. (2015) Replacement of olivine by serpentine in the queen alexandra range 93005 carbonaceous chondrite (CM2): Reactant-product compositional relations, and isovolumetric constraints on reaction stoichiometry and elemental mobility during aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **148**, 402–425.
- Vennemann T. W., O'Neil J. R., Delouie E. and Chaussidon M. (1996) Mechanism of hydrogen exchange between hydrous minerals and molecular hydrogen: Ion microprobe study of D/H exchange and calculations of hydrogen self-diffusion rates. *Goldschmidt. J. Conf. Abstr.* **1**, 1, 648.
- Wassmann S., Stöckhert B. and Trepmann C. A. (2011) Dissolution precipitation creep versus crystalline plasticity in high-pressure metamorphic serpentinites. *Geol. Soc. London Spec. Publ.* **360**, 129–149.
- Watson E. B. and Baxter E. F. (2007) Diffusion in solid-Earth systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* **253**, 307–327.
- Wenner D. B. and Taylor H. P. (1973) Oxygen and hydrogen isotope studies of the serpentinization of ultramafic rocks in oceanic environments and continental ophiolite complexes. *Am. J. Sci.* **273**, 207–239.
- Wicks F. J. and O'Hanley D. S. (1988) Serpentine minerals: Structures and petrology. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* pp. 91–167.
- Wright L. A., Otton J. K. and Troxel B. W. (1974) Turtleback surfaces of Death Valley viewed as phenomena of extensional tectonics. *Geol. Soc. Am.* **2**, 53–54.
- Wunder B., Wirth R. and Gottschalk M. (2001) Antigorite: Pressure and temperature dependence of polysomatism and water content. *Eur. J. Mineral.* **13**, 485–495.
- Yada K. (1971) Study of microstructure of chrysotile asbestos by high-resolution electron microscopy. *Acta Crystallogr. Sect. A* **27**, 659–664.
- Yaqian Q. and Jibao G. (1993) Study of hydrogen isotope equilibrium and kinetic fractionation in the ilvaite-water system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3073–3082.

**SUPPLEMENTARY MATERIAL**

Figure A

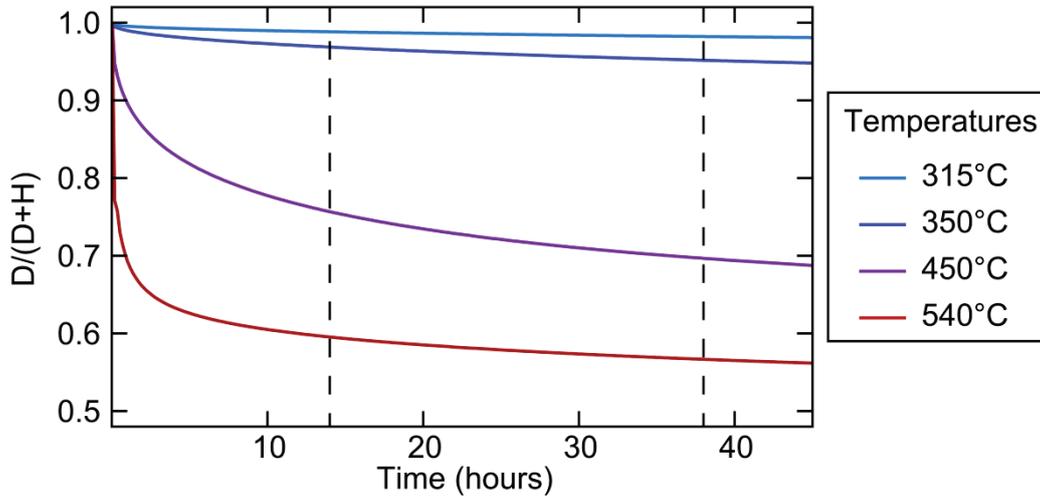


Fig. A: Simulated evolution of the fluid isotopic composition during experiments with different grain size. The powder with small grain size ensure rapid buffering of the composition towards the final value.

Figure B

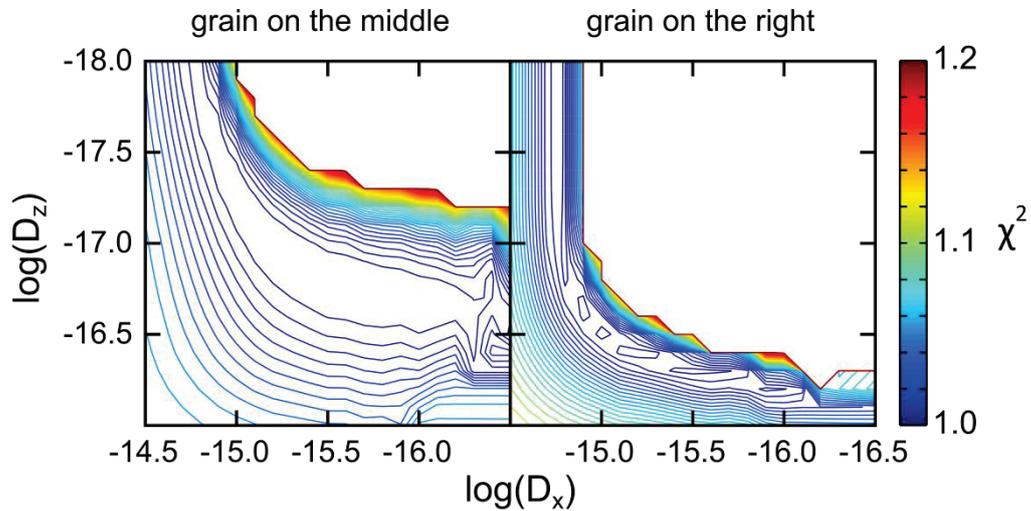


Fig. B:  $\chi^2$  error maps for crystals analyzed in the Figure 3 (B540-1 sample) for various diffusion coefficients perpendicular ( $D_x$ ) and parallel ( $D_z$ ) to  $c^*$ -axis.  $\chi^2$  is calculated from the difference between Raman profiles and profiles from 3D diffusion simulations. The best matches are  $\log(D_x) = -15.5$  and  $\log(D_z) = -16.8$  and  $\log(D_x) = -15.2$  and  $\log(D_z) = -16.4$  for the grain in the middle and on the left of the Raman map (Fig. 3), respectively.

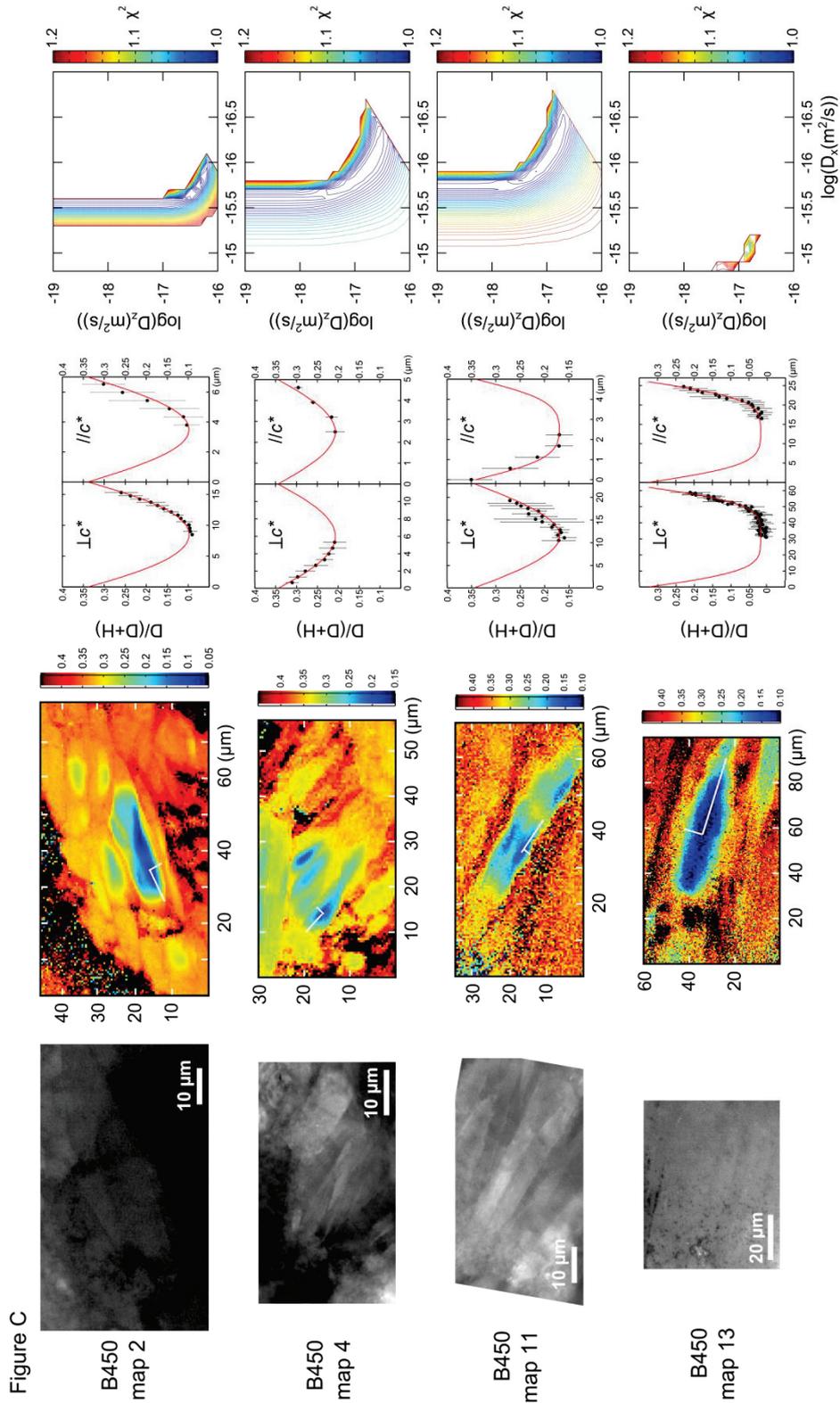


Fig. C: D/H inter-diffusion results at  $T = 450^\circ\text{C}$  (B450 sample). The first column correspond to the sample and map names. The second column displays optical and SEM images. The third column is the corresponding Raman map with the locations of the profiles (white lines). The 4th column shows the profiles from Raman maps (dark filled circles) and the profiles from 3D-diffusion simulation (red lines), which match the Raman profiles best. The last column displays  $\chi^2$  error maps depending on various diffusion coefficients perpendicular and parallel to the  $c^*$ -axis.

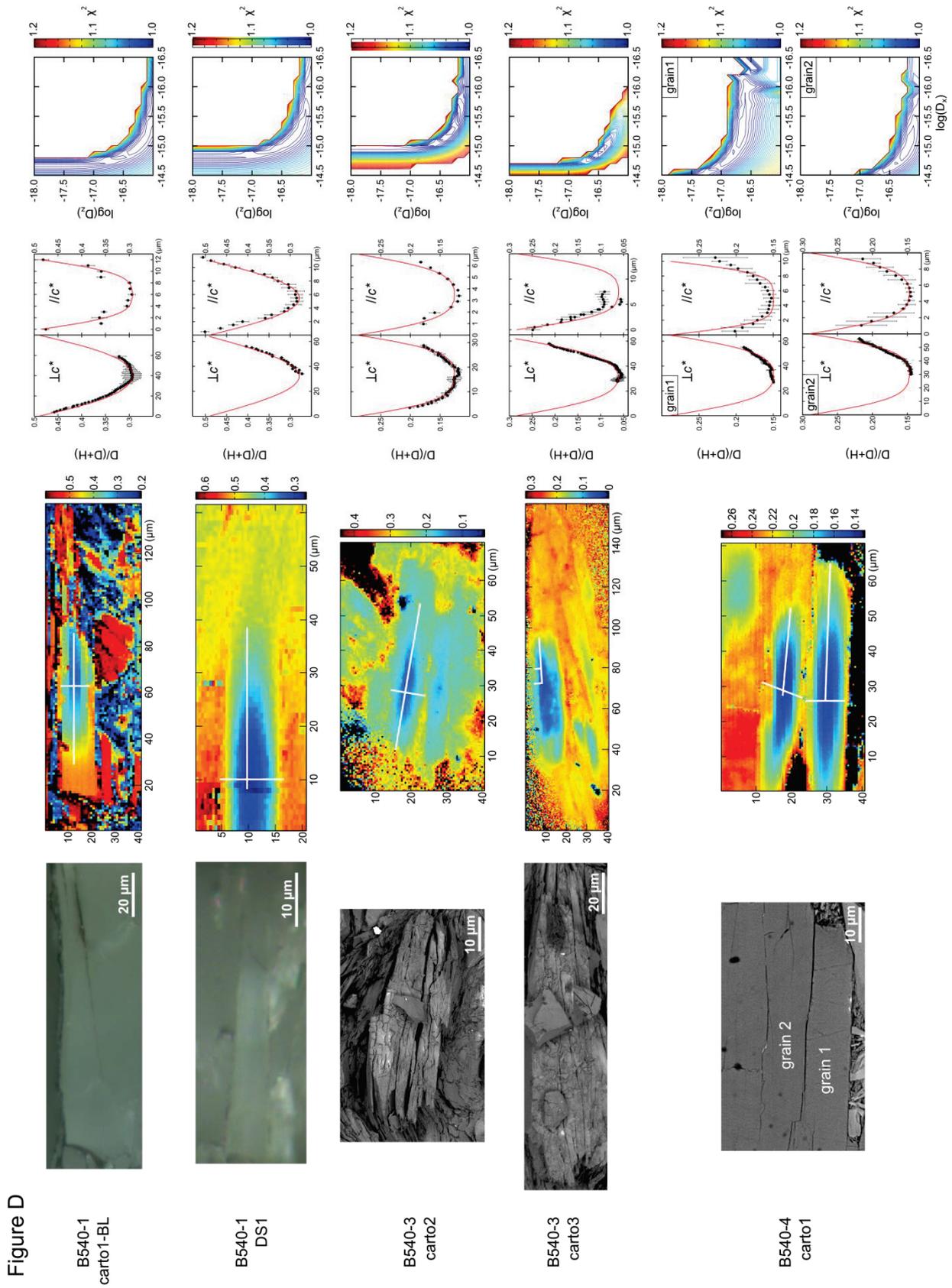


Fig. D: D/H inter-diffusion results at T = 540°C. For explanations, see Fig. C.

Figure E

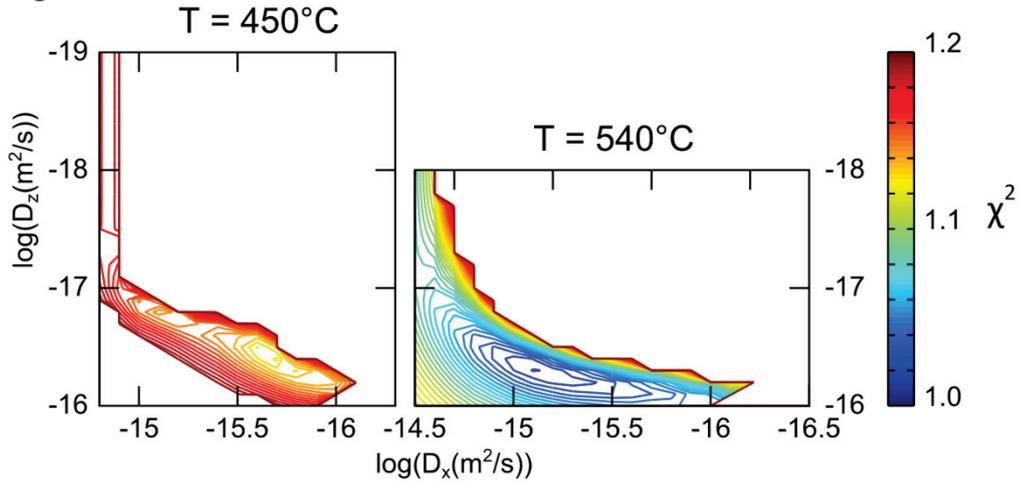


Fig. E: Means of the  $\chi^2$  maps at  $T = 450^{\circ}\text{C}$  (on the left) and  $T = 540^{\circ}\text{C}$  (on the right), in order to determine the global diffusion coefficients perpendicular and parallel to the  $c^*$ -axis at these two temperatures. Best values are those at the lowest value  $\chi^2_{\text{min}}$  and error bars are estimated from contours at  $\chi^2_{\text{min}}+0.02$ .

Figure F

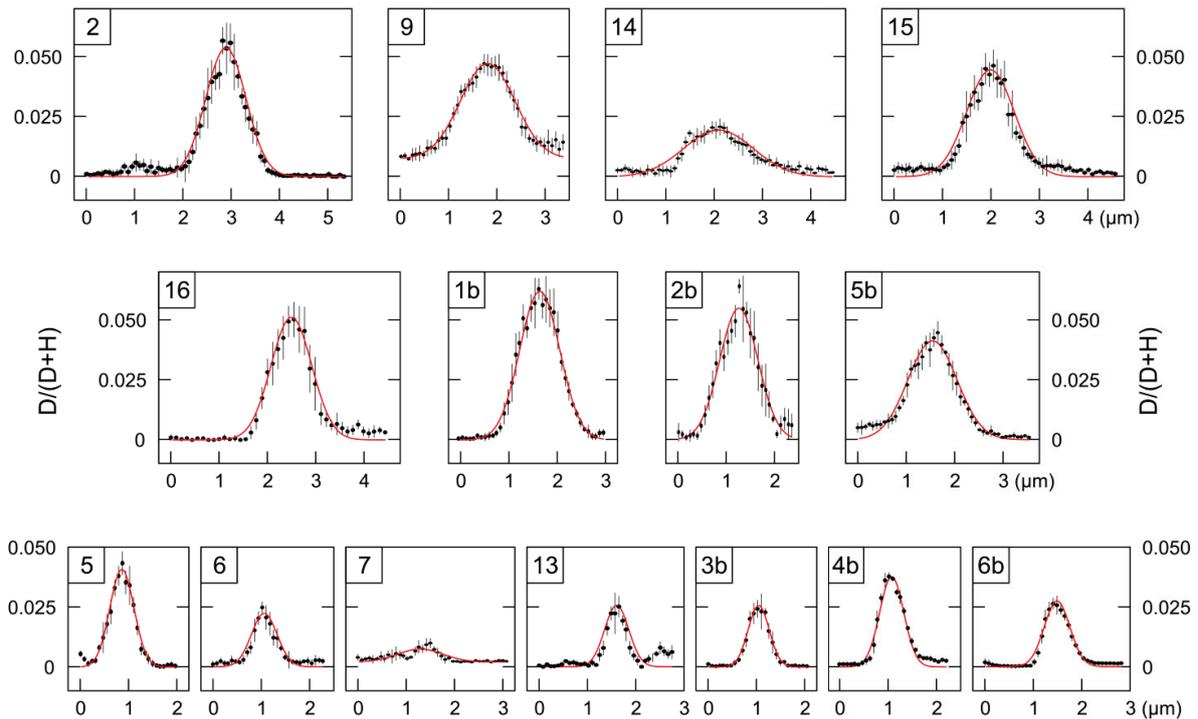
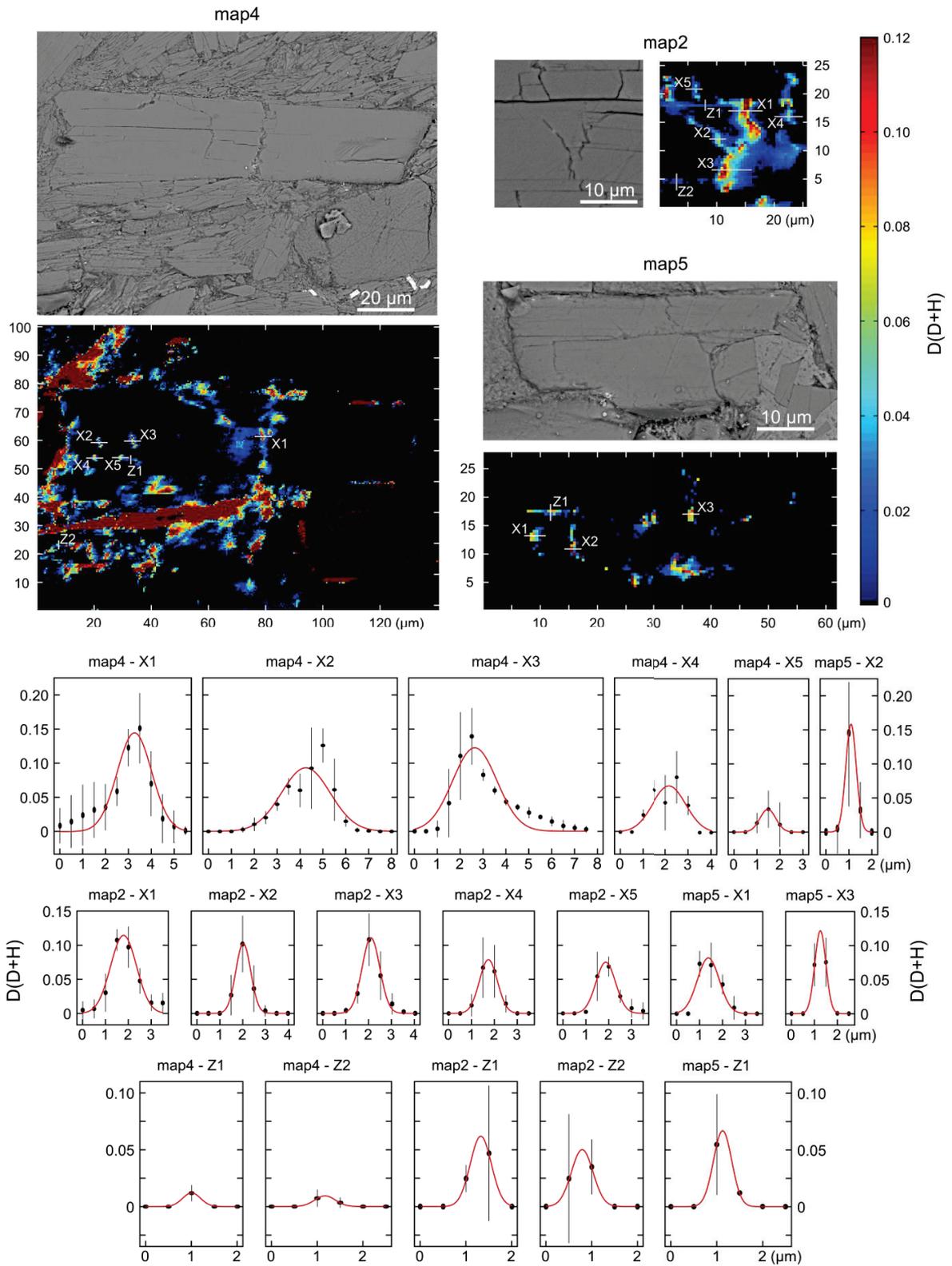


Fig. F: Profile fitting at  $T = 350^{\circ}\text{C}$  (DAC350 sample). Dark filled circles are the NanoSIMS data, localized on the Figure 4. Red lines are the gaussian fits, from which  $C_{\text{max}}$  and FWHM were measured.

Figure H



**Fig. H: Raman maps and profile fitting at  $T = 315^{\circ}\text{C}$  (B315 sample). Top: optical images and the corresponding Raman maps, the white lines are the locations of the profiles. Bbottom: dark filled circles are the Raman data and red lines are the Gaussian fits used to measure  $C_{\text{max}}$  and FWHM.**

Figure G

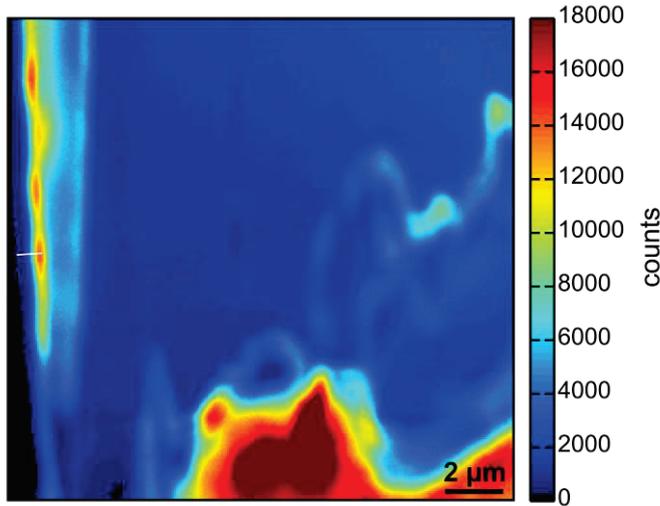


Fig. G: H map acquired by NanoSIMS on DAC 350. The white line indicates the location of the profile used to estimate the probe size of the NanoSIMS.

Figure I

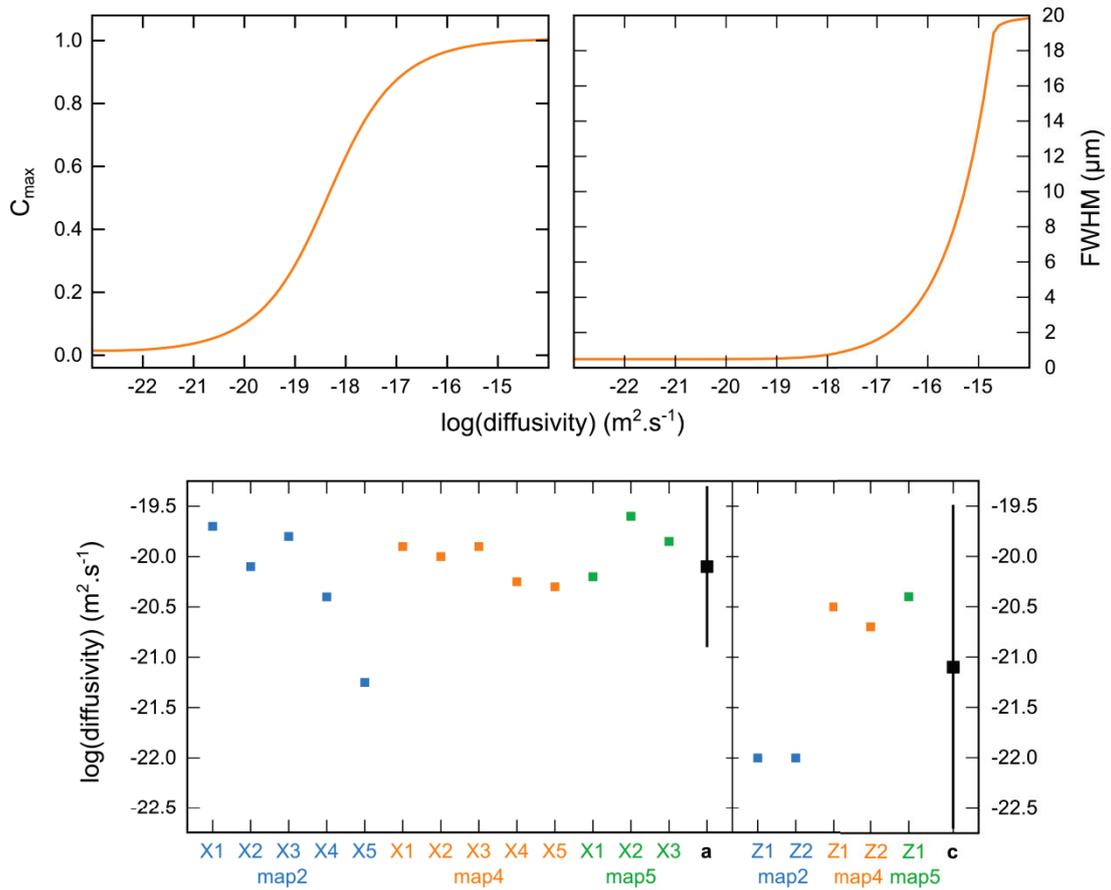


Fig. I: D/H inter-diffusion results at  $T = 315^{\circ}\text{C}$ . At the top, evolution of  $C_{\text{max}}$  and FWHM of the modelled profiles in Fig. H versus the diffusivity for a probe size of 500 nm. At the bottom: results for all profiles of Fig. H determined from  $C_{\text{max}}$  versus diffusivity. The black square correspond to mean values of the D/H inter-diffusion at  $315^{\circ}\text{C}$  perpendicular (a) and parallel (c) to the  $c^*$ -axis with 2sd (black line) error bars.

### III. COMPLÉMENT : MODÈLE D'ÉVOLUTION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU FLUIDE DANS LES EXPÉRIENCES EN PRESSE BELT

Les expériences d'échange isotopique à basse pression (Saccocia et al., 2009) permettent de garder un réservoir d'eau infini et de concentration isotopique constante au cours de l'expérience. Lors des expériences en presse Belt, l'eau reste dans la capsule uniquement en position interstitielle entre les grains de poudre d'antigorite. La quantité d'eau est donc faible par rapport à la quantité de poudre et l'eau ne peut plus être considérée comme un réservoir infini à composition isotopique constante, lorsque la température est élevée et que les échanges eau-roche concernent des volumes importants. Afin de comprendre cette évolution pour les durées (12-45h) et les températures (315-540°C) utilisées lors de nos expériences, deux modèles simples ont été réalisés. L'un représente une gélule dont la poudre a été tassée à la main (modèle 1) et l'autre représente une gélule dont la poudre a été comprimée à 5-7 kN (modèle 2). Des sphères de 100 µm de diamètre représentent la poudre de grosse granulométrie et des sphères de diamètre 10 µm représentent la poudre de granulométrie fine. Les masses des différents composants sont indiquées dans le Tableau 3.2.

Composant	Modèle 1 (poudre tassée à la main)	Modèle 2 (poudre comprimée à 5-7 kN)
<b>Sphères d'antigorite de diamètre 100 µm</b> (≈ poudre à grosse granulométrie)	50 mg	75 mg
<b>Sphères d'antigorite de diamètre 10 µm</b> (≈ poudre à granulométrie fine)	50 mg	75 mg
<b>D<sub>2</sub>O</b>	10 mg	5 mg

**Tableau 3.2 – Composition des modèles d'évolution de la concentration de l'eau dans les capsules lors des expériences en presse Belt.**

Au début de l'expérience  $t = 0$ , l'épaisseur d'interaction est nulle et la concentration de l'eau est  $C_1^{t_0} = 1$ . À chaque pas de temps  $t$ , l'épaisseur d'interaction  $e$  des sphères augmente depuis la surface de la sphère ( $x = 0$ ) jusqu'à atteindre l'épaisseur maximale ( $x = R_{\text{sphère}}$ ) pour laquelle l'équilibre isotopique entre l'eau et l'antigorite est atteint. L'épaisseur d'interaction entre la roche et l'eau est calculée en tenant compte du rayon de la sphère  $R_{\text{sphère}}$ , de la concentration du fluide en deutérium au pas de temps précédent  $C_1^{t-1}$ , et de la loi de la diffusion qui évolue de la bordure vers le centre de la sphère selon la fonction  $\text{erfc}$ , modifiée à partir de l'équation de la diffusion (Ingrin and Blanchard, 2006) avec une concentration initiale en deutérium nulle dans les cristaux (équation 3.1).

$$e(t) = \int_{x=0}^{x=R_{\text{sphère}}} C_1^{t-1} \times \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) dx \quad 3.1$$

L'épaisseur d'interaction  $e$  dépend du coefficient de diffusion du deutérium dans l'antigorite (Chapitre 3, partie II.2), qui lui-même dépend de la température de l'expérience. Cette épaisseur d'interaction permet de calculer le volume d'interaction entre l'eau et la roche, qui, comparé au volume total de la roche, donne la quantité de roche en équilibre avec le fluide et donc la quantité d' $\text{H}_2\text{O}$  présent dans la roche ayant interagi avec le fluide. La nouvelle concentration en deutérium du fluide  $C_1$  est alors calculée et utilisée lors du pas de temps suivant (Figure 3.1).

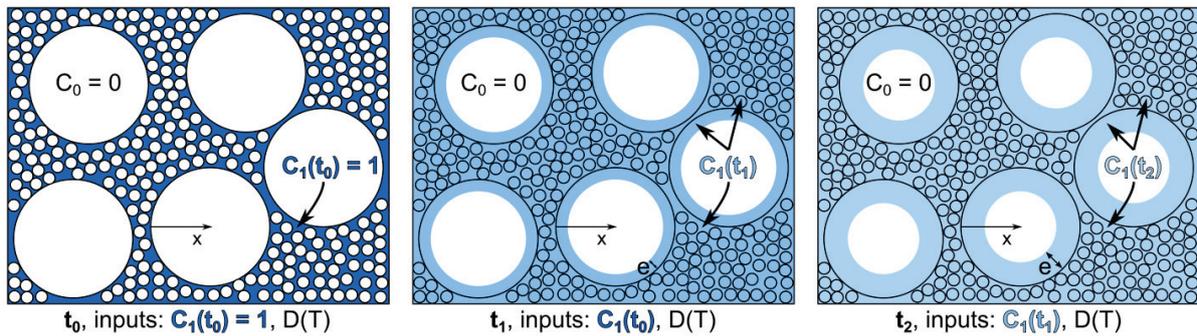


Figure 3.1 – Représentation schématique du modèle de l'évolution de la concentration de l'eau en deutérium dans les expériences en presse Belt. La concentration initiale en deutérium est nulle dans les grains d'antigorite ( $C_0 = 0$ ) et maximale dans le fluide ( $C_1(t_0) = 1$ ). Selon le coefficient de diffusion  $D$ , qui dépend lui-même de la température  $T$ , l'épaisseur d'interaction  $e$  entre l'eau et l'antigorite est plus ou moins importante. Chaque pas de temps prend en compte la concentration en deutérium de l'eau au pas précédent.

Plus la température de l'expérience est élevée, plus la concentration du fluide en deutérium a tendance à diminuer rapidement en début d'expérience (Figure 3.2). Ainsi dans le cas du modèle 1 et pour une expérience à  $540^\circ\text{C}$  la concentration en deutérium chute à 0.7 en 1h (0.9 à  $T = 450^\circ\text{C}$ ) et atteint 0.6 en fin d'expérience de 14h (0.75 à  $T = 450^\circ\text{C}$ ). Cette évolution rapide en début d'expérience peut être expliquée par l'équilibration rapide des grains de granulométrie fine avec l'eau. Étant donné la différence entre la concentration du fluide final et la concentration du fluide initial, l'évolution de la concentration doit être prise en compte pour modéliser les profils de diffusion dans les expériences menées à haute température ( $450^\circ\text{C}$  et  $540^\circ\text{C}$ ). Par contre à  $315^\circ\text{C}$ , l'évolution de la concentration de deutérium est très lente, après 14h d'expérience elle est de 0.99 dans le cas du modèle 1 et 0.97 dans le cas du modèle 2. La concentration du fluide peut donc être considérée comme constante et égale à 1 dans la modélisation de la diffusion à  $315^\circ\text{C}$ .

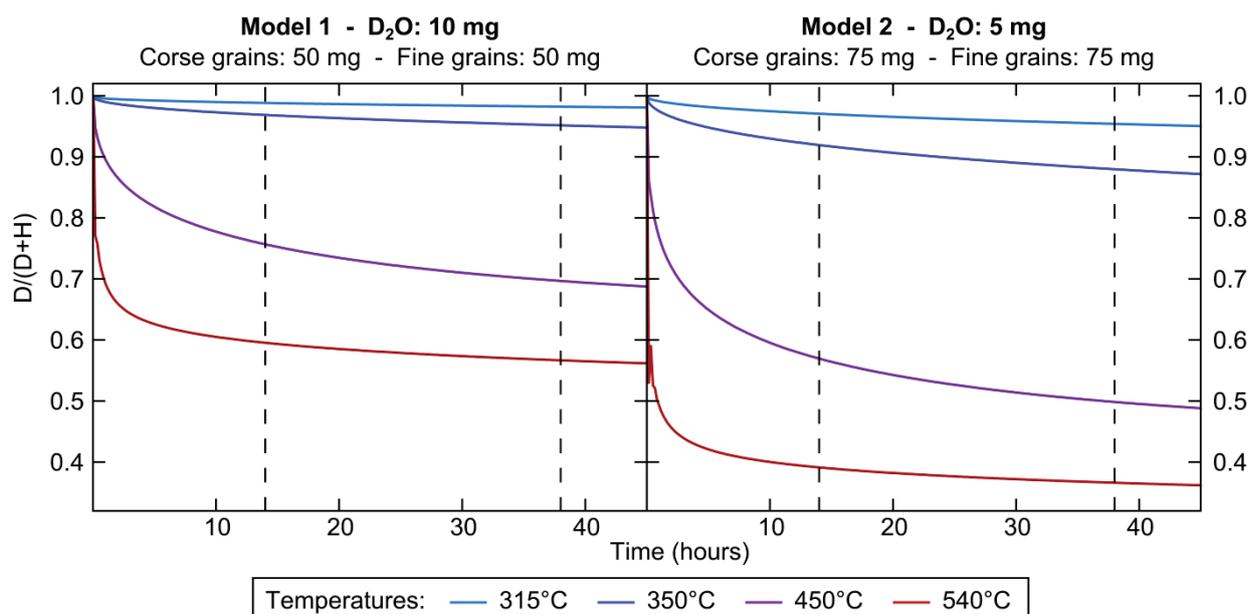


Figure 3.2 – Évolution de la concentration en deutérium ( $D/(D+H)$ ) de l'eau pour les températures utilisées lors des expériences en presse Belt, sachant que l'eau de départ est du  $D_2O$  pur de concentration 1. Les compositions des simulations sont indiquées au-dessus des graphes. Les pointillés marquent les temps les plus souvent utilisés lors des expériences (14h et 38h). Deux simulations ont été réalisées : l'une représentant les expériences non tassées avant fermeture de la capsule (à gauche) et l'autre représentant les expériences dont la poudre a été tassée dans la capsule (à droite)

La concentration d'équilibre vers laquelle tend l'évolution de la concentration du fluide dépend des proportions initiales des constituants. Dans le modèle à 100 mg d'antigorite (constituée de 12% d' $H_2O$ ) et 10 mg de  $D_2O$ , la concentration tend vers 0.45 et atteint 0.6 après 14h d'expérience à 540°C, ce qui est plutôt réaliste pour les expériences dont la poudre a été tassée manuellement au vu des concentrations mesurées sur les bordures des cristaux.

Les gélules dont la poudre a été compactée dans la gélule avant expérience contiennent davantage de roche et moins d'eau que dans le modèle 1. Le modèle 2, constitué de 150 mg d'antigorite (apportant 18 mg d' $H_2O$ ) et 5 mg de  $D_2O$  a donc été testé. Ce modèle donne une valeur de  $D/(D+H)$  à l'équilibre de 0.22 et de 0.40 au bout de 14h pour une expérience menée à 540°C. Les valeurs données pour la composition isotopique de l'eau par ce modèle correspondent davantage aux valeurs de  $D/(D+H)$  mesurées sur les bordures des cristaux des expériences Belt6 et Belt7 proches de 0.3.

## IV. ANNEXE : RÉSULTATS DÉTAILLÉS DES EXPÉRIENCES À 450°C ET 540°C

T (°C)	Échantillon	Cartographie	Y (μm)	y (μm)	D <sub>x</sub> (m <sup>2</sup> /s)	D <sub>z</sub> (m <sup>2</sup> /s)	χ <sup>2</sup>
540 °C	Belt1	Carto1-BL	55	13.75	10 <sup>-15.2</sup>	10 <sup>-16.1</sup>	1.002
		DS1	50	12.5	10 <sup>-14.9</sup>	10 <sup>-16.8</sup>	1.001
		Carto6left-BL-simul1	50	4.2	10 <sup>-15.5</sup>	10 <sup>-16.8</sup>	1.000
		Carto6left-BL-simul2	50	25	10 <sup>-15.2</sup>	10 <sup>-16.8</sup>	1.002
	Belt7	Carto02	35	11.7	10 <sup>-15.5</sup>	10 <sup>-16.4</sup>	1.002
		Carto03	50	8.3	10 <sup>-14.8</sup>	10 <sup>-16.6</sup>	1.021
	Belt2	Carto1-grain1	45	7.5	10 <sup>-15.1</sup>	10 <sup>-16.7</sup>	1.002
		Carto1-grain2	60	10	10 <sup>-15.0</sup>	10 <sup>-16.2</sup>	1.001
450°C	Belt20	Carto2	20	10	10 <sup>-15.8</sup>	10 <sup>-16.7</sup>	1.004
		Carto4	15	2.5	10 <sup>-15.7</sup>	10 <sup>-17.3</sup>	1.000
		Carto11	10	1.7	10 <sup>-15.8</sup>	10 <sup>-17.5</sup>	1.005
		Carto13	65	5.4	10 <sup>-15.1</sup>	10 <sup>-16.8</sup>	1.079

Tableau 3.3 – Paramètres Y, y, D<sub>x</sub> et D<sub>z</sub> donnant les erreurs minimales entre les données expérimentales et les simulations de diffusion en 3D pour chaque cartographie. Y : taille de la boîte dans la 3<sup>e</sup> dimension, y : distance de la coupe par rapport au bord du cristal dans la direction de l'axe Y, D<sub>x</sub> : coefficient de diffusion perpendiculaire à l'axe c\* (parallèle aux feuillets d'antigorite) et D<sub>z</sub> : coefficient de diffusion selon l'axe c\* (perpendiculaire aux feuillets), χ<sup>2</sup> : estimation de l'erreur entre la simulation et les données expérimentales.







## Interactions fluides-roche

---

<b>I. Chemins de circulation de fluides dans la serpentine</b>	<b>156</b>
I.1. Fractures et porosité des échantillons	157
I.2. Volume d'interaction fluides-roche	158
I.3. Interactions fluides-roche et chemins de circulation de fluides	159
I.4. Perméabilité de l'antigorite	168
<b>II. Phénomènes de pression-solution</b>	<b>170</b>
II.1. Caractéristiques physiques des recristallisations	170
II.2. Composition chimique des recristallisations	173
II.3. Vitesses de cristallisation et solubilité de l'antigorite à HP et HT	176
II.4. Déformation et pression-solution	178

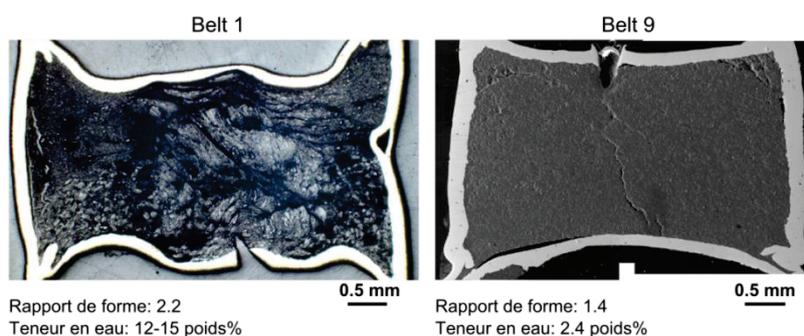
---

## I. CHEMINS DE CIRCULATION DE FLUIDES DANS LA SERPENTINE

Des expériences d'échange isotopique D/H entre de l'eau  $D_2O$  et de l'antigorite contenant de l'hydrogène en abondance naturelle ont été menées dans les conditions du coin de manteau (1.5-3.0 GPa et 315-540°C). Les analyses de l'antigorite par spectroscopie Raman après expériences ont montré que la roche contient du deutérium, preuve qu'il y a eu des échanges entre l'eau et l'antigorite au cours des expériences. Les analyses ont permis d'établir des cartes du rapport  $D/(D+H)$  qui imagent les concentrations de deutérium dans l'antigorite après expérience en chaque point d'analyse (Chapitres 2 et 3). D'après ces données, des cartes quantifiant les interactions eau-roche ont pu être établies. Les zones étudiées par spectroscopie Raman afin d'établir les échanges D/H ont également été imagées par microscopie électronique afin de connaître précisément la géométrie des grains étudiés et de quantifier la porosité de la roche.

Afin de comprendre les mécanismes d'interaction et les causes de ces interactions, les différents mécanismes, diffusion à l'état solide et percolation, doivent être étudiés séparément. Dans un premier temps une loi de d'inter-diffusion D/H à l'état solide a été établie (Chapitre 3), pour pouvoir, dans un second temps, étudier la percolation des fluides à travers la roche par comparaison des volumes d'interaction eau-roche et de la porosité.

La presse Belt est considérée comme une presse permettant d'appliquer une pression isostatique, pourtant les échantillons sont déformés au cours des expériences en presse Belt avec un changement important du facteur de forme (Chapitre 2, partie II.2.c). Comme la presse Belt n'est pas une presse conçue pour des expériences de déformation, il n'est possible de contrôler ni quand se fait la déformation, ni en quelle quantité, ni à quelle vitesse. La déformation des échantillons est inhérente à la méthode, elle est plus importante lorsque la porosité de l'échantillon est plus importante, c'est-à-dire lorsque le rapport eau/roche est plus grand (Figure 4.1).



**Figure 4.1 – Déformation de la capsule en fonction de la teneur en eau de l'expérience, exemples de Belt1 et de Belt9. Belt1 a été tassée à la main, la porosité est plus importante et permet d'avoir plus d'eau interstitielle dans la capsule par rapport à Belt9 dont la poudre a été pré-compactée dans la capsule avant d'ajouter l'eau.**

## I.1. Fractures et porosité des échantillons

Plusieurs types de fractures ont été observés dans les échantillons compressés en presse Belt. Leur rôle pour la circulation des fluides et leur génération peuvent être interprétés, selon que ces fractures sont identifiables par spectroscopie Raman et/ou sur les images MEB. Les fractures uniquement visibles au MEB et n'affectant pas du tout l'inter-diffusion D/H sont interprétées comme des fractures de décompression à la fin de l'expérience en presse Belt. Les autres types de fractures sont tous identifiables sur les cartographies Raman. Parmi ces fractures, celles qui sont larges et bien visibles sur les images MEB se sont probablement ouvertes davantage pendant la décompression, et celles qui sont peu visibles (largeur < 100 nm) ont probablement gardé leur géométrie de haute pression. Les fractures visibles par spectroscopie Raman sont classées selon leur orientation par rapport à la contrainte maximale  $\sigma_1$  (Figure 4.2).

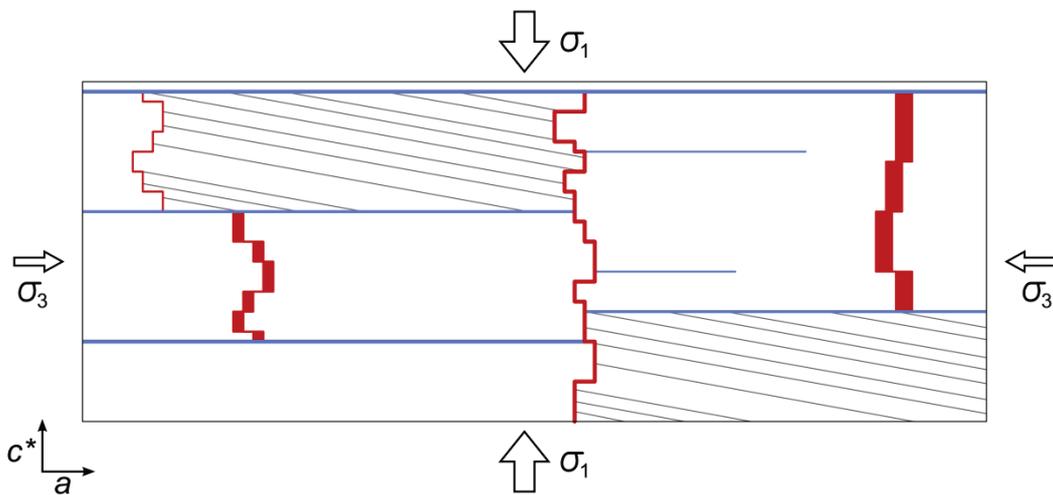


Figure 4.2 – Schéma des types de fractures identifiés dans les expériences en presse Belt. Dans les expériences, la pression n'est pas parfaitement isotrope et les grains d'antigorite ont tendance à s'orienter perpendiculairement à la contrainte principale  $\sigma_1$ . Les fractures bleues sont perpendiculaires à la contrainte maximale, elles se développent aux joints de grains et selon les clivages de la serpentine. Les fractures grises sont dues à de la déformation par cisaillement, elles sont orientées selon un plan de faiblesse de l'antigorite, à environ  $10^\circ$  du plan basal. Les fractures rouges sont orientées parallèlement à la contrainte principale  $\sigma_1$  ; elles présentent parfois des précipitations d'antigorite néoformée et se développent le long des joints de grains.

- Les fractures perpendiculaires à  $\sigma_1$  sont des fractures plates parallèles au plan basal qui se développent aux joints de grains ou selon les clivages.
- Les fractures sub-perpendiculaires à  $\sigma_1$  sont des fractures dues à de la déformation des grains par cisaillement. La structure de l'antigorite présente des faiblesses au niveau des inversions de polarité des tétraèdres. L'antigorite a donc aussi tendance à se fracturer avec un angle d'environ  $10^\circ$  par rapport au plan basal de la structure cristalline, qui correspond aux plans de « glissement » intracristallins (101) et  $(10\bar{1})$  (Amiguet et al., 2014).

- Les fractures parallèles à  $\sigma_1$  présentent parfois des précipitations d'antigorite néoformée, visibles grâce au traceur de nickel utilisé dans la majorité des expériences. Elles ont souvent une morphologie irrégulière en marches d'escalier.

Les fractures, les joints de grain et les pores sont des lieux potentiels d'accumulation et/ou de circulation de fluide. La prise en compte de toutes ces cavités représente la porosité de l'échantillon qui est définie par le ratio du volume des pores  $V_{pores}$  et du volume total  $V_{total}$  (équation 4.1).

$$\phi_V = \frac{V_{pores}}{V_{total}} \quad 4.1$$

Une des difficultés de l'interprétation des porosités dans les expériences en presse Belt est de discriminer la porosité présente à haute pression de la porosité due à la décompression. La porosité ouverte et contenant des fluides à haute pression est la porosité visible à la fois sur les images MEB et sur les cartes d'échanges eau-roche acquises par spectroscopie Raman. Les zones choisies pour estimer et comparer les volumes d'interaction fluide-roche et la porosité ont été choisies à l'intérieur des grains afin de comparer des zones où les spectres Raman sont de bonne qualité et de s'affranchir de la présence de fractures de décompression.

## 1.2. Volume d'interaction fluides-roche

En chaque point des cartes de  $D/(D+H)$ , la proportion de deutérium dans la roche est connue et, de ce fait, la proportion d'atomes d'hydrogène de la roche qui ont interagi avec l'eau. Il est donc possible de calculer la masse d'eau qui a échangé avec la roche ( $m_w^{éch}$ ) en fonction de la masse d'eau dans l'antigorite, sachant que l'antigorite contient 12% d'eau en masse (équation 4.2).

$$m_w^{éch} = \frac{D}{D+H} \times 0.12 \times m_{atg} \quad 4.2$$

Au cours des expériences, la composition isotopique de l'eau de composition initiale  $D_2O$  évolue d'autant plus vite vers des valeurs de  $D/(D+H)$  basses que la température est élevée (Chapitre3, partie III). La masse d'eau qui a échangé, calculée à partir du rapport  $D/(D+H)$ , est donc une estimation de la masse minimale d'eau qui a interagi.

Pour connaître le volume d'interaction en chaque point  $V_w^{éch}$  (équation 4.3), il est nécessaire de connaître la masse volumique de l'eau en fonction de la température et de la pression (Chapitre 1, partie I.5).

$$V_w^{éch} = \frac{m_w^{éch}}{\rho_w} \quad 4.3$$

Sachant que le volume d'antigorite  $V_{atg}$  est le ratio de la masse d'antigorite par la masse volumique de l'antigorite, il est possible d'établir le volume d'eau qui a interagi en fonction du volume de roche considéré (équation 4.4).

$$f_V(m_w^3/m_{atg}^3) = \frac{V_w^{éch}}{V_{atg}} = \frac{\rho_{atg}}{\rho_w} \times 0.12 \times \frac{D}{D+H} \quad 4.4$$

La valeur du rapport  $D/(D+H)$  étant connue en chaque point de la carte, la fraction d'eau qui a interagi a été calculée en chaque point de la carte, afin d'établir une carte du volume d'eau ayant interagi en fonction du volume de roche considéré en chaque point (Figure 4.3).

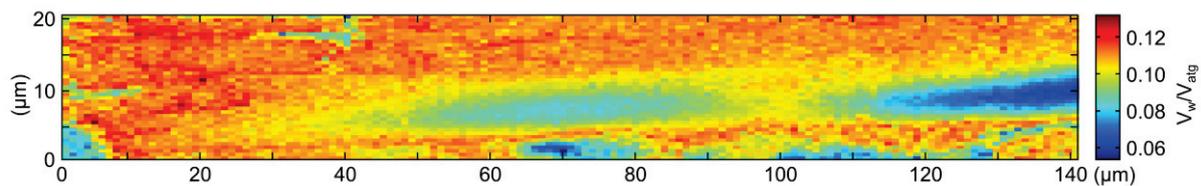


Figure 4.3 – Exemple de carte du volume d'eau  $V_w$  ( $m^3$ ) ayant interagi par volume de roche  $V_{atg}$  ( $m^3$ ).

À partir de ces cartes d'échange de fluides et des coefficients d'inter-diffusion  $D/H$ , il est possible de discriminer les échanges eau-antigorite dus à la diffusion à l'état solide et les échanges dus à la percolation de l'eau à travers la roche par d'autres mécanismes.

### I.3. Interactions fluides-roche et chemins de circulation de fluides

#### I.3.a. Expériences à 315°C, diffusion à l'état solide négligeable

Dans le cas des expériences à 315°C, le coefficient de diffusion  $D/H$  à l'état solide est très bas, environ  $10^{-20}$   $m^2/s$ . Pour les durées de nos expériences en presse Belt (12h à 45h), les largeurs maximales des profils de diffusion à l'état solide sont de l'ordre de 0.1  $\mu m$ . Les échanges fluides-roche dus à la diffusion  $D/H$  à l'état solide sont donc minimes. Pourtant certaines zones des échantillons issus d'expériences à 315°C présentent des taux d'échanges fluide-roche importants, environ 0.1  $m^3$  d'eau échangé par  $m^3$  de roche ( $0.1 m^3_w/m^3_{atg}$ ) (Figure 4.4).

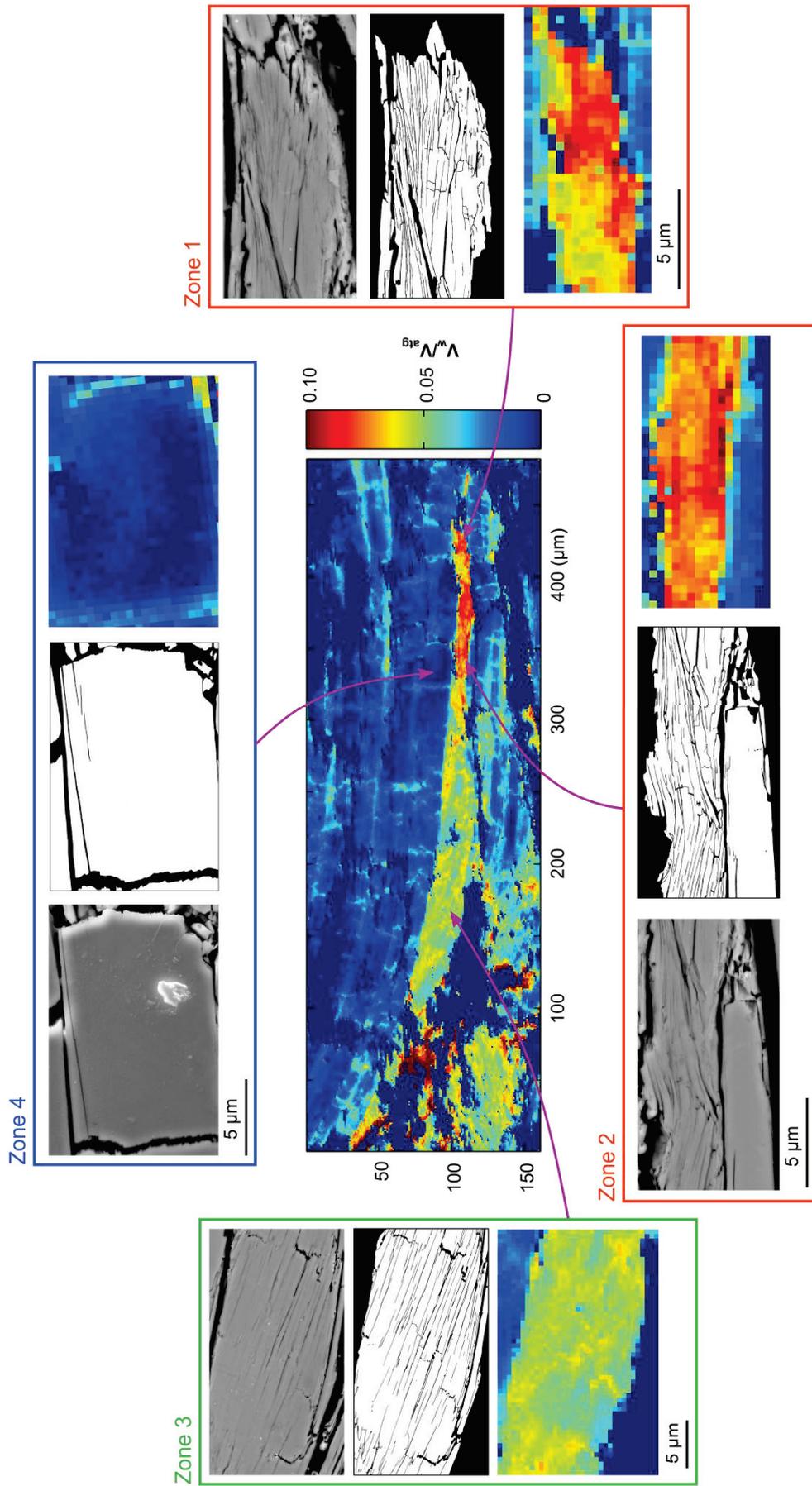
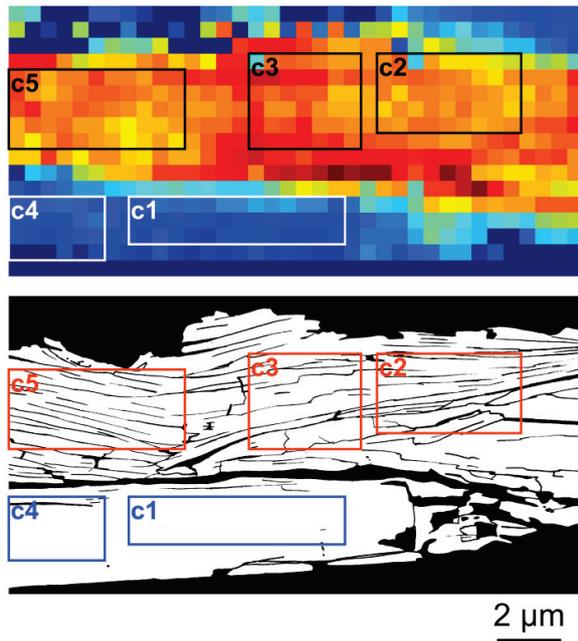


Figure 4.4 – Cartographie de l'échange eau-roche dans l'expérience Belt4 (315°C – 3 GPa – 12h). Zooms sur des zones de l'antigorite ayant plus ou moins échangé avec le fluide avec les images MEB et les images de porosité correspondantes.

Des zones à quantité d'échange eau-roches variables ont été imagées au MEB. Ces images ont permis d'obtenir la porosité de l'échantillon (Chapitre 2) et de comparer directement la quantité de porosité et le volume d'échange eau-roche (Figure 4.5). Sur la carte d'échange eau-roche de la Figure 4.4, les zones qui ont peu échangé ( $<0.03 \text{ m}^3_{\text{w}}/\text{m}^3_{\text{atg}}$ ) présentent très peu de porosité ( $<\sim 0.04$ ), les échanges ont lieu au niveau des joints de grain et des clivages. Les zones qui ont beaucoup échangé présentent une densité de fractures importante. Dans les zones qui ont échangé environ  $0.05 \text{ m}^3_{\text{w}}/\text{m}^3_{\text{atg}}$ , la densité de fracture peut atteindre 2.5 fractures par micromètre ( $\text{fract}/\mu\text{m}$ ) et dans les zones ayant échangé environ  $0.08 \text{ m}^3_{\text{w}}/\text{m}^3_{\text{atg}}$ , la densité de fracture atteint jusqu'à  $8 \text{ fract}/\mu\text{m}$ . L'augmentation de la densité de fractures permet d'augmenter considérablement la surface d'interaction entre l'eau et la roche. Même si la diffusion  $D/H$  à l'état solide est visible sur des distances très courtes ( $<0.5 \mu\text{m}$ ) dans les conditions de l'expérience ( $315^\circ\text{C}$ ,  $3 \text{ GPa}$ ,  $12\text{h}$ ), l'augmentation de la surface d'interaction permet d'augmenter la quantité de fluide qui a interagi avec la roche. Pour de faibles valeurs de diffusion à l'état solide, il semble y avoir une corrélation entre l'échange eau-roche et la porosité de la roche (Figure 4.6).

### Zone 2



	Surface du cadre ( $\mu\text{m}^2$ )	Porosité	Exchange ( $\text{m}^3_{\text{w}}/\text{m}^3_{\text{atg}}$ )
c1	9.75	0.001	0.016
c2	11.25	0.146	0.070
c3	10.50	0.086	0.077
c4	6.00	0.034	0.013
c5	13.75	0.102	0.073

Figure 4.5 – Localisation des zones et valeurs correspondantes de porosité et d'échange fluide-roche, exemple de la zone 2 de la Figure 4.4.

Les zones étudiées où l'échange est supérieur à  $0.04 \text{ m}^3_{\text{w}}/\text{m}^3_{\text{atg}}$  correspondent aux zones où les fractures sont subparallèles au plan basal des cristaux d'antigorite (Figure 4.2). Ces fractures ont été formées lors de la déformation de l'échantillon, probablement durant la compression de l'échantillon dans la presse Belt, car on n'observe pas ces structures sur l'échantillon de départ. À

basse température, les cartes d'échange eau-roche permettent donc de voir les effets de création de porosité à petite échelle dues à la déformation de l'échantillon pendant la compression. Dans les expériences à 315°C, on voit clairement l'effet de la déformation avec l'accroissement de la porosité. Cet effet est très fort pour l'antigorite dans ces conditions car de nombreuses fractures sont créées.

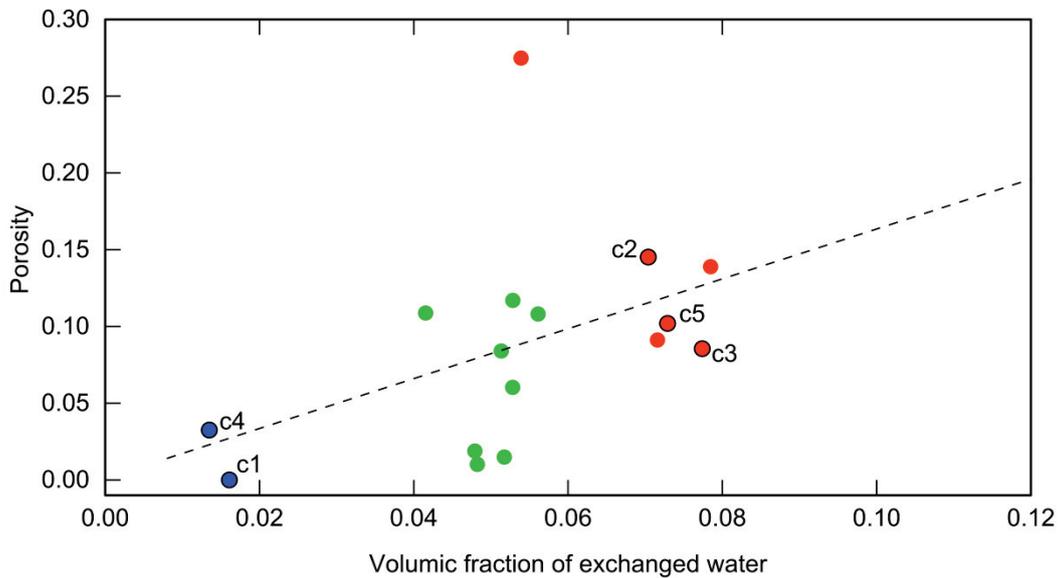


Figure 4.6 – Porosité de la roche en fonction de la fraction volumique d'échange eau-roche. Les couleurs correspondent à l'échange eau-roche (~ couleur de la zone étudiée de la carte de la Figure 4.4). Les points cerclés de noir correspondent aux données de la Figure 4.5.

### I.3.b. Expériences à 540°C

Dans le cas des expériences à 540°C, le coefficient de diffusion à l'état solide est de l'ordre de  $10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui correspond à des distances de diffusion de 5  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$  pour les durées de nos expériences (12h à 45h). Les cartes de volumes d'interaction eau-roche à l'échelle de la carotte, qui représente la roche à haute pression et haute température, permettent de voir que les échanges sont efficaces le long des joints de grains d'une roche qui n'a pas été broyée dans le cas d'une expérience à 540°C (Figure 4.7 & Figure 4.8). La composition isotopique D/H des zones de petits grains a été homogénéisée et seuls quelques cœurs de gros grains sans porosité ne sont pas complètement équilibrés avec les fluides environnants et ont gardé des compositions isotopiques en hydrogène plus proches de la composition de départ (Figure 4.3, Figure 4.7, Figure 4.8 & Figure 4.10). Ce sont les cristaux que nous avons utilisés au Chapitre 3 pour déterminer les coefficients d'inter-diffusion D/H.

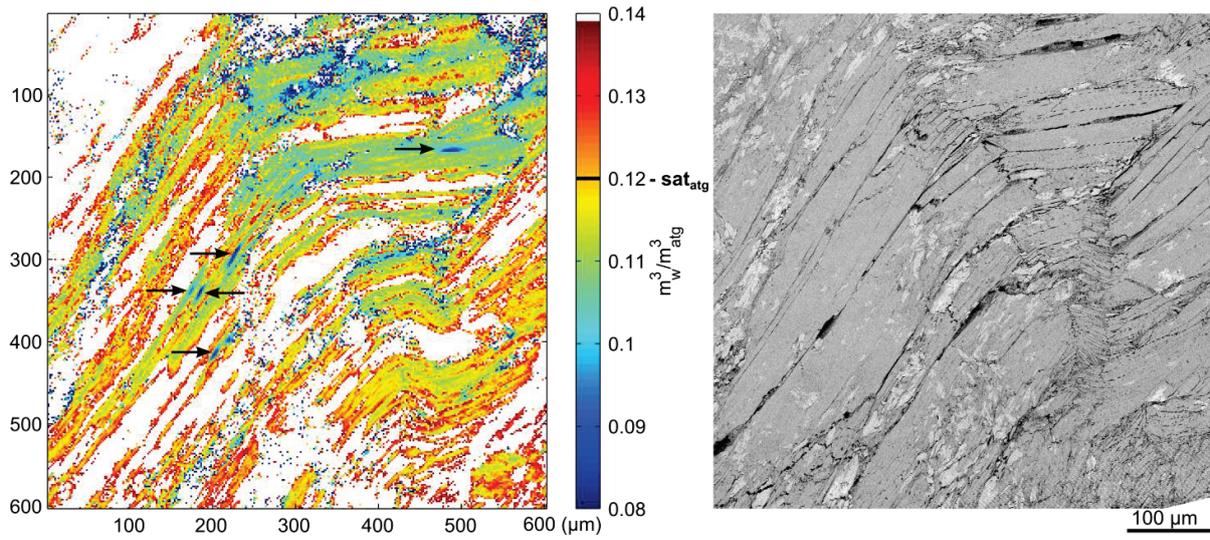


Figure 4.7 – Image MEB et carte des échanges eau-roche dans la carotte de l’expérience Belt1 (540°C, 3.0 GPa, 38h, BCS16A). Les flèches noires indiquent les cœurs de grains qui ont gardé une composition isotopique plus proche de la composition de départ.

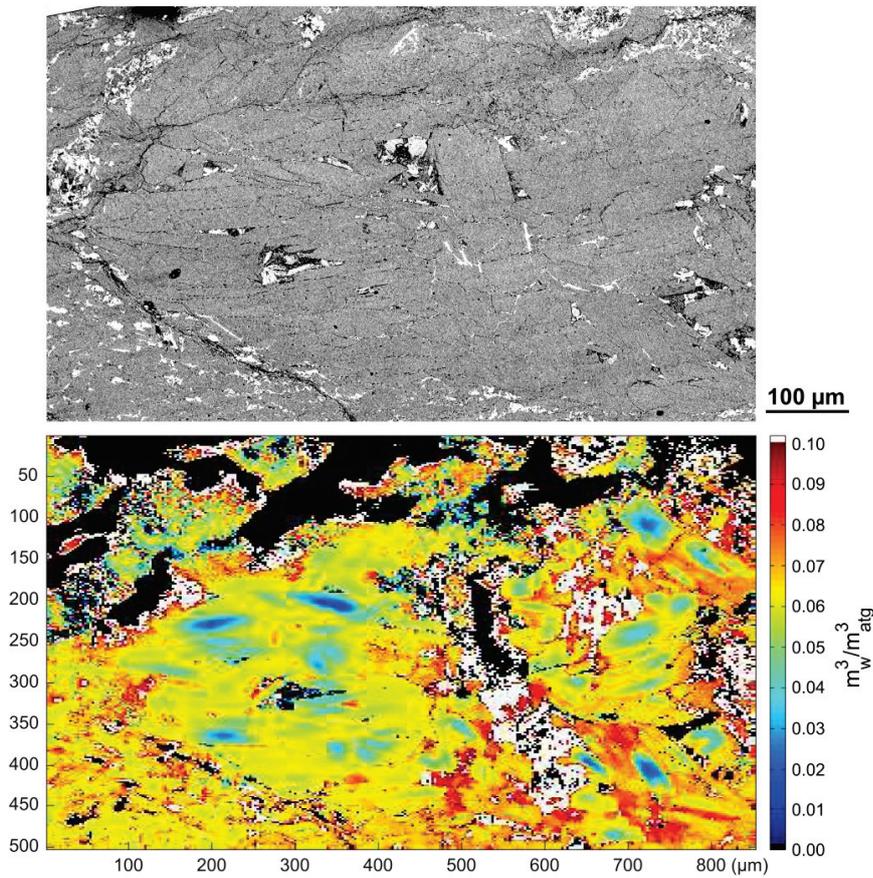
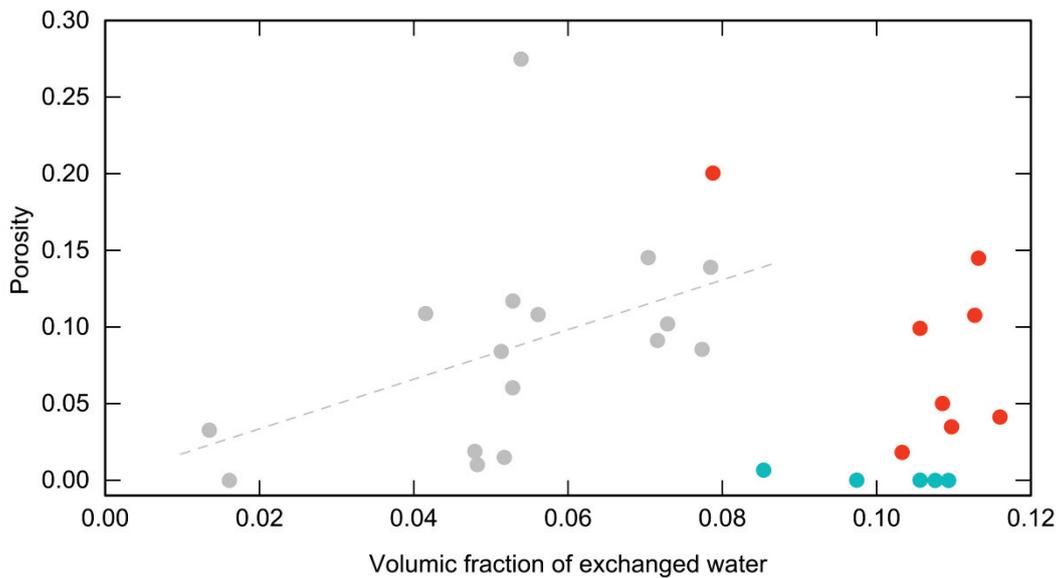


Figure 4.8 – Image MEB et carte d’échange fluides-roche de la carotte de l’échantillon Belt21 (540°C, 1.5 GPa, 14h, Cu12). Les cœurs des gros grains ont bien préservé leur composition isotopique initiale.

L'échange a été moins important dans l'échantillon Cu12 (Figure 4.8) par rapport à l'échantillon BSC16A (Figure 4.7). Ce constat peut être expliqué par la différence de durées expérimentales (14h pour Cu12 et 38h pour BCS16A). Néanmoins, les grains de la carotte de Cu12 sont plus gros que les grains de la carotte de BCS16A et les joints de grain sont mieux scellés dans l'échantillon Cu12 que dans l'échantillon BCS16A (Chapitre2, partie I).

Le même exercice de comparaison de la porosité et de l'échange eau-roche a été réalisé sur plusieurs zones de la Figure 4.3. La majorité des zones présente des valeurs d'échange eau-roche indépendantes de la porosité, les valeurs d'échange eau-roche sont également élevées dans les zones sans porosité à cause de la diffusion D/H à l'état solide. Dans ce cas il n'est pas possible d'établir de corrélation entre la porosité et le volume d'eau qui a interagi avec la roche (Figure 4.9).



**Figure 4.9 – Porosité de la roche en fonction de la fraction volumique d'échange eau-roche. Les points colorés correspondent à l'expérience Belt1 (540°C), les couleurs correspondent à l'échange eau-roche (~ couleur de la zone étudiée de la carte de la Figure 4.4). Les points gris correspondent à l'expérience Belt4 (315°C) présentée précédemment (Figure 4.6).**

La comparaison des cartes d'échange D/H et des images MEB sur une expérience à 540°C (Belt1) a permis de différencier deux types de fractures. 1) Celles autour desquelles les valeurs de  $D/(D+H)$  sont plus élevées que dans le cœur des grains, qui étaient donc actives et ont permis la circulation d'eau pendant l'expérience ; 2) les fractures qui n'ont pas d'incidence sur la variation des valeurs de  $D/(D+H)$  et qui recoupent les profils de diffusion. Elles étaient donc inactives pendant l'expérience et sont interprétées comme des fractures de décompression de l'échantillon et qui ne doivent pas être prises en compte dans le calcul de la porosité. Un exemple typique est donné en Figure 4.10.

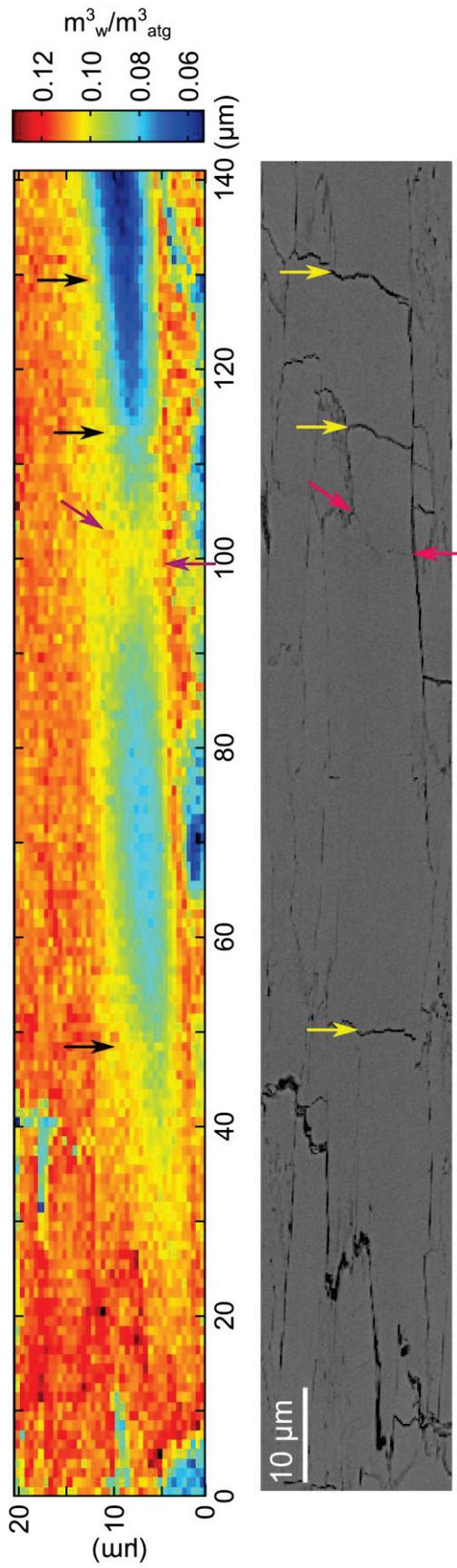
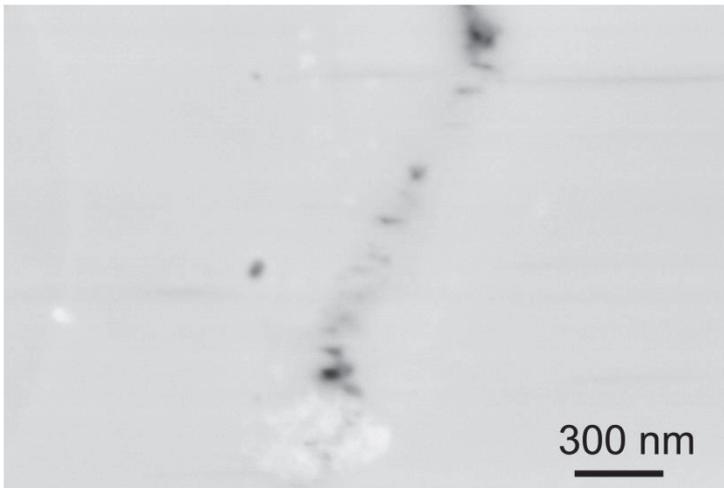


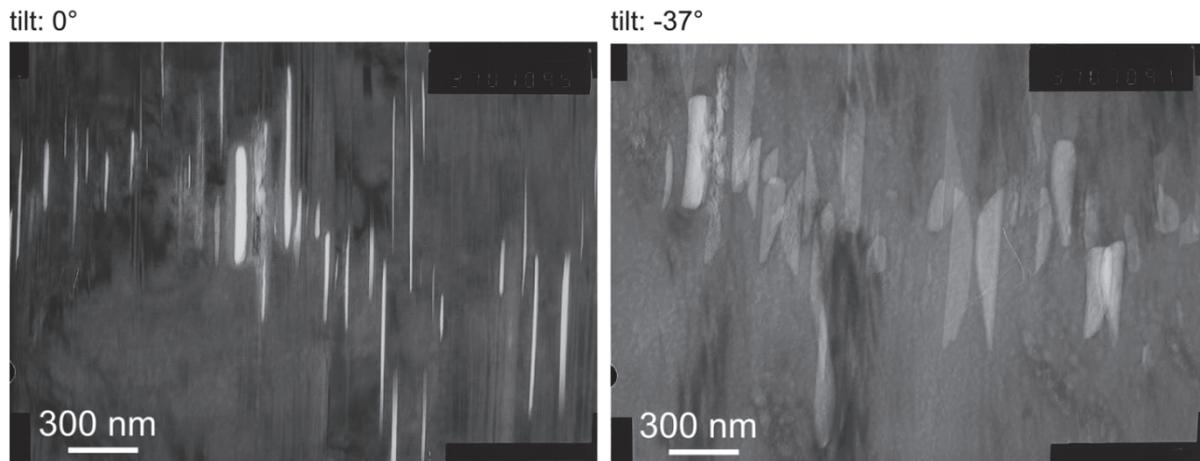
Figure 4.10 – Comparaison entre une carte du rapport  $D/(D+H)$  et la même zone imagée au MEB. Les trois fractures indiquées par les flèches jaunes et noires n'ont pas d'influence sur le rapport  $D/(D+H)$ , elles n'étaient donc pas actives pendant l'expérience et sont interprétées comme des fractures de décompression de l'échantillon. Les flèches roses et mauves indiquent la position d'une fracture autour de laquelle le rapport  $D/(D+H)$  est plus élevé ( $\sim 0.43$ ) que dans le reste du grain ( $\sim 0.3-0.35$ ), cette fracture, active pendant l'expérience est pourtant beaucoup moins visible sur l'image MEB que les trois fractures inactives indiquées par les flèches jaunes.

La carte d'interaction eau-roche (Figure 4.10) a permis d'identifier une limite entre deux sous-grains le long de laquelle les interactions eau-roche sont plus importantes (Figure 4.10, flèches roses et mauves). Ce chemin de circulation a été étudié plus précisément au MEB : c'est une suite de pores de forme allongée dans la direction du plan basal (Figure 4.11). Ce type de chemin de circulation fonctionne, mais semble moins efficace que les joints de grains, puisque l'interaction eau-roche est de  $0.11 \text{ m}^3_{\text{w}}/\text{m}^3_{\text{atg}}$  entre les deux sous-grains et est au moins de  $0.12 \text{ m}^3_{\text{w}}/\text{m}^3_{\text{atg}}$  au niveau des joints de grain. L'épaisseur des joints de grains permettant la circulation de l'eau et les interactions eau-roche est discutable, mais probablement de l'ordre de quelques nanomètres d'après les images réalisées au MEB et au MET.



**Figure 4.11** – Image en électrons secondaires de nano-porosités. Image correspondant au chemin de circulation de fluide marqué par les flèches rose et mauves sur la Figure 4.10.

De telles structures ont également été observées dans l'échantillon de départ BCS16A au microscope électronique à transmission (Figure 4.12), sur une lame mince découpée perpendiculairement au plan basal. Les pores ont des formes très allongées selon le plan basal. La lame mince d'échantillon étant transparente aux électrons, il est aussi possible de regarder l'échantillon sous un autre angle. Dans ce cas, les pores semblent être des ellipsoïdes dont l'axe le plus court est perpendiculaire au plan basal. La dimension des pores perpendiculairement au plan basal est majoritairement comprise entre 5 et 20 nm. Certains pores plus larges (environ 50 nm de large) sont peut-être le résultat de la coalescence de plusieurs pores. La forme de ces pores correspond à la forme de petits cristaux négatifs et sont présents dans les échantillons d'antigorite naturels, ce qui permet de dire que ce sont des textures à l'équilibre dans les échantillons naturels, qui se créent dans la serpentine pendant qu'elle se forme.



**Figure 4.12 – Images MET de nano-porosité.   gauche : image perpendiculaire au plan basal.   droite : image à 37  du plan basal.**

Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour la circulation de l’eau par ces alignements de pores. D’après les images 2D (Figure 4.11), les pores peuvent être interprétés comme des sections de cylindres perpendiculaires au plan de l’image ou comme une fracture en forme de marche d’escalier qui serait dans un plan diff rent du plan de coupe (Figure 4.2). Ces hypothèses sont peu probables au vu des images MET qui suggèrent une forme ellipsoïdale pour les pores (Figure 4.12).

Cette zone de porosité plus importante est une zone de faiblesse du grain, qui montre que la suture entre les deux sous-grains n’est que partielle. Entre les pores, il est probable que la structure cristalline soit affectée par davantage de dislocations et de lacunes que dans le reste du grain. Ces défauts de la structure cristalline facilitent le déplacement des atomes dans la maille et donc la diffusion à l’état solide. Ces zones de porosité permettent aussi une diffusion plus rapide que la diffusion à l’état solide parce que dans les pores la diffusion D/H se fait à la vitesse de la diffusion intrinsèque de l’eau à l’état liquide, qui est beaucoup plus rapide que la diffusion D/H   l’état solide dans l’antigorite.

  haute température, ces alignements de pores sont probablement des structures très réactives et la circulation des fluides peut être facilitée par des connexions entre les pores au moins temporairement. Des indices de pression-solution dans ces systèmes eau-roche ont été observés sur le terrain (Chapitre 1, partie III.2.c) et dans les expériences (Chapitre 4, partie II) dans les antigorites ayant subi les conditions de température et pression des zones de subduction. Les connexions entre pores pourraient se faire par des phénomènes de pression-solution à petite échelle, qui joueraient un rôle majeur dans la dynamique de circulation des fluides à une échelle plus globale.

Compte tenu des durées des expériences menées en presse Belt, les alignements de pores semblent être des structures statiques, mais peut-être qu'en contexte de zone de subduction et en considérant des durées plus longues ces structures peuvent migrer. Des vagues de porosité ont été proposées comme un mécanisme de transport des fluides en contexte de subduction (Connolly and Podladchikov, 1998; Connolly, 2010). Ces fronts de porosité semblent être des structures très mobiles qui se déplacent selon les variations locales de pression. Ce type de porosité a aussi été étudié en microscopie électronique à transmission dans des olivines serpentinisées dans lesquelles les alignements de pores correspondent à la limite de serpentinisation. Les pores ont donc été interprétés comme correspondant à des fronts de réaction chimique (Plümpner et al., 2011; Plümpner et al., 2012). Dans le cas d'une interaction simple eau-antigorite où il n'y a pas de réaction chimique, comme dans les expériences en presse Belt, un moteur possible de la migration des pores, si elle a lieu, pourrait alors être la contrainte appliquée à l'échantillon. La migration de ces pores pourrait être un mécanisme de déformation microscopique lié à des mécanismes de pression-solution à toute petite échelle. Les porosités qui ont été identifiées (Figure 4.10, Figure 4.11 & Figure 4.12) jouent peut-être un rôle dans les mécanismes de déformation et de pression-solution à l'échelle du grain.

#### I.4. Perméabilité de l'antigorite

La loi de Darcy relie le flux  $Q$  d'un fluide, de viscosité  $\eta$  qui passe à travers une surface  $A$ , à la perméabilité du milieu  $k$ . Le moteur de cette circulation étant le gradient de pression entre deux points  $\Delta P/\Delta x$  (équation 4.5).

$$Q = -\frac{k A}{\eta} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad 4.5$$

Afin d'expliquer les concentrations en deutérium dans l'antigorite dans les expériences en presse Belt, il est nécessaire d'avoir une homogénéisation de la composition isotopique de l'eau au cours de l'expérience. Cette homogénéisation du fluide peut se faire par circulation de fluide ou par diffusion intrinsèque de l'eau.

Dans le cas où le fluide circule, la perméabilité de la roche peut être calculée avec la loi de Darcy en estimant le flux de fluide et le gradient qui entretient la circulation du fluide à travers la porosité de la roche. Ce gradient peut être un gradient de pression, de température ou de concentration.

Dans les expériences où la perméabilité est mesurée directement (Kawano et al., 2011), le gradient de pression est aussi mesuré, il est donc nécessaire de l'estimer dans les expériences

menées en presse Belt. Dans le cas des expériences en presse Belt, le gradient de pression en début d'expérience est la différence entre la pression hydrostatique du fluide localisé entre les grains de la poudre et la pression atmosphérique des pores situés dans les grains ou dans la carotte et initialement non connectés au fluide. Dans la carotte des expériences en presse Belt, les fluides circulent aux joints de grains, par les nano-porosités et par fracturation hydraulique de l'échantillon. Une fois que la porosité de la roche est remplie par le fluide, l'ensemble de la porosité est à la pression hydrostatique, il n'y a plus de moteur pour permettre la circulation de l'eau.

La température étant plus élevée aux bords de la capsule, qui sont plus proches du four, qu'en son centre, un autre moteur possible de la circulation de fluide est donc le gradient de température à l'intérieur de la capsule, à l'origine de la convection et donc de la circulation du fluide. Dans ce cas il faudrait modéliser la convection du fluide dans la capsule afin de connaître les vitesses de circulation de l'eau dans la capsule.

Dans le cas où le fluide ne circule pas, la diffusivité intrinsèque  $D$  de l'eau liquide est de  $2.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $498^\circ\text{C}$  et 3 GPa (Kalinichev, 1993) (Chapitre 1, partie I.5). La distance de diffusion  $x$  dans les expériences en presse Belt, calculée en première approximation avec la relation  $x = \sqrt{Dt}$  où  $t$  est la durée de l'expérience, est donc de l'ordre de 10-100 mm, ce qui est supérieur à la taille de la capsule contenant l'échantillon. La diffusion intrinsèque de l'eau suffit donc à expliquer l'homogénéisation de l'eau dans les expériences en presse Belt et il n'est pas nécessaire d'avoir des déplacements de fluides. Il n'est donc pas possible de savoir s'il y a eu des déplacements de fluides au cours des expériences en presse Belt ; il est alors impossible de quantifier un flux et de calculer une perméabilité de l'antigorite de cette manière.

Cette étude n'a pas permis d'obtenir des valeurs de perméabilité de l'antigorite aux conditions de température et de pression des zones de subduction afin de les comparer avec les valeurs obtenues à plus basse pression (Kawano et al., 2011; Katayama et al., 2012), pour comprendre l'évolution de la porosité de l'antigorite. En effet le calcul de la perméabilité nécessite de mener des expériences dans lesquelles le flux de fluide est contrôlé par un gradient de pression ou de température. Néanmoins, la comparaison d'images MEB et des cartographies d'échange eau-roche correspondantes ont mis en évidence les chemins de diffusion actifs. Les chemins de circulation de fluides sont généralement établis par l'observation des textures de l'échantillon. La technique novatrice présentée dans cette thèse est basée sur la comparaison de la porosité obtenue à partir d'images MEB, et des échanges eau-roche obtenus à partir de mesures de spectroscopie Raman. Elle a permis d'identifier les chemins de circulation de fluides in-situ dans les conditions de température et de pression des zones de subduction.

## II. PHÉNOMÈNES DE PRESSION-SOLUTION

Lorsque les roches sont soumises à haute pression et haute température en présence de fluide, elles ont tendance à réagir plus facilement et à échanger des éléments avec le fluide. Et lorsque la pression n'est pas isotrope, c'est par exemple le cas dans les zones de subduction, les cristaux ont tendance à se dissoudre dans le plan perpendiculaire à la direction principale de pression et à recristalliser parallèlement à la direction principale de pression. C'est le phénomène de pression-solution (Chapitre 1, partie III.2.c). La presse Belt utilisée pour les expériences à haute pression ne permet pas de soumettre les échantillons à une pression complètement isotrope. En effet les capsules contenant les échantillons en ressortent toujours écrasées (Chapitre 2, partie II.2.iii). Afin d'observer les recristallisations dans les échantillons soumis à un différentiel de pression dans la presse Belt, le fluide des expériences Belt a été enrichi en nickel par ajout de  $\text{NiCl}_2$  ou de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (Chapitre 2, Tableau 2). Des recristallisations riches en nickel ont été observées dans des fractures dont les plus larges sont de l'ordre du micromètre. Pour les analyser, il est donc nécessaire d'avoir une résolution spatiale inférieure au micromètre. Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de 1-10 nm en imagerie, cette technique semble donc appropriée à notre étude (Chapitre 2, partie IV)

### II.1. Caractéristiques physiques des recristallisations

Les images MEB en électrons rétrodiffusés présentent des zones plus brillantes que le reste de l'antigorite (Figure 4.13 & Figure 4.14), ces zones ont donc un numéro atomique moyen plus élevé que les zones qui les entourent. D'après la composition de départ de l'échantillon, elles peuvent contenir plus de fer, issu d'oxydes de fer, ou plus de nickel issu d'un traceur de nickel dissout dans l'eau ( $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ou népouite  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). L'analyse EDX de la même zone permet d'affirmer que ces zones sont enrichies en nickel par rapport au reste de l'échantillon.

Les coefficients de diffusion du nickel dans l'antigorite ne sont pas connus. Afin d'estimer l'impact de la diffusion du nickel dans l'antigorite, les coefficients de diffusion du nickel connus dans l'olivine ont été utilisés. Dans l'antigorite et l'olivine, le nickel se place dans les sites octaédriques, qui sont connectés de la même façon dans les deux structures minérales. Les vitesses de diffusion du nickel pour ces deux minéraux devraient être proches. Les coefficients de diffusion du nickel dans l'olivine montrent que dans les conditions des expériences en presse Belt la diffusion du nickel dans l'antigorite est négligeable (Petry et al., 2004). En effet, les distances de diffusion sont

commensurables ou inférieures à la maille cristalline à 540°C et 315°C. Ces phases riches en nickel se sont donc nécessairement formées pendant l'expérience. Comme les phases de départ sont uniquement de l'antigorite naturelle, de l'eau pure et un traceur de nickel, de l'antigorite s'est dissoute pendant l'expérience afin de former ces nouvelles phases, c'est pour cette raison que le terme « recristallisations » est employé pour les désigner. La première phase à précipiter est plus riche en nickel car les espèces nickélifères sont moins solubles que les espèces magnésiennes.

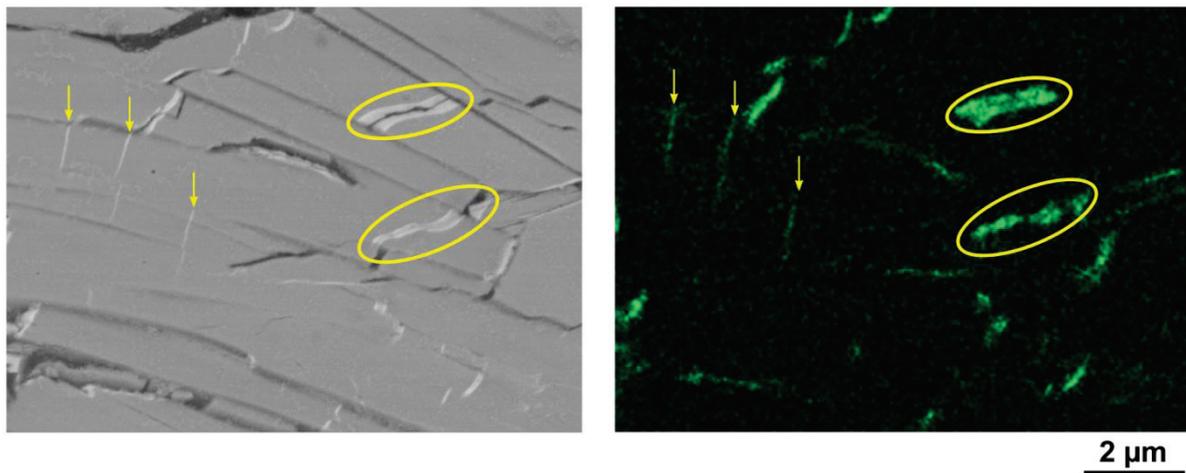


Figure 4.13 – Image en électrons rétrodiffusés et image EDX d'une même zone de l'échantillon Belt7 (traceur de nickel :  $\text{NiCl}_2$ ). La comparaison des deux images permet d'identifier les zones plus claires sur l'image en électrons rétrodiffusés comme des zones riches en nickel. Les cercles jaunes indiquent deux exemples de cristallisations nickélifères à l'extrémité de lattes d'antigorite, les flèches jaunes indiquent des cristallisations nickélifères dans des cracks dans les cristaux d'antigorite. La contrainte principale  $\sigma_1$  étant verticale, les cracks s'ouvrent perpendiculairement à  $\sigma_1$ .

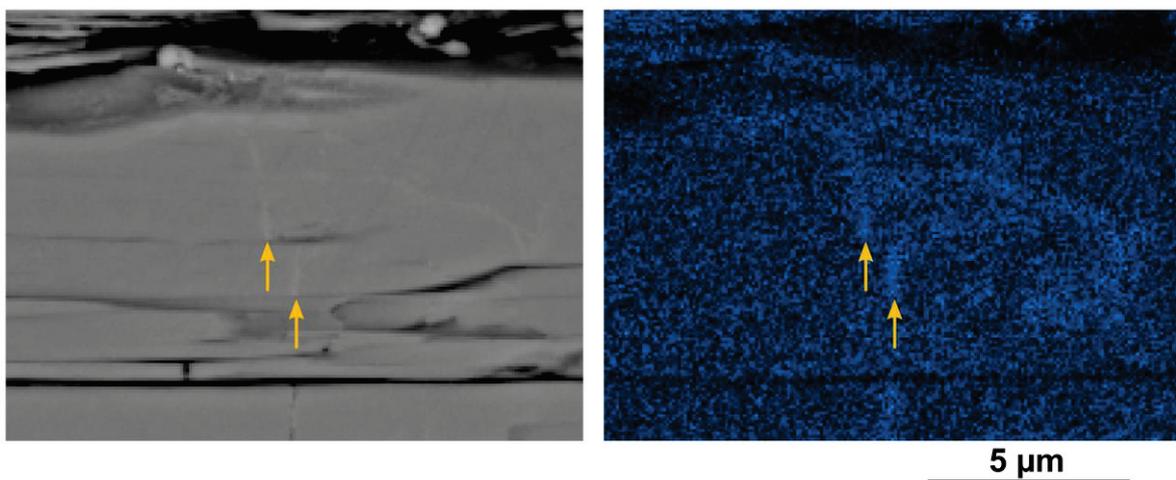
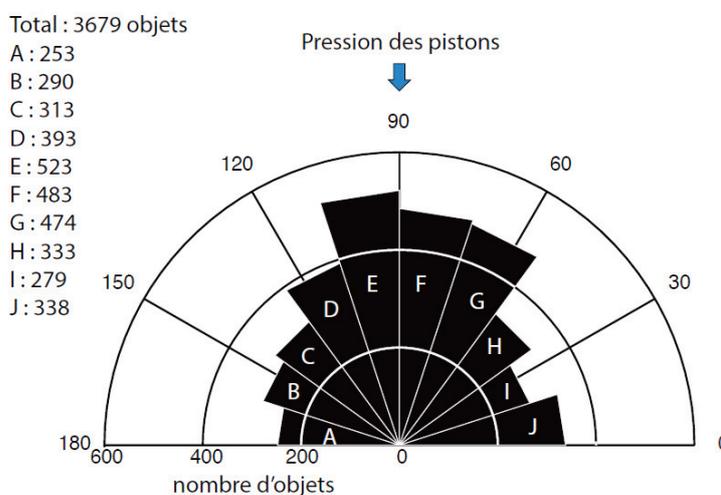


Figure 4.14 – Image en électrons rétrodiffusés et image EDX d'une même zone de l'échantillon Belt4 (traceur de nickel : népouite). La concentration de népouite dans la poudre d'antigorite est beaucoup plus faible que la concentration de  $\text{NiCl}_2$  utilisée dans l'expérience Belt7 (Figure 4.13). Les recristallisations sont donc beaucoup moins contrastées par rapport à l'antigorite de départ.

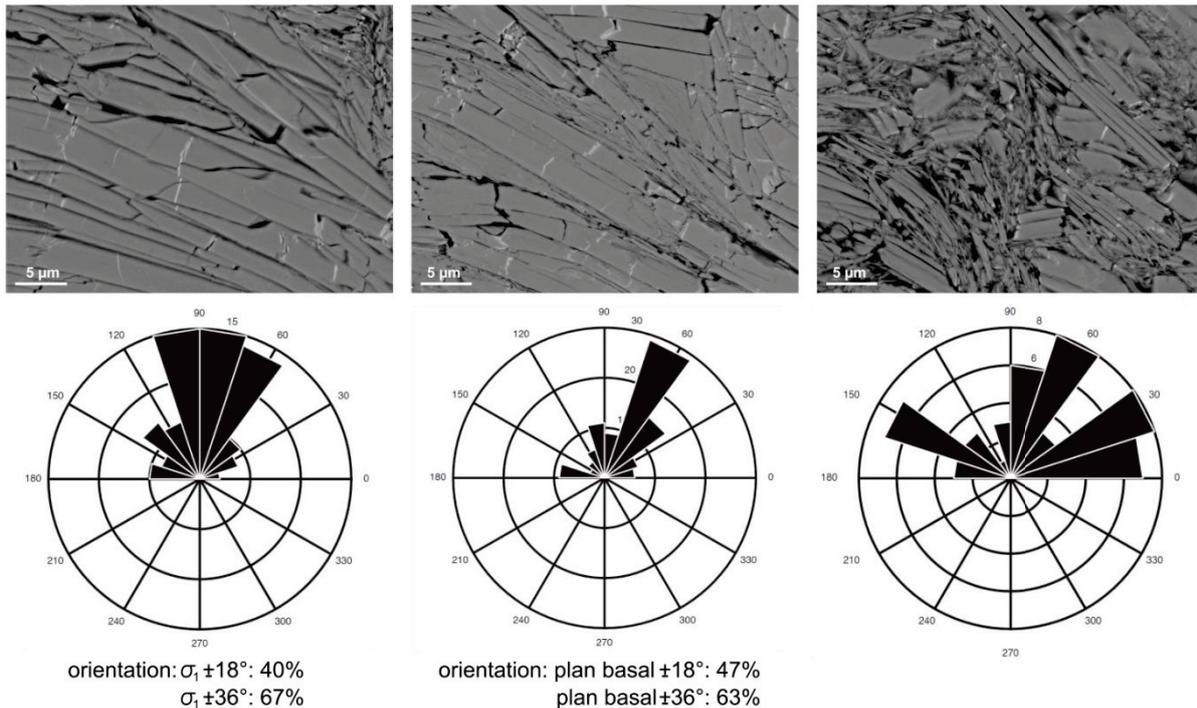
Les recristallisations les plus larges se développent dans des joints de grains ou des fractures perpendiculaires au plan basal des lattes d'antigorite. Elles sont situées préférentiellement aux extrémités des lattes d'antigorite où les liaisons atomiques des feuillets tétraédriques et octaédriques sont davantage disponibles (Figure 4.13). La croissance cristalline se fait donc selon les plans basaux des cristaux. D'autres recristallisations beaucoup plus fines se développent perpendiculairement au plan basal, certaines d'entre elles ont une morphologie en coin et s'arrêtent dans le cristal (Figure 4.13). Dans les expériences en presse Belt, la contrainte n'est pas parfaitement isotrope et les lattes d'antigorite ont tendance à s'orienter perpendiculairement à la direction principale de pression  $\sigma_1$ . Les fractures ont alors tendance à s'ouvrir perpendiculairement à  $\sigma_1$  et laissent des espaces disponibles pour la croissance des recristallisations.

Une étude statistique de l'orientation des fractures dans l'échantillon Belt7 montre que les fractures s'orientent préférentiellement selon  $\sigma_1$ , 27% des recristallisations sont orientées à  $\pm 18^\circ$  de  $\sigma_1$  et 51 % des recristallisations sont orientées à  $\pm 36^\circ$  de  $\sigma_1$  (Figure 4.15). Dans les zones de l'échantillon constituées de grandes lattes d'antigorite, les recristallisations ont une orientation plus marquée, perpendiculairement aux lattes d'antigorite (Figure 4.16) avec jusqu'à 47% des recristallisations orientées perpendiculairement à l'orientation des lattes d'antigorite. L'orientation des lattes d'antigorite étant à peu près perpendiculaire à la direction de contrainte maximale, l'orientation des fractures est à peu près parallèle à  $\sigma_1$ . Dans les zones de très petits cristaux, les recristallisations ont souvent une orientation peu marquée difficile à déterminer. Ces zones ne présentent généralement pas d'orientation préférentielle (Figure 4.16).

L'orientation des recristallisations est à la fois imputable à l'orientation des lattes d'antigorite perpendiculairement à la direction de contrainte principale et à la disponibilité plus importante des liaisons chimiques aux extrémités de ces lattes.



**Figure 4.15** – Étude statistique des fractures dans l'échantillon Belt7. Les recristallisations riches en nickel sont orientées préférentiellement selon la contrainte principale  $\sigma_1$ .



**Figure 4.16 – Exemples d’images MEB et des diagrammes d’orientation des cristallisations correspondants (diagrammes : AC Ganzhorn).**

## II.2. Composition chimique des recristallisations

Les compositions chimiques de l’antigorite et des recristallisations ont été mesurées par spectroscopie d’analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX). Les analyses EDX ont montré que les recristallisations sont plus riches en nickel et plus pauvres en magnésium. Il semble y avoir une substitution entre le nickel et le magnésium dans les sites octaédriques de la phase néoformée (Figure 4.17). Dans cette hypothèse et en prenant en compte les autres éléments analysés la formule structurale de l’antigorite serait  $(\text{Mg,Fe,Ni,Al})_{2.82}(\text{Al,Si})_2\text{O}_5(\text{OH})_{3.65}$ .

Les recristallisations les plus larges semblent avoir des quantités moins importantes de nickel au centre, elles sont également moins brillantes sur les images en électrons rétrodiffusés. Des analyses ponctuelles et des profils ont été réalisés dans ces zones (Figure 4.18). Les bords sont très brillants et très riches en nickel ce qui traduit une forte concentration du nickel au début de la formation de la recristallisation. Vers le centre des recristallisations, la concentration en nickel diminue, probablement à cause d’une diminution de la concentration du nickel dans le fluide et d’une augmentation conjointe de la concentration en magnésium.

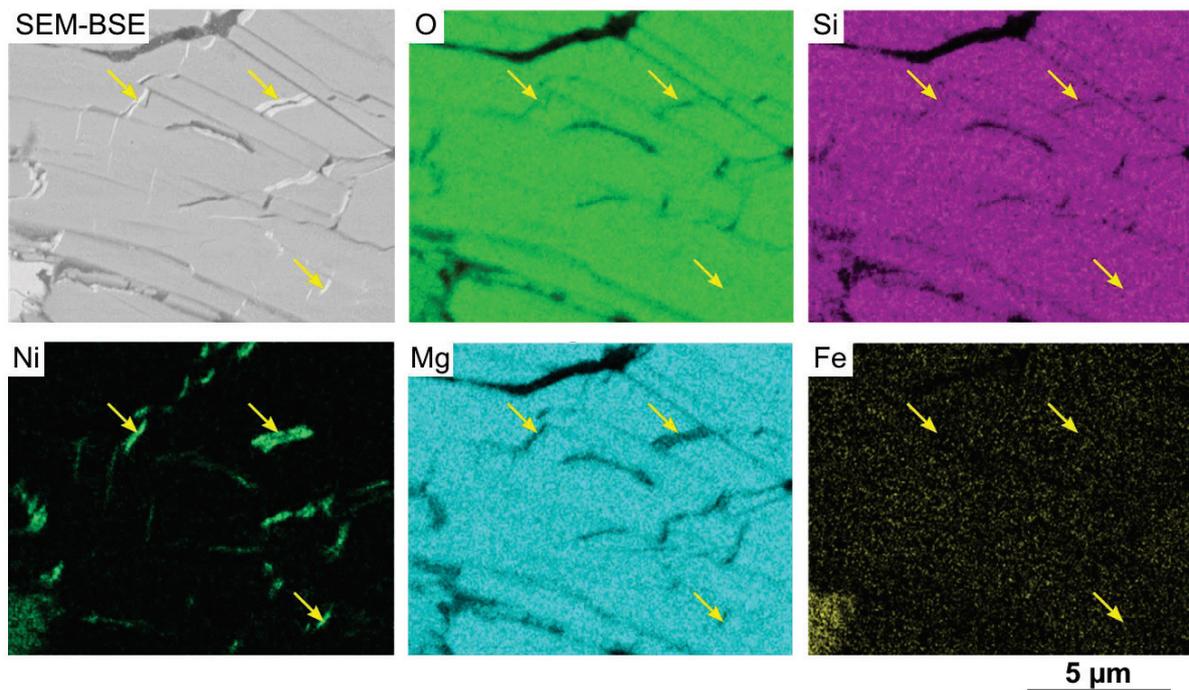


Figure 4.17 – Cartographies EDX avec l’image en électrons rétrodiffusés (BSE) correspondante.

Pour que les compositions molaires des différents points puissent être expliquées par une simple substitution nickel-magnésium-fer, il faut que le rapport  $(\text{Ni}+\text{Mg}+\text{Fe})/\text{O}$  reste constant. Le rapport  $(\text{Ni}+\text{Mg}+\text{Fe})/\text{O}$  de l’antigorite analysée correspond au rapport théorique de l’antigorite de 0.33. En revanche, les rapports  $(\text{Ni}+\text{Mg}+\text{Fe})/\text{O}$  de la bordure et du centre de la recristallisation sont plus élevés. La phase constituant la recristallisation n’est donc pas constituée uniquement d’antigorite. L’expérience Belt7 a été faite à 540°C, qui est une température proche de la limite haute du champ de stabilité de l’antigorite, et des antigorites néoformées ont été observées dans l’échantillon. Le rapport  $(\text{Ni}+\text{Mg}+\text{Fe})/\text{O}$  de l’olivine étant 0.5, il est possible que les recristallisations soient constituées à la fois de cristaux d’antigorite et de cristaux d’olivine.

L’observation de la croissance d’olivine dans les expériences à 540°C est concordante avec le diagramme de phase du système  $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (CFMASH) pour lequel l’antigorite, l’olivine, la chlorite et le clinopyroxène cohabitent entre 500°C et 600°C pour des pressions entre 1.5 et 3.0 GPa (Padrón-Navarta, Vincente Lopez Sánchez-Vizcaíno, et al., 2013). En revanche, pour des températures inférieures à ~450°C, c’est l’assemblage chlorite + antigorite + clinopyroxène + brucite qui est stable (Padrón-Navarta, Vincente Lopez Sánchez-Vizcaíno, et al., 2013). Il serait intéressant d’analyser les expériences menées à 450°C, puisque cette température est proche de la transition entre les champs de stabilité des assemblages cités précédemment, et de constater si de l’olivine se développe aussi à cette température.

Si on considère une solution solide  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ , les phases suivantes se succèdent du pôle silice vers le pôle brucite : le talc, l'enstatite, l'antigorite, la forstérite. L'ajout de nickel ( $\text{NiCl}_2$  ou  $\text{Ni(OH)}_2$ ) dans le système a des conséquences similaires à l'ajout de brucite  $\text{Mg(OH)}_2$  sur les proportions des espèces chimiques en solution dans l'eau. L'augmentation du rapport  $(\text{Ni}+\text{Mg}+\text{Fe})/\text{O}$  par ajout de  $\text{NiCl}_2$  dans le fluide modifie les équilibres chimiques du système et favorise peut-être la croissance d'olivine au détriment de l'antigorite. Une solution envisagée pour essayer de favoriser la croissance d'antigorite est de conserver les espèces chimiques en solution en proportions proches de leurs proportions dans l'antigorite en compensant l'ajout de  $\text{NiCl}_2$  par l'ajout de talc. Un test a été fait avec l'expérience Belt19, qui doit encore être analysée.

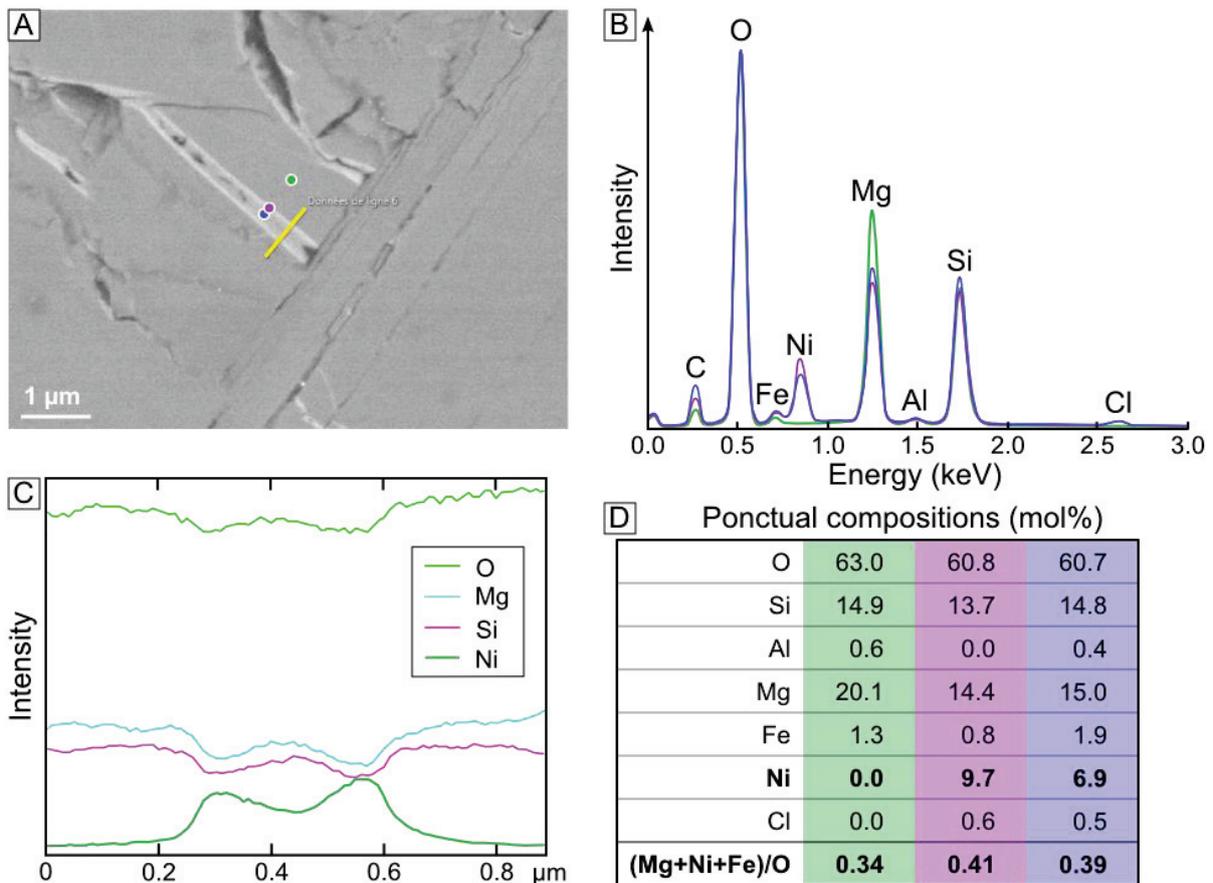


Figure 4.18 – Variations de composition chimique des recristallisations de l'échantillon Belt7 (540°C, 3GPa, 14h). A) Image MEB en électrons rétrodiffusés d'une recristallisation moins brillante au centre, localisation des analyses ponctuelles et du profil. B) Spectres EDX de différentes zones de la recristallisation (extérieur, bordure et centre) avec les compositions correspondantes en pourcentages molaires (D). C) Profils EDX.

### II.3. Vitesses de cristallisation et solubilité de l'antigorite à HP et HT

Dans cette partie, on considère que les réactifs de départ sont uniquement de l'antigorite  $m=17$  et de l'eau. L'équation 4.6 décrit la solubilisation de l'antigorite dans l'eau.



Pour la majorité des réactions, la constante d'équilibre  $K$  de la réaction dépend de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G_T^0$  et de la température. Dans les conditions extrêmes de pression utilisées dans des expériences en presse Belt, la pression doit également être prise en compte dans le calcul de la constante d'équilibre (équation 4.7).

$$K(T, P) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{T,P}^0}{RT}\right) \quad 4.7$$

L'évolution de la valeur de la constante d'équilibre a été calculée par D. Sverjensky grâce au programme de modélisation « Deep Earth Water (DEW) model » (Sverjensky et al., 2014). La solubilité de l'antigorite a tendance à augmenter avec la pression et à diminuer lorsque la température augmente (Figure 4.19).

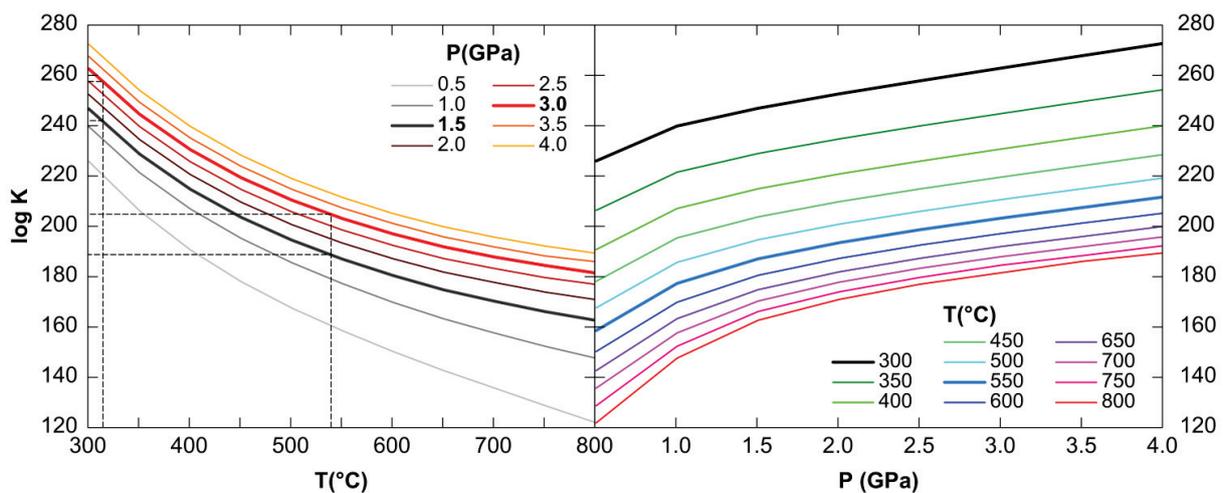


Figure 4.19 – Évolution de l'équilibre de la réaction en fonction de la température et de la pression (D. Sverjensky). Les conditions utilisées dans les expériences en presse Belt sont indiquées en pointillés.

Des recristallisations de nickel ont été trouvées dans toutes les expériences où du  $NiCl_2$  et du  $Ni(OH)_2$  avaient été mélangés à la poudre (Figure 4.20). Le  $Ni(OH)_2$  étant peu soluble dans l'eau, les recristallisations riches en nickel sont très rares. La majorité du  $Ni(OH)_2$  est resté sous forme de grains au niveau des joints de grain.

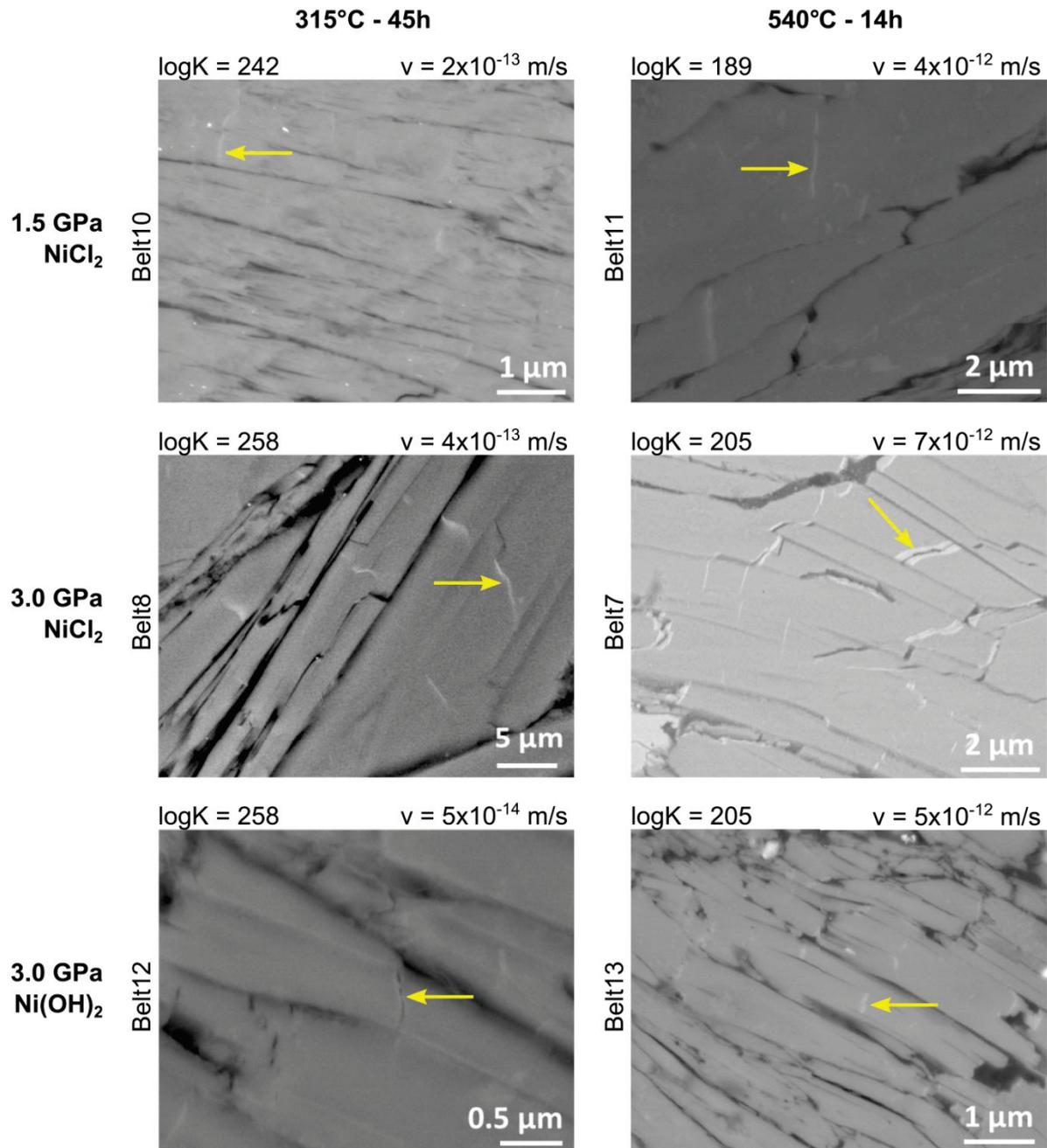


Figure 4.20 – Images MEB de recristallisations riches en nickel pour plusieurs conditions expérimentales. Sur toutes les images, la direction de la contrainte principale est verticale. On remarque que les précipitations riches en nickel sont particulièrement difficiles à trouver dans les expériences dans lesquelles du Ni(OH)<sub>2</sub>, qui est très peu soluble, a été utilisé comme traceur. Ces recristallisations riches en nickel sont particulièrement visibles à 3 GPa, ce qui indique que la solubilité de l’antigorite est plus importante dans ces conditions.

En fonction de la largeur des plus grandes recristallisations trouvées dans un échantillon et du temps de l’expérience, des vitesses de cristallisation ont été calculées et comparées aux constantes d’équilibres. Si on considère uniquement les expériences où le NiCl<sub>2</sub> a été utilisé comme traceur des recristallisations, les vitesses de cristallisation augmentent d’un facteur deux avec l’augmentation de la pression de 1.5 à 3.0 GPa. Lors d’une augmentation de la température les

vitesses de cristallisation augmentent également, elles sont environ un ordre de grandeur plus élevées à 540°C ( $\sim 10^{-12}$  m/s) par rapport aux vitesses de cristallisation à 315°C ( $\sim 10^{-13}$  m/s). Les vitesses de précipitation augmentent dans un contexte où la solubilité de l'antigorite diminue. Ces vitesses de précipitation de l'antigorite sont aussi probablement influencées par la cristallisation d'olivine, qui met l'antigorite légèrement hors équilibre.

## II.4. Déformation et pression-solution

Après les expériences en presse Belt, les échantillons présentent des indices de déformation comme des lattes courbées (Figure 4.4), des fentes en coin (Figure 4.13) et des fentes ouvertes (Figure 4.13 & Figure 4.20). Les volumes d'interaction fluides-roches élevés à basse température montrent que la porosité se forme majoritairement au début de l'expérience, donc probablement pendant la compression de l'échantillon, ou que cette porosité est héritée de l'histoire de l'échantillon utilisé.

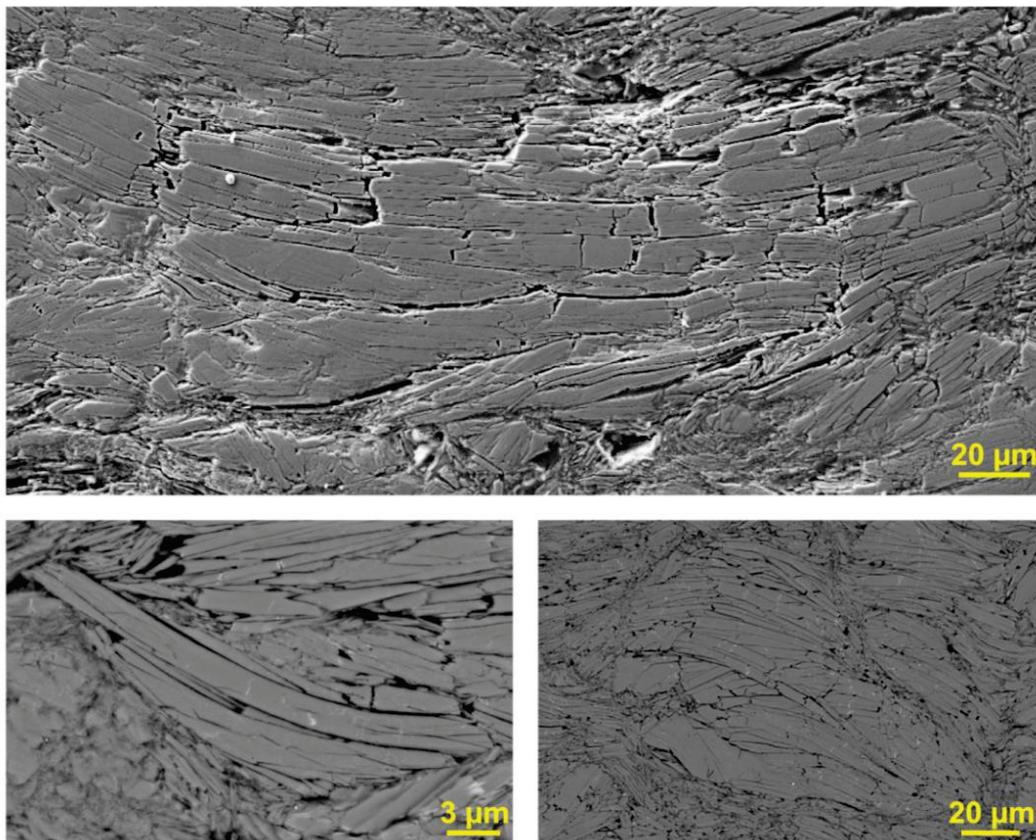


Figure 4.21 – Images MEB de lattes d'antigorite courbées. En haut : échantillon Belt4 (Figure 4.4). En bas : échantillon Belt7.

La presse Belt n'est pas conçue pour réaliser des expériences de déformation, il n'est donc pas possible de mesurer la contrainte appliquée à l'échantillon. Néanmoins il est possible d'estimer des vitesses de déformation à partir de mesures de déplacement du piston de la presse au cours de l'expérience (Figure 4.22). Le déplacement du piston a été enregistré pour les expériences Belt12, Belt13, Belt17, Belt18, Belt19 et Belt24. Le déplacement du piston permet de connaître l'écrasement de tout l'assemblage placé dans la presse Belt. La hauteur de la capsule représente 22% de la hauteur totale de l'assemblage, si la déformation est considérée homogène dans tout l'assemblage, l'écrasement de la capsule correspond à 22% du déplacement du piston. Pour ces expériences deux vitesses de déformation de l'échantillon ont été mesurées : l'une lors de la montée en pression et l'autre pendant le palier de température et de pression. Lors de la montée en pression, les vitesses de déformation des capsules varient de  $3.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à  $6.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et pendant le plateau, les vitesses de déformation des capsules varient de  $2.8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  à  $9.0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  pour un plateau de 14h et de  $1.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  à  $2.0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  pour un plateau de 45h. Les vitesses de déformation étant légèrement plus faibles pour les expériences dont le plateau à haute pression et haute température est plus long, la déformation est probablement de plus en plus faible au cours de l'expérience.

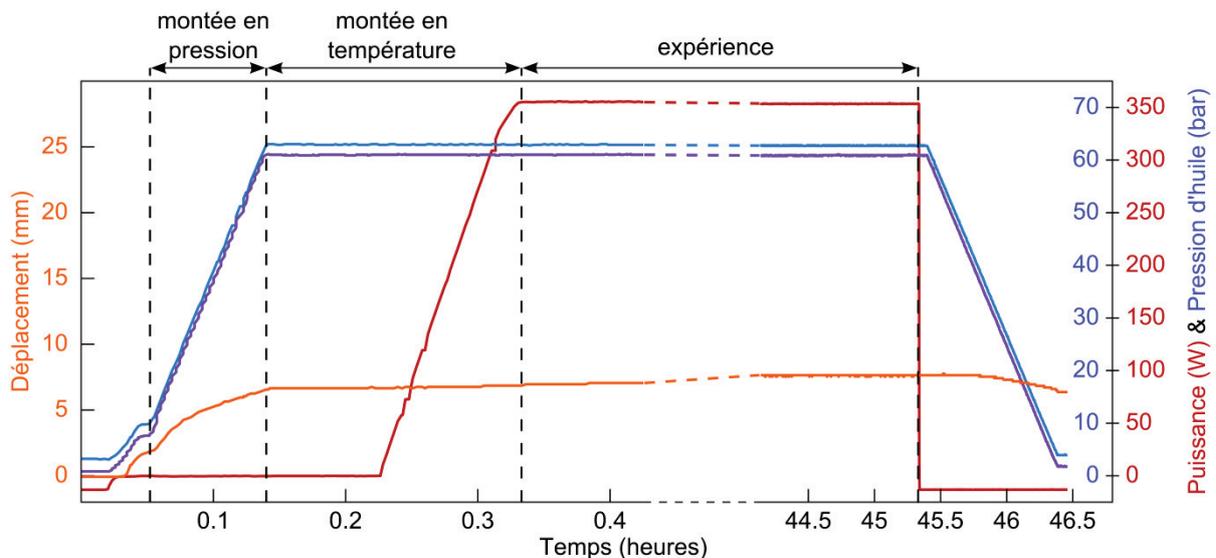


Figure 4.22 – Courbes d'évolution de la puissance, de la pression d'huile et du déplacement du piston de la presse Belt, exemple de l'expérience Belt17.

La vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  dépend de la viscosité  $\eta$ , de la contrainte  $\sigma$ , de l'énergie d'activation  $H_c$ , de la constante des gaz parfaits  $R$  et de la température  $T$  (équation 4.8).

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{\eta} \times \sigma \times \exp\left(-\frac{H_c}{RT}\right) \quad 4.8$$

Lors des expériences en presse Belt, la capsule en or abritant l'échantillon est entourée de nitrure de bore. La déformation de l'échantillon dépend donc de la déformation du nitrure de bore, qui est connue en fonction de la contrainte qui lui est appliquée (Pezzotti et al., 1997). La contrainte différentielle appliquée à l'échantillon sera donc estimée à partir des caractéristiques du nitrure de bore, qui a une énergie d'activation de 32 kJ/mol et une viscosité de 39.7 kPa.s. D'après ces valeurs et les vitesses de déformation calculées précédemment, la contrainte appliquée à l'échantillon a été estimée en fonction des conditions expérimentales (Tableau 4.1).

Contraintes	Montée en pression	Plateau de 14h	Plateau de 45h
20°C	11 ± 3 MPa		
315°C		14 ± 11 Pa	4 ± 1 Pa
540°C		2 ± 2 Pa	1 ± 0 Pa

**Tableau 4.1 – Contraintes appliquées à l'échantillon dans la presse Belt en fonction des conditions expérimentales.**

La contrainte différentielle appliquée sur l'échantillon pendant le plateau à haute pression et haute température est très faible (~1-25 Pa) par rapport aux contraintes subies lors de la montée en pression (~11 MPa) (Tableau 4.1). La déformation de l'échantillon se fait probablement très majoritairement lors de la montée en pression à température ambiante.

L'utilisation du NiCl<sub>2</sub> ou de la népouite comme traceurs des recristallisations d'antigorite ou d'olivine est une méthode viable pour mettre en évidence les processus de pression-solution dans l'antigorite dans les conditions de température et de pression des zones de subduction. Pour les durées expérimentales choisies, les cristallisations néoformées riches en nickel sont suffisamment grandes pour être identifiées et imagées par couplage d'analyses EDX et d'images MEB en électrons rétrodiffusés. L'analyse de ces expériences a permis d'obtenir des vitesses de cristallisation de l'ordre de 10<sup>-12</sup>-10<sup>-13</sup> m/s dans le champ de stabilité de l'antigorite pour les expériences à 315°C et dans le champ de stabilité de l'antigorite et de l'olivine pour les expériences à 540°C.

Les processus de pression-solution ont lieu lorsque la roche est soumise à une contrainte, qui a été estimée en première approximation à partir de la vitesse de déformation de l'échantillon. Dans les expériences en presse Belt, la contrainte la plus élevée a lieu lors de la compression de l'échantillon à température ambiante, et doit être à l'origine de la majorité de la déformation cassante observée dans l'échantillon et de l'arrangement des plaquettes perpendiculairement la contrainte principale. Les contraintes subies par l'échantillon pendant le plateau de température et de pression sont probablement trop faibles pour avoir une influence sur les processus de pression-

solution. Si tel est le cas, l'orientation des recristallisations peut être expliquée par une plus grande disponibilité des liaisons chimiques aux extrémités des plaquettes pour faire croître les cristaux. L'orientation préférentielle des plaquettes héritée de la compression de l'échantillon serait la cause de l'orientation préférentielle des recristallisations.

Il serait intéressant de pouvoir relier les vitesses de cristallisation et la contrainte appliquée à l'échantillon afin d'obtenir une loi rhéologique des serpentinites dans les conditions des zones de subduction. Le même type d'expérience que les expériences réalisées en presse Belt pourrait être mené dans une presse dédiée à la déformation, afin de gérer avec précision les contraintes appliquées à l'échantillon au cours de l'expérience.







# Conclusion

---

Les fluides aqueux ont un rôle déterminant dans la dynamique des zones de subduction, notamment à l'interface entre le coin de manteau et la plaque plongeante, et dans le coin de manteau. La roche la plus commune dans ces zones est la serpentinite à antigorite. Cette thèse s'est donc attachée à explorer les différents phénomènes d'interaction eau-antigorite. À haute pression et haute température les fluides aqueux et la roche interagissent selon plusieurs processus : la diffusion à l'état solide dans les grains d'antigorite, la percolation aux joints de grains, les phénomènes de pression-solution dans les zones soumises à une contrainte tectonique, comme à l'interface entre le coin de manteau et la plaque plongeante.

Dans un premier temps, une loi d'inter-diffusion D/H dans l'antigorite a été établie. Les coefficients de diffusion du deutérium dans l'antigorite sont de l'ordre de  $10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s à 540°C et de  $10^{-20}$  m<sup>2</sup>/s à 315°C. Les équations de l'inter-diffusion D/H déterminées d'après le diagramme d'Arrhénius sont les suivantes :  $D_{D/H}$  (m<sup>2</sup>/s) =  $4.71 \times 10^{-2} \times \exp(-207(-33/+58) \text{ (kJ/mol) /RT})$  perpendiculairement à l'axe  $c^*$ ,  $D_{D/H}$  (m<sup>2</sup>/s) =  $1.61 \times 10^{-4} \times \exp(-192(-34/+93) \text{ (kJ/mol) /RT})$  parallèlement à l'axe  $c^*$  et  $D_{D/H}$  (m<sup>2</sup>/s) =  $7.09 \times 10^{-3} \times \exp(-202(-33/+70) \text{ (kJ/mol) /RT})$  pour la diffusivité moyenne. À haute température (540°C), la diffusion à l'état solide permet d'homogénéiser les concentrations D/H à l'échelle de la carotte d'antigorite, il s'agit donc d'un phénomène actif à l'échelle de la roche.

Cette étude a permis de déterminer les mécanismes de diffusion. La diffusion est légèrement plus rapide pour les hydroxyles rattachés à des atomes de fer, l'inter-diffusion D/H devrait donc être un peu plus rapide dans des antigorites riches en fer. La loi de diffusion D/H dans l'antigorite a été utilisée pour calculer des températures de fermeture dans les serpentines, en considérant que la diffusion à l'état solide est la même pour toutes les espèces de serpentine. Ces températures de fermeture peuvent être utilisées afin de comprendre les résultats d'analyses géochimiques D/H de serpentines provenant d'objets variés, tels que les chondrites carbonées ou la croûte océanique, à condition de connaître son profil de température.

L'étude des chemins de circulation a permis d'identifier des textures d'alignement de pores, apparemment déconnectés, qui sont des chemins de circulation actifs dans les conditions des zones de subduction. Ces textures avaient été imagées au MET dans des échantillons naturels et étaient déjà interprétées comme des chemins de circulation de fluides, mais il n'avait pas encore été démontré que ces textures sont effectivement des chemins de circulation de fluides actifs dans les conditions des zones de subduction.

La compréhension des interactions eau-serpentine à petite échelle, de l'échelle nanométrique à millimétrique pour les échantillons expérimentaux et de l'échelle millimétrique à métrique pour les échantillons naturels, permet d'émettre des hypothèses sur le comportement des serpentinites à plus grande échelle, par exemple à l'échelle plurikilométrique dans la couche de serpentine localisée entre la plaque plongeante et le coin de manteau (Figure 5.1).

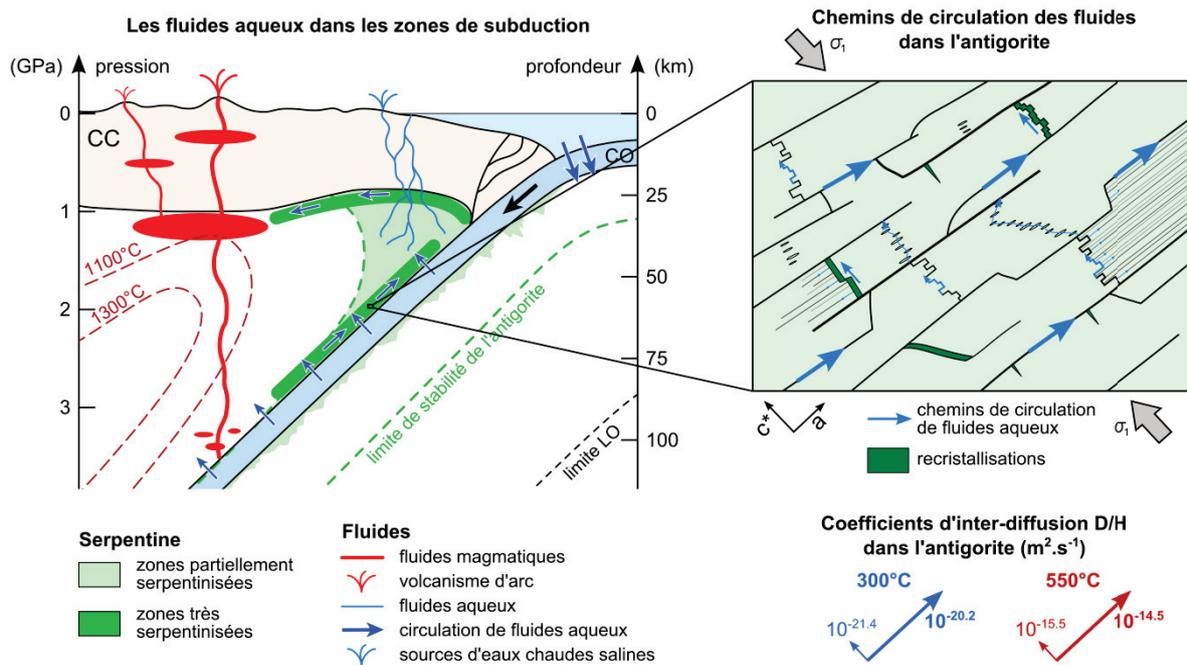


Figure 5.1 – Schéma bilan proposant des chemins de diffusion possibles dans la couche de serpentine localisée entre la plaque plongeante et le coin de manteau, à partir des observations de diffusion, de chemins de diffusion et de recrystallisations dans les expériences menées dans les conditions du coin de manteau. (abréviations: CC: croûte continentale, CO : croûte océanique, LO : lithosphère océanique).

Cette couche de serpentine est très déformée car elle sert à accommoder la déformation du cisaillement de la zone de subduction. Cette déformation est susceptible d'augmenter la porosité de la roche, qui permet d'accroître les surfaces d'interaction entre la serpentine et les fluides aqueux qui circulent dans cette zone ainsi que la perméabilité de la roche. La direction de contrainte principale appliquée sur la couche de serpentine favorise l'orientation des cristaux d'antigorite dont le plan basal s'oriente parallèlement à la plaque plongeante, ce qui augmente l'anisotropie de la couche de serpentine. En effet, parallèlement au plan basal du cristal la diffusion D/H à l'état solide est plus rapide, et la géométrie des fractures et des joints de grains favorise la circulation de fluides dans cette direction. Perpendiculairement au plan basal, les fluides circulent par des chemins plus tortueux en forme de marches d'escalier ou par des textures d'alignement de pores, qui sont moins efficaces que des joints de grains, mais qui ont un rôle probablement non négligeable dans la

circulation des fluides aqueux perpendiculairement à l'orientation du plan basal. La croissance des cristaux d'antigorite se fait aussi préférentiellement aux extrémités des plaquettes, contribuant à l'anisotropie de la couche de serpentinite présente le long de l'interface entre la plaque plongeante et le coin de manteau (Figure 5.1).

L'anisotropie de la structure de l'antigorite et l'orientation préférentielle des lattes d'antigorite perpendiculairement à la contrainte principale engendreraient donc une couche de serpentinite très anisotrope dans laquelle l'inter-diffusion D/H à l'état solide, la circulation des fluides aux joints de grain et les recristallisations se font de préférence parallèlement au plan de la plaque plongeante. Cette structure anisotrope présente le long de l'interface entre la plaque plongeante et le coin de manteau permettrait donc de remonter efficacement les fluides, issus de la déshydratation de la plaque plongeante, le long de l'interface de subduction et de les distribuer dans le coin de manteau.







# Références

---

- Abramson E. H. (2007) Viscosity of water measured to pressures of 6 GPa and temperatures of 300 °c. *Phys. Rev.* **76**, 1–6.
- Alt J. C., Schwarzenbach E. M., Früh-green G. L., Shanks W. C., Bernasconi S. M., Garrido C. J., Crispini L., Gaggero L., Padrón-navarta J. a and Marchesi C. (2013) The role of serpentinites in cycling of carbon and sulfur: Seafloor serpentinization and subduction metamorphism. *Lithos* **178**, 40–54.
- Alt J. C. and Shanks W. C. (2006) Stable isotope compositions of serpentinite seamounts in the Mariana forearc: Serpentinization processes, fluid sources and sulfur metasomatism. *Earth Planet. Sci. Lett.* **242**, 272–285.
- Amiguet E., Van de Moortèle B., Cordier P., Hilairet N. and Reynard B. (2014) Deformation mechanisms and rheology of serpentines in experiments and in nature. *J. Geophys. Res.* **119**, 1–16.
- Amiguet E., Reynard B., Caracas R., Van de Moortèle B., Hilairet N. and Wang Y. (2012) Creep of phyllosilicates at the onset of plate tectonics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **345–348**, 142–150.
- Andreani M., Escartín 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, Geophys. Geosystems*, 3543–3571.
- 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, Geophys. Geosystems* **8**, n/a-n/a.
- Auzende A.-L., Devouard B., Guillot S., Daniel I., Baronnet A. and Lardeaux J.-M. (2002) Serpentinites from Central Cuba: petrology and HRTEM study. *Eur. J. Mineral.* **14**, 905–914.
- Auzende A., Escartín J., Walte N. P., Guillot S., Hirth G. and Frost D. J. (2015) Deformation mechanisms of antigorite serpentinite at subduction zone conditions determined from experimentally and naturally deformed rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **411**, 229–240.
- Becken M., Ritter O., Bedrosian P. A. and Weckmann U. (2011) Correlation between deep fluids, tremor and creep along the central San Andreas fault. *Nature* **480**, 87–90.
- Benioff H. and Press F. (1958) Progress Report. *Geophys. J. Int.* **1**, 208–215.
- Bezacier L., Reynard B., Bass J. D., Sanchez-Valle C. and Van de Moortèle B. (2010) Elasticity of antigorite, seismic detection of serpentinites, and anisotropy in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **289**, 198–208.
- Bezacier L., Reynard B., Cardon H., Montagnac G. and Bass J. D. (2013) High-pressure elasticity of serpentine and seismic properties of the hydrated mantle wedge. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **118**, 527–535.
- Blanchard M. and Ingrin J. (2004) Hydrogen diffusion in Dora Maira pyrope. *Phys. Chem. Miner.* **31**, 593–605.
- 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* **178**, 3–23.
- Boschi C., Dini A., Früh-Green G. L. and Kelley D. S. (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. Acta* **72**, 1801–1823.
- Bostock M. G., Hyndman R. D., Rondenay S. and Peacock S. M. (2002) An inverted continental Moho and serpentinization of the forearc mantle. *Nature* **417**, 536–538.
- Bray C. J. and Karig D. E. (1985) Porosity of sediments in accretionary prisms and some implications for

- dewatering processes. *J. Geophys. Res.* **90**, 768–778.
- Brearley A. J. (1995) Aqueous alteration and brecciation in Bells, an unusual, saponite-bearing, CM chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2291–2317.
- Brearley A. J. (2014) Meteorites and Cosmochemical Processes. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition* Elsevier Ltd. pp. 309–334.
- Brunet F., Andrault D. and Chazot G. (2007) *La Terre interne, Roches et matériaux en conditions extrêmes*. ed. Vuibert.
- Cannat M. (1993) Emplacement of mantle rocks in the seafloor at mid-ocean ridges. *J. Geophys. Res.* **98**, 4163.
- Capitani G. C. and Mellini M. (2004) The modulated crystal structure of antigorite: The m=17 polysome. *Am. Mineral.* **89**, 147–158.
- Capitani G. C. and Stixrude L. (2012) A first-principle investigation of antigorite up to 30 GPa: Structural behavior under compression. *Am. Mineral.* **97**, 1177–1186.
- Caracas R. and Bobocoiu E. (2011) The WURM project - A freely available web-based repository of computed physical data for minerals. *Am. Mineral.* **96**, 437–443.
- Carlson R. L. and Herrick C. N. (1990) Densities and porosities in the oceanic crust and their variations with depth and age. *J. Geophys. Res.* **95**, 9153–9170.
- Chernak L. J. and Hirth G. (2010) Deformation of antigorite serpentinite at high temperature and pressure. *Earth Planet. Sci. Lett.* **296**, 23–33.
- Chervin J. C., Canny B., Besson J. M. and Pruzan P. (1995) A diamond anvil cell for IR microspectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2595–2598.
- Chizmadia L. J. and Brearley A. J. (2008) Mineralogy, aqueous alteration, and primitive textural characteristics of fine-grained rims in the Y-791198 CM2 carbonaceous chondrite: TEM observations and comparison to ALHA81002. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 602–625.
- Chou I.-M. (1986) Permeability of precious metals to hydrogen at 2 kb total pressure and elevated temperatures. *Am. J. Sci.* **286**, 638–658.
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1999) Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2089–2104.
- Coble R. L. (1963) A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials. *J. Appl. Phys.* **34**, 1679–1682.
- Connolly J. A. D. (2010) The Mechanics of Metamorphic Fluid Expulsion. *Elements* **6**, 165–172.
- Connolly J. A. D. and Podladchikov Y. Y. (1998) Compaction-driven fluid flow in viscoelastic rock. *Geodin. Acta* **11**, 55–84.
- Crank J. (1975) *The Mathematics of Diffusion*. second. ed. J. W. Arrowsmith Ltd, Oxford University Press, Bristol.
- Datchi F., LeToullec R. and Loubeyre P. (1997) Improved calibration of the SrB4O7: Sm<sup>2+</sup> optical pressure gauge: Advantages at very high pressures and high temperatures. *J. Appl. Phys.* **81**, 3333–3339.
- Decker D. L., Basset W. A., Merrill L., Hall H. T. and Barnett J. D. (1972) High-pressure calibration a critical review. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 1–79.
- Denny A. R., Kelley D. S. and Früh-Green G. L. (2015) Geologic evolution of the Lost City Hydrothermal Field. *Geochemistry Geophys. Geosystems* **18**, 1541–1576.
- Desbois G. and Ingrin J. (2007) Anisotropy of hydrogen diffusion in tourmaline. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5233–5243.
- Desbois G. and Ingrin J. Application of the fractional steps method to the 3D atomic diffusion modelling in single crystals. , 1–22.
- Deschamps F., Godard M., Guillot S. and Hattori K. (2013) Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos* **178**, 96–127.

- Dodson M. H. (1973) Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **40**, 259–274.
- Eiler J. M. and Kitchen N. (2004) Hydrogen isotope evidence for the origin and evolution of the carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1395–1411.
- Elmaleh A., Bourdelle F., Caste F., Benzerara K., Leroux H. and Devouard B. (2015) Formation and transformations of Fe-rich serpentines by asteroidal aqueous alteration processes: A nanoscale study of the Murray chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **158**, 162–178.
- Escartín J., Andreani M., Hirth G. and Evans B. W. (2008) Relationships between the microstructural evolution and the rheology of talc at elevated pressures and temperatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* **268**, 463–475.
- Escartín J. and Cannat M. (1999) Ultramafic exposures and the gravity signature of the lithosphere near the Fifteen-Twenty Fracture Zone (Mid-atlantic ridge, 14°-16.5°N). *Earth Planet. Sci. Lett.* **171**, 411–424.
- Escartín J., Hirth G. and Evans B. W. (1997) Effects of serpentinization on the lithospheric strength and the style of normal faulting at slow-spreading ridges. *Earth Planet. Sci. Lett.* **151**, 181–189.
- Evans B. W. (2004) The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable. *Int. Geol. Rev.*, 37–41.
- Faccenda M., Gerya T. V. and Burlini L. (2009) Deep slab hydration induced by bending-related variations in tectonic pressure. *Nat. Geosci.* **2**, 790–793.
- Freund F. and Wengeler H. (1980) Proton conductivity of simple ionic hydroxides. Part I: The proton conductivities of Al(OH)<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, and Mg(OH)<sub>2</sub>. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **84**, 866–873.
- 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* **301**, 495–498.
- Fyfe W. S. and McBirney A. R. (1975) Subduction and the structure of andesitic volcanic belts. *Am. J. Sci.* **275**, 285–297.
- Garenne A., Beck P., Montes-Hernandez G., Chiriac R., Toche F., Quirico E., Bonal L. and Schmitt B. (2014) The abundance and stability of “water” in type 1 and 2 carbonaceous chondrites (CI, CM and CR). *Geochim. Cosmochim. Acta* **137**, 93–112.
- Gasc J., Schubnel A., Brunet F., Guillon S., Mueller H. J. and Lathe C. (2011) Simultaneous acoustic emissions monitoring and synchrotron X-ray diffraction at high pressure and temperature: Calibration and application to serpentinite dehydration. *Phys. Earth Planet. Inter.* **189**, 121–133.
- Ghaderi N., Zhang H. and Sun T. (2015) Relative stability and contrasting elastic properties of serpentine polymorphs from first-principles calculations. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **120**, 4831–4842.
- Graham C. M. (1981) Experimental hydrogen isotope studies III: Diffusion of hydrogen in hydrous minerals, and stable isotope exchange in metamorphic rocks. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **76**, 216–228.
- Graham C. M., Harmon R. S. and Sheppard S. M. F. (1984) Experimental hydrogen isotope studies: Hydrogen isotope exchange between amphibole and water. *Am. Mineral.* **69**, 128–138.
- Graham C. M., Viglino J. A. and Harmon R. S. (1987) Experimental study of hydrogen-isotope exchange between aluminous chlorite and water and of hydrogen diffusion in chlorite. *Am. Mineral.* **72**, 566–579.
- Gratier J.-P., Dysthe D. K. and Renard F. (2013) *Chapter 2 – The Role of Pressure Solution Creep in the Ductility of the Earth’s Upper Crust.*,
- Guillot S., Schwartz S., Reynard B., Agard P. and Prigent C. (2015) Tectonic significance of serpentinites. *Tectonophysics* **646**, 1–19.
- Le Guillou C. and Brearley A. (2014) Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3.0 chondrite MET 00426. *Geochim. Cosmochim. Acta* **131**, 344–367.
- Guo W. and Eiler J. M. (2007) Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5565–5575.
- Guo X., Yoshino T., Okuchi T. and Tomioka N. (2013) Crossroads in Earth and Planetary Materials: H-D

- interdiffusion in brucite at pressures up to 15 GPa. *Am. Mineral.* **98**, 1919–1929.
- Hall H. T. (1960) Ultra-High-Pressure, High-Temperature Apparatus: the “Belt.” *Rev. Sci. Instrum.* **31**, 125–131.
- Hercule S. and Ingrin J. (1999) Hydrogen in diopside: Diffusion, kinetics of extraction-incorporation, and solubility. *Am. Mineral.* **84**, 1577–1587.
- Hertweck B. and Ingrin J. (2005) Hydrogen incorporation in a ringwoodite analogue: Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> spinel. *Mineral. Mag.* **69**, 337–344.
- Hilairret N., Daniel I. and Reynard B. (2006a) Equation of state of antigorite, stability field of serpentines, and seismicity in subduction zones. *Geophys. Res. Lett.* **33**.
- Hilairret N., Daniel I. and Reynard B. (2006b) P–V Equations of State and the relative stabilities of serpentine varieties. *Phys. Chem. Miner.* **33**, 629–637.
- Hilairret N. and Reynard B. (2009) Stability and dynamics of serpentinite layer in subduction zone. *Tectonophysics* **465**, 24–29.
- Hilairret 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* **318**, 1910–1913.
- Hirauchi K. ichi, Michibayashi K., Ueda H. and Katayama I. (2010) Spatial variations in antigorite fabric across a serpentinite subduction channel: Insights from the Ohmachi Seamount, Izu-Bonin frontal arc. *Earth Planet. Sci. Lett.* **299**, 196–206.
- Hirose H. and Obara K. (2005) Repeating short- and long-term slow slip events with deep tremor activity around the Bungo channel region, southwest Japan. *Earth, Planets Sp.* **57**, 961–972.
- Howard K. T., Alexander C. M. O., Schrader D. L. and Dyl K. A. (2015) Classification of hydrous meteorites (CR, CM and C2 ungrouped) by phyllosilicate fraction: PSD-XRD modal mineralogy and planetesimal environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **149**, 206–222.
- Hyndman R. D. and Peacock S. M. (2003) Serpentinization of the forearc mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **212**, 417–432.
- Ichiki M., Baba K., Toh H. and Fuji-ta K. (2009) An overview of electrical conductivity structures of the crust and upper mantle beneath the northwestern Pacific, the Japanese Islands, and continental East Asia. *Gondwana Res.* **16**, 545–562.
- Ide S., Beroza G. C., Shelly D. R. and Uchide T. (2007) A scaling law for slow earthquakes. *Nature* **447**, 76–9.
- Ingrin J. and Blanchard M. (2006) Diffusion of Hydrogen in Minerals. *Rev. Mineral. Geochemistry* **62**, 291–320.
- Ingrin J. and Blanchard M. (2000) Hydrogen mobility in single crystal kaersutite. In *EMPG VIII, J Confe Abstr 5:52*
- Ingrin J. and Skogby H. (2000) Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals: concentration levels and implications. *Eur. J. Mineral.* **12**, 543–570.
- Ito Y., Obara K., Shiomi K. and Sekine S. (2007) Slow Earthquakes Coincident with Episodic Tremors and Slow Slip Events All use subject to JSTOR Terms and Conditions REPORTS Slow Earthquakes Episodic Tremors Events Coincident and Slow. *Science* **315**, 503–506.
- Iwamori H. (2007) Transportation of H<sub>2</sub>O beneath the Japan arcs and its implications for global water circulation. *Chem. Geol.* **239**, 182–198.
- Jibao G. and Yaqian Q. (1997) Hydrogen isotope fractionation and hydrogen diffusion in the tourmaline-water system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4679–4688.
- Johnson H. P., Pruis M. J. and Van Patten D. (2000) Density and Porosity of the Upper Oceanic Crust from Seafloor Gravity Measurements. *Geophys. Res. Lett.* **27**, 1053–1056.
- Jung H. (2011) Seismic anisotropy produced by serpentine in mantle wedge. *Earth Planet. Sci. Lett.* **307**, 535–543.
- Jung H., Green II H. W. and Dobrzhinetskaya L. F. (2004) Intermediate-depth earthquake faulting by dehydration embrittlement with negative volume change. *Nature* **428**, 545–549.
- Kalinichev A. G. (1993) Molecular dynamics and self-diffusion in supercritical water. *Berichte der*

- Bunsengesellschaft/Physical Chem. Chem. Phys.* **97**, 872–876.
- Kastner M., Solomon E. A., Harris R. N. and Torres M. E. (2014) *Fluid Origins, Thermal Regimes, and Fluid and Solute Fluxes in the Forearc of Subduction Zones.*, Elsevier.
- Katayama I., Terada T., Okazaki K. and Tanikawa W. (2012) Episodic tremor and slow slip potentially linked to permeability contrasts at the Moho. *Nat. Geosci.* **5**, 731–734.
- Katsumata A. and Kamaya N. (2003) Low-frequency continuous tremor around the Moho discontinuity away from volcanoes in the southwest Japan. *Geophys. Res. Lett.* **30**, 1020.
- Kawamoto T., Yoshikawa M., Kumagai Y., Mirabueno M. H. T., Okuno M. and Kobayashi T. (2013) Mantle wedge infiltrated with saline fluids from dehydration and decarbonation of subducting slab. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **110**, 9663–8.
- Kawano S., Katayama I. and Okazaki K. (2011) Permeability anisotropy of serpentinite and fluid pathways in a subduction zone. *Geology* **39**, 939–942.
- Kawasaki I., Asai Y., Tamura Y., Sagiya T., Mikami N., Okada Y., Sakata M. and Kasahara M. (1995) The 1992 Sanriku-Oki, Japan, Ultra-Slow Earthquake. *J. Phys. earth*, 105–116.
- Van Keken P. E., Hacker B. R., Syracuse E. M. and Abers G. A. (2011) Subduction factory: 4. Depth-dependent flux of H<sub>2</sub>O from subducting slabs worldwide. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **116**.
- Kelley D. S., Karson J. A., Blackman D. K., Fruh-Green G. L., Butterfield D. A., Lilley M. D., Olson E. J., Schrenk M. O., Roe K. K., Lebon G. T. and Rivizzigno P. (2001) An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30 degrees N. *Nature* **412**, 145–149.
- Kelley D. S., Karson J. a, Fru 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., Bernasconi S. M., Elend M. J., Lilley M. D., Baross J. a, Summons R. E. and Sylva S. P. (2005) A Serpentine-Hosted Ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field. *Science* **307**, 1428–1434.
- Kirby S., Engdahl R. E. and Denlinger R. (1996) Intermediate-depth intraslab earthquakes and arc volcanism as physical expressions of crustal and uppermost mantle metamorphism in subducting slabs. *Geophys. Monogr. Ser.* **96**, 195–214.
- Kumagai Y., Kawamoto T. and Yamamoto J. (2014) Evolution of carbon dioxide-bearing saline fluids in the mantle wedge beneath the Northeast Japan arc. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **168**.
- Kusuda C., Iwamori H., Nakamura H., Kazahaya K. and Morikawa N. (2014) Arima hot spring waters as a deep-seated brine from subducting slab. *Earth, Planets Sp.* **66**.
- 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. *Chem. Geol.* **343**, 38–54.
- Lécuyer C. and Reynard B. (1996) High-temperature alteration of oceanic gabbros by seawater (Hess Deep, Ocean Drilling Program Leg 147): Evidence from oxygen isotopes and elemental fluxes. *J. Geophys. Res.* **101**, 883–897.
- Mao H. K., Xu J. and Bell P. M. (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res.* **91**, 4673–4676.
- Marion S., Meyer H. W., Carpenter M. and Norby T. (2001) H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O exchange in lawsonite. *Am. Mineral.* **86**, 1166–1169.
- McClay K. R. (1977) Pressure solution and Coble creep in rocks and minerals : a review Pressure solution and Coble creep in rocks and minerals : a review. *J. Geol. Soc. London.* **134**, 57–70.
- Méheut M., Lazzeri M., Balan E. and Mauri F. (2010) First-principles calculation of H/D isotopic fractionation between hydrous minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 3874–3882.
- Mellini M. (1986) Chrysotile and polygonal serpentine from the Balangero serpentinite. *Mineral. Mag.* **50**, 301–305.
- Mellini M., Fuchs Y., Viti C., Lemaire C. and Linares J. (2002) Insights into the antigorite structure from

- Mössbauer and FTIR spectroscopies. *Eur. J. Mineral.* **14**, 97–104.
- Mellini M., Trommsdorff V. and Compagnoni R. (1987) Antigorite polysomatism: behaviour during progressive metamorphism. *Contrib. to Mineral. ...*, 147–155.
- Mével C. (2003) Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geosci.* **335**, 825–852.
- Mibe K., Fujii T. and Yasuda A. (1999) Control of the location of the volcanic front in island arcs by aqueous fluid connectivity in the mantle wedge. *Nature* **401**, 259–262.
- Mirwald P. W. and Massonne H.-J. (1980) The low-high quartz and quartz-coesite transition to 40 kbar between 600°C and 1600°C and some reconnaissance data on the effect of NaAlO<sub>2</sub> component on the low quartz-coesite transition. *J. Geophys. Res.* **85**, 6983–6990.
- Van De Moortèle B., Bezacier L., Trullenque G. and Reynard B. (2010) Electron back-scattering diffraction (EBSD) measurements of antigorite lattice-preferred orientations (LPO). *J. Microsc.* **239**, 245–248.
- Murrell S. A. F. and Ismail I. A. H. (1976) Effect of decomposition of hydrous minerals on mechanical-properties of rocks at high-pressures and temperatures. *Tectonophysics* **31**, 207–258.
- O’Hanley D. S. and Wicks F. J. (1995) Conditions of formation of lizardite, chrysotile and antigorite, Cassiar, British Columbia. *Can. Mineral.* **33**, 753–773.
- Obara K. (2002) Nonvolcanic deep tremor associated with subduction in southwest Japan. *Science* **296**, 1679–1681.
- Padrón-Navarta J. A., Sánchez-Vizcaíno V. L., Hermann J., Connolly J. A. D., Garrido C. J., Gómez-Pugnaire M. T. and Marchesi C. (2013) Tschermak’s substitution in antigorite and consequences for phase relations and water liberation in high-grade serpentinites. *Lithos* **178**, 186–196.
- Padrón-Navarta J. A., Sánchez-Vizcaíno V. L., Hermann J., Connolly J. A. D., Garrido C. J., Gómez-Pugnaire M. T. and Marchesi C. (2013) Tschermak’s substitution in antigorite and consequences for phase relations and water liberation in high-grade serpentinites. *Lithos* **178**, 186–196.
- Padrón-Navarta J. A., Tommasi A., Garrido C. J. and López Sánchez-Vizcaíno V. (2012) Plastic deformation and development of antigorite crystal preferred orientation in high-pressure serpentinites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **349–350**, 75–86.
- Peacock S. M. (1987) Serpentinization and infiltration metasomatism in the Trinity peridotite, Klamath province, northern California: implications for subduction zones. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **95**, 55–70.
- Peacock S. M. (1993) The importance of blueschist → eclogite dehydration reactions in subducting oceanic crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* **105**, 684–694.
- Peacock S. M. and Wang K. (1999) Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: examples from southwest and northeast Japan. *Science* **286**, 937–939.
- Petitgirard S. (2009) Interactions minéraux-fluides aqueux en Conditions Extrêmes : mesures in situ par fluorescence X .
- Petry C., Chakraborty S. and Palme H. (2004) Experimental determination of Ni diffusion coefficients in olivine and their dependence on temperature, composition, oxygen fugacity, and crystallographic orientation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4179–4188.
- Pezzotti G., Kleebe H. J., Ota K. and Nishida T. (1997) Viscoelastic sliding and diffusive relaxation along grain boundaries in polycrystalline boron nitride. *Acta Mater.* **45**, 4171–4179.
- Piani L., Remusat L. and Robert F. (2012) Determination of the H isotopic composition of individual components in fine-scale mixtures of organic matter and phyllosilicates with the nanoscale secondary ion mass spectrometry. *Anal. Chem.* **84**, 10199–10206.
- Pitzer K. S. and Sterner S. M. (1994) Equations of state valid continuously from zero to extreme pressures for H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* **101**, 3111–3116.
- Pitzer K. S. and Sterner S. M. (1995) Equations of state valid continuously from zero to extreme pressures with H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> as examples. *Int. J. Thermophys.* **16**, 511–518.

- Plümper O., King H. E., Vollmer C., Ramasse Q., Jung H. and Austrheim H. (2011) The legacy of crystal-plastic deformation in olivine: high-diffusivity pathways during serpentinization. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **163**, 701–724.
- Plümper O., Royne A., Magraso A. and Jamtveit B. (2012) The interface-scale mechanism of reaction-induced fracturing during serpentinization. *Geology* **40**, 1103–1106.
- Poirier J.-P. (1985) *Creep of crystals: high-temperature deformation processes in metals, ceramics and minerals*. 2nd ed. eds. A. H. Cook, W. B. Harland, N. F. Hughes, A. Putnis, J. G. Sclater, and M. R. A. Thomson, Cambridge University Press.
- Polerecky L., Adam B., Milucka J., Musat N., Vagner T. and Kuypers M. M. M. (2012) Look@NanoSIMS - a tool for the analysis of nanoSIMS data in environmental microbiology. *Environ. Microbiol.* **14**, 1009–1023.
- Poli S. and Schmidt M. W. (2002) Petrology of Subducted Slabs. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **30**, 207–235.
- Proctor B. and Hirth G. (2015) Role of pore fluid pressure on transient strength changes and fabric development during serpentine dehydration at mantle conditions: Implications for subduction-zone seismicity. *Earth Planet. Sci. Lett.* **421**, 1–12.
- Quantin C., Flahaut J., Clenet H., Allemand P. and Thomas P. (2012) Composition and structures of the subsurface in the vicinity of Valles Marineris as revealed by central uplifts of impact craters. *Icarus* **221**, 436–452.
- Raleigh C. B. and Paterson M. S. (1965) Experimental deformation of serpentinite and its tectonic implications. *J. Geophys. Res.* **70**, 3965–3985.
- Ranero C. R., Morgan J. P., McIntosh K. and Reichert C. (2003) Bending-related faulting and mantle serpentinization at the Middle America trench. *Nature* **425**, 367–73.
- Reynard B. (2013) Serpentine in active subduction zones. *Lithos* **178**, 171–185.
- Reynard B., Bezacier L. and Caracas R. (2015) Serpentes, talc, chlorites, and their high-pressure phase transitions: a Raman spectroscopic study. *Phys. Chem. Miner.*, 641–649.
- Reynard B. and Caracas R. (2009a) D/H isotopic fractionation between brucite Mg(OH)<sub>2</sub> and water from first-principles vibrational modeling. *Chem. Geol.* **262**, 159–168.
- Reynard B. and Caracas R. (2009b) H/D isotopic fractionation of brucite Mg(OH)<sub>2</sub> with water from vibrational spectroscopy and ab initio modeling. *Chem. Geol.* **262**, 159–168.
- Reynard B., Mibe K. and Van de Moortèle B. (2011) Electrical conductivity of the serpentinised mantle and fluid flow in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **307**, 387–394.
- Rogers G. and Dragert H. (2003) Episodic tremor and slip on the Cascadia subduction zone: the chatter of silent slip. *Science* **300**, 1942–1943.
- Saccoccia P. J., Seewald J. S. and Shanks W. C. (2009) Oxygen and hydrogen isotope fractionation in serpentine-water and talc-water systems from 250 to 450°C, 50 MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 6789–6804.
- Scaillet B., Pichavant M., Roux J., Humbert G. and Lefèvre A. (1992) Improvements of the Shaw membrane technique for measurement pressures control of fH<sub>2</sub>, at high temperatures and pressures. *Am. Mineral.* **77**, 647–655.
- Schwartz S., Guillot S., Reynard B., Lafay R., Debret B., Nicollet C., Lanari P. and Auzende A.-L. (2013) Pressure-temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites. *Lithos* **178**, 197–210.
- Shelly D. R., Beroza G. C. and Ide S. (2007) Non-volcanic tremor and low-frequency earthquake swarms. *Nature* **446**, 305–7.
- Shelly D. R., Beroza G. C., Ide S. and Nakamura S. (2006) Low-frequency earthquakes in Shikoku, Japan, and their relationship to episodic tremor and slip. *Nature* **442**, 188–91.
- Shinoda K., Yamakata M., Nanba T., Kimura H., Moriwaki T., Kondo Y., Kawamoto T., Niimi N., Miyoshi N. and Aikawa N. (2002) High-pressure phase transition and behavior of protons in brucite Mg(OH)<sub>2</sub>: a high-pressure-temperature study using IR synchrotron radiation. *Phys. Chem. Miner.* **29**, 396–402.

- Suman K. D., Cole D. R., Riciputi L. R., Chacko T. and Horita J. (2000) Experimental determination of hydrogen diffusion rates in hydrous minerals using the ion microprobe. *J Conf Abstr* **5**, 340.
- Suzuoki T. and Epstein S. (1976) Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1229–1240.
- Sverjensky D. A., Harrison B. and Azzolini D. (2014) Water in the deep Earth: The dielectric constant and the solubilities of quartz and corundum to 60kb and 1200°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **129**, 125–145.
- Syracuse E. M., van Keken P. E. and Abers G. A. (2010) The global range of subduction zone thermal models. *Phys. Earth Planet. Inter.* **183**, 73–90.
- Thomen A., Robert F. and Remusat L. (2013) Determination of the nitrogen abundance in organic materials by NanoSIMS quantitative imaging. *J. Anal. At. Spectrom.* **29**, 512–519.
- Tucholke B. E., Lin J. and Kleinrock M. C. (1998) Megamullions and mullion structure defining oceanic metamorphic core complexes on the Mid-Atlantic Ridge. *J. Geophys. Res.* **103**, 9857–9866.
- Ulmer P. and Trommsdorff V. (1995) Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science* **268**, 858–861.
- Velbel M. A., Tonui E. K. and Zolensky M. E. (2012) Replacement of olivine by serpentine in the carbonaceous chondrite Nogoya (CM2). *Geochim. Cosmochim. Acta* **87**, 117–135.
- Velbel M. A., Tonui E. K. and Zolensky M. E. (2015) Replacement of olivine by serpentine in the queen alexandra range 93005 carbonaceous chondrite (CM2): Reactant-product compositional relations, and isovolumetric constraints on reaction stoichiometry and elemental mobility during aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **148**, 402–425.
- Vennemann T. W., O’Neil J. R., Delouie E. and Chaussidon M. (1996) Mechanism of hydrogen exchange between hydrous minerals and molecular hydrogen: Ion microprobe study of D/H exchange and calculations of hydrogen self-diffusion rates. In *Goldschmidt. J Conf Abstr* p. 648.
- Wada I., Wang K., He J. and Hyndman R. D. (2008) Weakening of the subduction interface and its effects on surface heat flow, slab dehydration, and mantle wedge serpentinization. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **113**, 1–15.
- Wark D. A. and Watson E. B. (1998) Grain-scale permeabilities of texturally equilibrated, monomineralic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **164**, 591–605.
- Wassmann S. and Stöckhert B. (2013) Rheology of the plate interface - Dissolution precipitation creep in high pressure metamorphic rocks. *Tectonophysics* **608**, 1–29.
- Wassmann S., Stöckhert B. and Trepmann C. A. (2011) Dissolution precipitation creep versus crystalline plasticity in high-pressure metamorphic serpentinites. *Geol. Soc. London Spec. Publ.* **360**, 129–149.
- Watson E. B. and Baxter E. F. (2007) Diffusion in solid-Earth systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* **253**, 307–327.
- Wenner D. B. and Taylor H. P. (1973) Oxygen and hydrogen isotope studies of the serpentinization of ultramafic rocks in oceanic environments and continental ophiolite complexes. *Am. J. Sci.* **273**, 207–239.
- Wicks F. J. and O’Hanley D. S. (1988) Serpentine Minerals: Structures and Petrology. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* pp. 91–167.
- Wright L. A., Otton J. K. and Troxel B. W. (1974) Turtleback Surfaces of Death Valley Viewed as Phenomena of Extensional Tectonics. *Geol. Soc. Am.* **2**, 53–54.
- Wunder B., Wirth R. and Gottschalk M. (2001) Antigorite: Pressure and temperature dependence of polysomatism and water content. *Eur. J. Mineral.* **13**, 485–495.
- Yada K. (1971) Study of microstructure of chrysotile asbestos by high-resolution electron microscopy. *Acta Crystallogr. Sect. A* **27**, 659–664.
- Yaqian Q. and Jibao G. (1993) Study of hydrogen isotope equilibrium and kinetic fractionation in the ilvaite-water system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3073–3082.
- Zhang P. and Ingrin J. (2015) Hydrogen diffusion in NAMs : andradite garnet and zircon.



## **Perméabilité et transport des fluides dans les zones de subduction**

Dans les zones de subduction, de nombreux indices attestent la circulation de fluides au-dessus de la plaque plongeante et dans le coin de manteau. L'interaction de péridotites avec des fluides aqueux issus de la déshydratation de la plaque plongeante favorise la formation de serpentinites à antigorite. Les interactions fluides-roche se font sous plusieurs formes : diffusion à l'état solide, percolation aux joints de grains et pression-solution. Afin d'étudier ces différentes interactions dans les conditions du coin de manteau, de l'antigorite et de l'eau ont été placées à haute pression (1.5-3.0 GPa) et haute température (315-540°C) dans une presse Belt ou une cellule à enclumes de diamant. De l'eau D<sub>2</sub>O a permis de suivre les processus d'inter-diffusion D/H dans l'antigorite et d'identifier les chemins de circulation de fluides et des traceurs de nickel ont été utilisés pour imager les recristallisations. L'analyse de monocristaux par spectroscopie Raman et NanoSIMS a permis de déterminer une loi d'inter-diffusion D/H pour l'antigorite :  $D_{D/H} \text{ (m}^2\text{/s)} = 7.09 \times 10^{-3} \times \exp(-202(-33/+70) \text{ (kJ/mol)} / RT)$ . La déformation de l'échantillon est localisée dans des zones de cisaillement ; elle augmente la porosité (jusqu'à 10 fractures/μm) et favorise les interactions fluides-roche. Des textures d'alignement de pores ont été identifiées comme des chemins actifs de circulation de fluides par la comparaison des volumes d'interaction fluides-roche et d'images MEB à haute résolution. Les recristallisations riches en nickel ont été étudiées par analyse EDX et imagerie en électrons rétrodiffusés. Les vitesses de cristallisation augmentent avec la température et la pression.

## **Permeability and fluid transport in subduction zones**

In subduction zones many evidences confirm the circulation of fluids above the subducting slab and in the mantle wedge. The interaction of peridotites and water coming from the dehydration of the subducting slab favors the formation of antigorite serpentinites. Fluid-rock interactions include several processes: solid-state diffusion, percolation at grain boundaries and pressure-solution. In order to study the various interaction processes at the mantle wedge conditions, antigorite and water were interacted at high pressure (1.5-3.0 GPa) and high temperature (315-540°C) in a belt apparatus or in a diamond anvil cell. D<sub>2</sub>O-water was used as a tracer of D/H inter-diffusion processes in antigorite and in order to image circulation paths for aqueous fluids, and nickel tracers were used to image the recrystallizations. The analyses of single-crystals with a Raman spectrometer and NanoSIMS lead to a D/H inter-diffusion law in antigorite:  $D_{D/H} \text{ (m}^2\text{/s)} = 7.09 \times 10^{-3} \times \exp(-202(-33/+70) \text{ (kJ/mol)} / RT)$ . The sample deformation, due to the non-hydrostatic pressure in the belt apparatus, is localized in shear zones; it raises the porosity (up to 10 fractures/μm) and enhances the fluid-rock interactions. Textures of pore alignments were identify as active circulation paths for fluids from the comparison of maps of fluid-rock interactions and high resolution SEM images. Nickel-rich recrystallizations were studied with EDX analyses and backscattered electron imaging. Crystallization velocities rise with increasing temperature and pressure.