



**HAL**  
open science

# Etude des processus de serpentinisation et de production d'hydrogène dans la zone Nord-Pyrénéenne occidentale : du terrain à la caractérisation expérimentale

Camille Tichadou

## ► To cite this version:

Camille Tichadou. Etude des processus de serpentinisation et de production d'hydrogène dans la zone Nord-Pyrénéenne occidentale : du terrain à la caractérisation expérimentale. Autre. Université Montpellier, 2021. Français. NNT : 2021MONTG029 . tel-03374351

**HAL Id: tel-03374351**

**<https://theses.hal.science/tel-03374351v1>**

Submitted on 12 Oct 2021

**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.

# THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Sciences de la Terre

École doctorale GAIA

Unité de recherche Géosciences Montpellier

## ETUDE DES PROCESSUS DE SERPENTINISATION ET DE PRODUCTION D'HYDROGENE DANS LA ZONE NORD- PYRENEENNE OCCIDENTALE : DU TERRAIN A LA CARACTERISATION EXPERIMENTALE

Présentée par Camille Tichadou

Le 2 juillet 2021

Sous la direction de  
Marguerite GODARD et Manuel MUNOZ

Devant le jury composé de

Muriel ANDREANI, Professeur des universités, Université Claude Bernard Lyon 1

Fabrice BRUNET, Directeur de recherche, CNRS, ISTerre, Université de Grenoble Alpes

Adélie DELACOUR, Maître de conférence, Laboratoire de Géologie de Lyon, LGL-TPE

Benoît ILDEFONSE, Directeur de recherche, CNRS, Géosciences Montpellier

Marguerite GODARD, Directrice de recherche, CNRS, Géosciences Montpellier

Manuel MUNOZ, Professeur des universités, Géosciences Montpellier

Eric GAUCHER, Docteur, Total, Pau

Laurent TRUCHE, Professeur des universités, ISTerre, Université de Grenoble Alpes

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examineur

Directrice de thèse

Co-directeur de thèse

Invité

Invité



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



Je dédie cette thèse à mon père,  
Dominique Tichadou,  
qui m'a enseigné la valeur de la liberté.



# Remerciements

Et voilà, ces 3 années et 4 mois de thèse, équivalentes à 29160 heures de noyade littéraire et de désespoir d'écriture, s'achèvent ici. Ces quelques pages de préface ont pour vocation d'en remercier tous les acteurs, directs ou indirects, omniprésents ou ponctuels, pour m'avoir soutenue, aidée voire même inspirée.

Je m'autorise avant tout un aparté temporel pour revenir jusqu'à mon master de recherche, afin de remercier Eric Gaucher. Merci de m'avoir initiée à la problématique de l'hydrogène avec Yves Géraud, et de m'avoir accompagnée et soutenue jusqu'à la fin de cette thèse. Je reste chez Total et j'en profite pour remercier Sylvain Calassou, pour le temps qu'il a toujours su m'accorder. Je remercie également Cédric Roosz pour nos sorties sur le terrain et son aide jusqu'à aujourd'hui ! Merci à Claire Bossenec pour sa bienveillance constante.

Cet aparté étant fait je peux me concentrer, non pas à remercier, mais à féliciter mes directeurs, Marguerite Godard et Manuel Muñoz, pour m'avoir supportée durant ces 3 années. Et oui, la thèse reste avant tout une aventure humaine. Merci pour votre confiance et votre encadrement ; subtil mélange de liberté supervisée.

Margot, merci d'avoir quitté l'Oman quelques années pour un endroit plus vert. Merci pour cette découverte de la géochimie et surtout merci de m'avoir toujours poussé à mieux faire.

Manu, merci pour ta pédagogie, ta gentillesse et ton humour. J'aime à dire que je ne suis jamais partie de l'une de nos discussions sans un savoir supplémentaire. Merci pour cette initiation à la spectroscopie XANES. Je peux me vanter d'avoir fait 2 super séjours dans un synchrotron grâce à toi. EXCELLENT !

Merci également à Clément Bonnet, pour m'avoir aidée au synchrotron SOLEIL, pour nos conversations complètement farfelues et nos expériences azote-thé. Cela n'aurait pas été pareil sans toi ! J'en profite pour remercier la Ligne Lucia du synchrotron SOLEIL, et en particulier Delphine Vantelon, pour son accueil, son aide et sa gentillesse. J'ai passé parmi les meilleurs moments de ma thèse au Synchrotron, alliant fatigue, engouement et découvertes.

Merci également à Philippe Gouze pour son implication dans ce projet. Un grand merci à Richard Leprovost pour son aide sur la partie expérimentale du projet. Ce n'était pas gagné de me faire travailler sur des appareils qui atteignent 300°C et 1000 bars. J'ai énormément appris grâce à toi, et toujours dans la bonne humeur, merci ! En lien avec l'expérimental je tiens à remercier Thierry Michel et David Maurin du laboratoire Charles Coulomb. Merci pour votre aide constante et vos nombreux conseils. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec vous.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont apporté leur expertise à cette thèse. Pierre Labaume, merci pour ton accompagnement plus qu'enrichissant dans les Pyrénées, et ton aide toujours avisée pour l'article qui a suivi. Merci également à Alain Vauchez pour son aide sur le terrain et pour l'article. Enfin, merci à José Alberto et Laurent Truche de m'avoir conseillée durant ces 3 années et ce, même en dehors des comités de suivi de thèse. Ma

progression je vous la dois aussi ! En parlant de comité je tiens à remercier Séverin Pistre, mon représentant ED pour son implication et sa sympathie tout au long de cette thèse.

Je remercie également les membres du jury, qui ont bien accepté de juger mon manuscrit. En espérant vous avoir rendu la tâche agréable.

La qualité des données acquises au cours de cette thèse ne serait rien sans de supers lames minces, minutieusement réalisées par Christophe et Dorian. Merci pour votre professionnalisme et votre gentillesse, c'est toujours un plaisir de passer par le service litholamellage. Sur le même principe je tiens à remercier Céline, Lucie et Léa du service ICP. Léa, j'ai été particulièrement ravie de faire ta connaissance ! Je remercie également Romain Lafay du service EPMA, Bernard Fraisse du service DRX, Moulay Sougrati du service Mössbauer, Olivier Bruguier du service LA-ICP, Hannelore et Pascale de la microtomographie à Pau et Fred et Fabrice du service MEA. Fabrice, c'était toujours un plaisir de croiser ta route ! Merci également à Nicolas du service pétrophysique, d'avoir toujours trouvé le temps de m'aider avec mes problèmes d'échantillons (pour le synchrotron ET l'expérimental). Dans ce cadre je tiens également à remercier le service gestion et le service infrastructure qui permettent un bon fonctionnement de Géosciences Montpellier. Je pense en particulier à Stéphane Vincenti, toujours prêt à aider et nous rendre la vie plus agréable au laboratoire.

Un grand merci à Pierre Camps pour son initiation au magnétisme et son aide pour le traitement des mesures. Mais surtout, merci d'aussi bien animer le couloir du 3<sup>ème</sup> étage. Pour rester sur le thème de l'animation je tiens à remercier Alain Chauvet qui embellit toujours mes journées. Un grand merci également à Marc Ulrich, pour son accueil lors des mesures  $\mu$ -XRF, son aide tout au long de cette thèse, sa gentillesse et son humour ! (je t'enverrai un cadre de ta création animalière).

J'ai également bénéficié d'une ambiance de travail alliant haut niveau scientifique et bonne humeur. Pour cela, je remercie le laboratoire Géosciences Montpellier et particulièrement les habitants du 3<sup>ème</sup> étage. Merci également aux doctorants, passés et actuels. Au plaisir de faire un remake de Font-Romeu avec vous. Je tiens particulièrement à exprimer ma gratitude et mon amitié à Asma, Enora, Justine, Sarah, Romain le grand, Gaétan, Lény et Thierry. Je dérive hors du champ de la fac pour ajouter à ces remerciements Lauranne et Tiphaine. Merci pour tous ces beaux moments ! Asma, j'aurai tellement de raisons de te remercier, ta présence constante, nos fous rires, ton aide spontanée et j'en passe ... alors merci d'être toi ! Enora merci pour ta gentillesse et ta douceur ; vite éclipsée par une phrase bien choquante dont toi seule a le secret ! Ma voiture te remercie aussi. Merci à Gaétan pour toutes ses petites attentions permanentes et son aide si appréciée à la fin de la thèse. Merci également à ta famille pour leur accueil si chaleureux. Justine et Tiphaine, merci d'être toujours présentes malgré la distance. Montpellier n'est plus pareil sans vous ! Lauranne, cette belle rencontre imprévue, merci pour ta spontanéité, et cette joie de vivre communicative ! Sarah, petite dernière mais pas des moindres, merci d'avoir partagé ma fin de thèse et de m'avoir accompagnée dans mes soirées de boulot à la fac. Et surtout merci de partager cette passion du voyage. La Sicile n'était que le premier !

Un merci particulier à Christine, qui m'offre une possibilité d'avenir hors du commun en Polynésie française. Merci pour ta confiance et ton amitié. J'ai hâte de te rejoindre, toi et ton humour tranchant ! Merci également à Sandrine, pour tous ces bons moments passés ensemble.

Merci à ces rencontres : Guillaume, Dimitri, Alexis et Samuel. Je n'ai passé que de bons moments à vos côtés ! Et la prochaine fois ce n'est pas moi qui raconte l'histoire du dragon ! Un merci particulier à Guillaume pour son aide, et son humeur à toute épreuve sur le terrain.

Sortons désormais du cadre de la science. Je commencerai par remercier chaleureusement mon professeur de piano, Donovan, pour sa patience, sa pédagogie, son trieur à feuilles, sa gentillesse, et son amitié. Merci à toutes ces belles rencontres Elsa, Romain, David, Aude, Rodrigo et Tony. C'était un plaisir de vous rejoindre à la fin de journée pour la balade canine. Un point bonus pour notre cher astrophysicien Tony, pour nous avoir ouvert les portes du télescope de la fac. Merci d'avoir apporté tes conseils plus qu'avisés à mon manuscrit.

Merci à mes coloc : Thierry et François. Vous êtes exceptionnels et je regrette déjà nos apéros improvisés, nos séances de sport avec Sissy (on la déteste) et nos fous rires.

Thierry, merci pour ton aide tout au long de la thèse, ton soutien et ces situations désopilantes dont toi seul connaît le secret. Je ne citerai que cet épisode mémorable où tu es venu à la fac avec un vélo crevé, une selle trop basse et des freins bloqués. Quel souvenir ! Mais surtout merci pour ta gentillesse indécente. Bonus pour tes parents et leurs colis toujours bien garnis.

François, c'est déjà génial d'avoir un coloc caviste, mais ça l'est encore plus quand il ramène de délicieux repas du resto (spécial mention cookies) ! Merci pour ta bonne humeur communicative, ta gentillesse et tous ces moments où tu me fais rire (malgré toi souvent) !

Merci à mes amis, dont l'amitié se bonifie avec l'âge : Coco, Caro, Stephou, Thib et Dolla. Il me serait compliqué de résumer 6 à 11 ans d'amitié. Je m'en tiendrai donc à vous dire à quel point je tiens à vous. C'est avec plaisir que je poursuis ma vie à vos côtés.

Paul, 11 ans que l'on se connaît et déjà quelques années passées ensemble. Je ne pouvais pas rêver meilleur soutien que toi durant cette thèse. Un immense merci également à ta famille.

Je finirai par ma plus belle rencontre, ma famille. Merci de m'avoir toujours laissé le choix et pour tous ces beaux moments passés ensemble : nos voyages, nos soirées Trivial Pursuit (rétrovisseurs !) et karaoké. Vous êtes ma plus grande fierté.

PS : La direction décline toute responsabilité en cas d'omissions de personne dans ces remerciements.

« Heureux soient les fêlés,  
car ils laisseront passer la lumière. »

Michel Audiard

## Résumé (En)

Abiotic production of dihydrogen gas ( $H_2$ ) is commonly associated to serpentinization, the hydrothermal alteration of mantle peridotites. Serpentinization induces the oxidation of  $Fe^{2+}$  contained in primary mantle minerals, olivine and pyroxenes, into  $Fe^{3+}$  in secondary magnetite and serpentine. Iron oxidation is coupled to the reduction of water leading to the release of  $H_2$ . Ocean-continent transitions (OCTs) of non-volcanic passive margins expose km-scale sections of exhumed serpentinized mantle and are therefore of great interest to investigate the  $H_2$  production at global scale. Our study focuses on the Iberian paleo-margin (NW Pyrenees) where mantle relics outcrop.

This thesis combines field and experimental approaches. The first part presents the results of a multi-analytical study of the petrostructure (EBSD), mineralogy (XRD, Raman, bulk-rock and in-situ Fe *K*-edge XANES) and geochemistry (( $\mu$ )-XRF, EPMA, (LA)-ICPMS) of 32 samples collected from three peridotite massifs located in the N-W Pyrenees: Urdach, Turon, and Montaut. The second part presents the results obtained from a long-term hydrothermal experiment performed on natural samples from the Turon massif.

Each massif is mainly composed of spinel-lherzolites from sub-continental mantle lithosphere, of contrasted serpentinization degrees (serpentine 14-100 wt%). We show that the three peridotite massifs have contrasted magnetite content, independently of their degree of serpentinization and inversely proportional to the iron content of serpentine minerals. The formation of magnetite is attributed to temperatures of serpentinization  $>200^\circ C$ .

Selective enrichments in Fluid Mobile Elements, in particular Cs, Sb and Li, indicate interactions with fluids derived from neighboring sediments and continental crust for the Turon and Montaut peridotites. These results are consistent with the structural position of these massifs that remained below a unit of continental crust and pre-rift cover during the mid-Cretaceous extensional event. The Urdach massif, which is directly exposed to the seafloor, records the formation of ophicalcites and serpentinites. Our results show that ophicalcites contain magnetite while serpentinites are magnetite-free. These features are interpreted as representative of different fluid/rock reaction paths with Ca-Sr rich fluids for magnetite-bearing ophicalcites and Si-rich fluid with a crustal origin, for magnetite-free serpentinites. These contrasted conditions of serpentinization from one massif to the other stem from different structural context.

We show that, at equivalent degree of serpentinization, hydration of the sub-continental mantle produces as much  $H_2$  as the oceanic mantle, but displays a higher contribution of  $Fe^{3+}$ -serpentine for  $H_2$  production, while magnetite is less present due to lower temperatures of serpentinization and/or higher silica activity of fluid(s). Given our results and the large quantities of ultramafic rocks exposed at the OCT of passive margins, these environments likely represent a significant contribution to the global  $H_2$  cycle.

In order to understand the reasons for the variability of  $fH_2$  conditions as observed in natural systems, we studied the iron redistribution during a 393-day serpentinization experiment performed on a poorly serpentinized lherzolite from the Turon massif. We show that the reaction occurs in highly oxidizing conditions highlighted by the precipitation of iddingsite and hematite. Moreover, a Si-rich dissolution front is observed at the surface of the sample. Precipitation of Fe-serpentine is observed in the veins of the protolith. Linked to high  $fO_2$  conditions, we suggest a remobilization of Fe from primary-magnetite to serpentine. Results of XANES spectroscopy at the Fe *K*-edge show contrasted Fe oxidation states between surfaces exposed to the fluid (high water/rock ratio –W/R) displaying higher oxidation states and the serpentine contained in the rock (low W/R) displaying lower oxidation states. We postulate that the behavior of  $H_2$  (trapping or release) controls the local  $fO_2$  conditions.

# Résumé (Fr)

La production abiotique de dihydrogène ( $H_2$ ) est observée et mesurée dans les environnements où l'altération hydrothermale des roches ultrabasiques (serpentinisation) a lieu. Cette réaction est associée à l'oxydation du  $Fe^{2+}$  contenu dans l'olivine et les pyroxènes, en  $Fe^{3+}$  hébergé par la magnétite et/ou serpentine. L'oxydation du fer est couplée à la réduction de l'eau conduisant à la formation d' $H_2$ . Les marges passives non volcaniques exposent du manteau serpentinisé sur une échelle kilométrique et présentent donc un grand intérêt pour étudier la production d' $H_2$  à l'échelle mondiale. Notre étude est menée sur la paléo-marge Ibérique (NO Pyrénées), où des reliques de manteau affleurent.

Cette thèse combine approches analytique et expérimentale. La première partie comprend une étude pétrostructurale (EBSD), minéralogique (XRD, Raman, XANES au seuil K du fer en roche totale et in-situ) et géochimique (( $\mu$ )-XRF, EPMA, (LA)-ICPMS) de 32 échantillons issus de 3 massifs de péridotites du Nord-Ouest des Pyrénées : Urdach, Turon et Montaut. La deuxième partie présente les résultats d'une expérience hydrothermale longue réalisée sur des lherzolites du Turon.

Les massifs étudiés sont principalement composés de lherzolites à spinelles issues d'un même manteau sous-continental, présentant des degrés de serpentinisation contrastés (teneurs en serpentine 14-100 pds%). Les trois massifs ont des teneurs variées en magnétite, indépendantes de leur degré d'altération et inversement proportionnelles à la teneur en Fe des serpentines. La précipitation de magnétite est attribuée à des températures de serpentinisation  $>200$  °C.

Les enrichissements sélectifs des éléments mobiles dans les fluides, en particulier Cs, Sb et Li, indiquent des interactions pour Turon et Montaut, avec des fluides dérivés des sédiments et de la croûte continentale. Ces résultats sont cohérents avec la position structurale de ces massifs, restés sous une unité de croûte continentale et de sédiments pré-rift au cours de l'événement extensif. Le massif d'Urdach, exposé sur le fond océanique, enregistre la formation d'ophicalcites et de serpentinites. Nos résultats montrent que les ophicalcites contiennent de la magnétite tandis que les serpentinites en sont exemptes. Ces contrastes sont interprétés comme représentatifs de chemins de réaction fluides/roches variés ; avec des fluides riches en Ca-Sr pour les ophicalcites et des fluides riches en Si d'origines crustale pour les serpentinites. Ces conditions contrastées de serpentinisation résultent de contextes structuraux différents.

Nous montrons qu'à un même taux de serpentinisation, l'hydratation du manteau sous continental produit autant d' $H_2$  que le manteau océanique, mais affiche une contribution plus importante de la  $Fe^{3+}$ -serpentine. La faible teneur en magnétite induite par des températures de serpentinisation plus basses et/ou une activité en silice du fluide plus élevée explique ce résultat. Compte tenu de nos résultats et des quantités de roches ultrabasiques exposées aux marges passives, nous supposons que ces environnements ont une contribution significative dans le cycle global de l' $H_2$ .

Pour comprendre les raisons de la variabilité des conditions de  $fH_2$ , comme observée en conditions naturelles, nous étudions le comportement du Fe dans une expérience de serpentinisation de 393 jours réalisée sur une lherzolite peu serpentinisée du massif du Turon. Nous montrons que l'altération se produit dans des conditions hautement oxydantes comme en témoigne la précipitation d'iddingsite et d'hématite. De plus, un front de dissolution riche en Si se développe à la surface de l'échantillon. La nouvelle serpentine, située dans les veines du protolithe, est riche en Fe. En lien avec la  $fO_2$  élevée, nous suggérons que le Fe est remobilisé de la magnétite instable vers la serpentine. Les résultats de la spectroscopie XANES au seuil K du fer montrent une valence du fer contrastée entre les surfaces exposées au fluide affichant des états d'oxydation plus élevés et la serpentine contenue dans la roche affichant des états d'oxydation plus faibles. Nous suggérons que le comportement de l' $H_2$  (piégeage ou libération) contrôle les conditions locales de  $fO_2$ .

# SOMMAIRE

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : État de l'art</b> .....	<b>10</b>
<b>I.1. LA SERPENTINISATION DES ROCHES ULTRABASIQUES</b> .....	<b>11</b>
<b>I.1.1.a. Généralités</b> .....	<b>12</b>
<b>I.1.1.b. Stabilité des serpentines</b> .....	<b>13</b>
<b>I.1.1.c. Accès au fluide et maintien de la perméabilité</b> .....	<b>15</b>
<b>I.1.2. Serpentinisation océanique et continentale</b> .....	<b>16</b>
<b>I.1.3. Conséquences physico-chimique de la serpentinisation</b> .....	<b>17</b>
<b>I.1.4. Partitionnement du fer et production d'hydrogène</b> .....	<b>21</b>
<b>I.1.5. Apport des données expérimentales dans la compréhension du processus de serpentinisation</b> .....	<b>26</b>
<b>I.2. LES PYRENEES</b> .....	<b>34</b>
<b>Chapitre II : Matériels et méthodes</b> .....	<b>44</b>
<b>II.1. ECHANTILLONNAGE ET PREPARATION DES ECHANTILLONS</b> .....	<b>45</b>
<b>II.2. TECHNIQUES ANALYTIQUES</b> .....	<b>48</b>
<b>II.2.1. Diffraction des rayons X</b> .....	<b>48</b>
<b>II.2.2. Spectroscopie Raman</b> .....	<b>49</b>
<b>II.2.3. Electron BackScatter Diffraction (EBSD)</b> .....	<b>50</b>
<b>II.2.4. Microfluorescence X (<math>\mu</math>-XRF)</b> .....	<b>51</b>
<b>II.2.5. Analyses géochimiques</b> .....	<b>52</b>
<b>II.2.5.a. Analyses géochimiques bulk des éléments majeurs par fluorescence X</b> .....	<b>52</b>
<b>II.2.5.b. Analyses géochimiques in-situ des éléments majeurs: Microsonde électronique (EPMA)</b> .....	<b>52</b>
<b>II.2.5.c. Analyses géochimiques des éléments en traces en roche totale : Spectroscopie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)</b> .....	<b>54</b>
<b>II.2.5.d. Analyses géochimiques in-situ des éléments en traces : ICP-MS par ablation laser (LA-ICP-MS)</b> .....	<b>58</b>
<b>II.3. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X AU SEUIL K DU FER</b> .....	<b>60</b>
<b>II.3.1. Le rayonnement Synchrotron</b> .....	<b>60</b>
<b>II.3.2. Spectres XANES (X-Ray Absorption Near Edge-Structure)</b> .....	<b>61</b>
<b>II.4. APPROCHE EXPERIMENTALE</b> .....	<b>68</b>
<b>II.4.1. Expérience de serpentinisation en batch</b> .....	<b>68</b>
<b>II.4.2. Expérience de serpentinisation avec OMER-HP</b> .....	<b>71</b>
<b>Chapitre III : Étude minéralogique et géochimique de la serpentinisation en contexte de marge passive : étude des péridotites serpentinisées du Nord-Ouest des Pyrénées</b> .....	<b>74</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>75</b>
<b>III.1. EFFETS DE LA PEDOGENESE EN BORDURE NORD DU MASSIF DE MONTAUT</b> .....	<b>76</b>
<b>III.2. MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL STUDY OF SERPENTINIZED PERIDOTITES FROM THE NORTH-WESTERN PYRENEES: NEW INSIGHTS ON SERPENTINIZATION ALONG A MAGMA-POOR CONTINENTAL PASSIVE MARGIN</b> .....	<b>79</b>
<b>III.2.1. INTRODUCTION</b> .....	<b>81</b>
<b>III.2.2. GEOLOGICAL SETTING AND SAMPLING STRATEGY</b> .....	<b>82</b>
<b>III.2.2.a. Geology of the Pyrenees</b> .....	<b>82</b>
<b>III.2.2.b. The Chaînons Béarnais in the Western Pyrenees and sampling</b> .....	<b>85</b>
<b>III.2.3. ANALYTICAL METHODS</b> .....	<b>86</b>
<b>III.2.4. RESULTS</b> .....	<b>88</b>
<b>III.2.4.a. Petrology and mineralogy</b> .....	<b>88</b>
<b>III.2.4.b. Bulk-rock geochemistry</b> .....	<b>94</b>
<b>III.2.4.b.i. Major elements</b> .....	<b>94</b>
<b>III.2.4.b.ii. Trace elements</b> .....	<b>96</b>
<b>III.2.4.c. In situ geochemical analyzes of serpentine phases</b> .....	<b>98</b>
<b>III.2.4.d. Geothermobarometry</b> .....	<b>100</b>
<b>III.2.5. DISCUSSION</b> .....	<b>101</b>



III.2.5.a. Composition of the Western Pyrenees peridotites: sampling the transition from continental lithospheric mantle to a distal passive margin.....	101
III.2.5.b. Hydrothermal alteration in the Western-Pyrenees peridotites .....	103
III.2.5.c. Serpentinization and partitioning of iron.....	109
<b>III.2.6. CONCLUSIONS</b> .....	110
<b>III.3. RELATION ENTRE STRUCTURE ET SERPENTINISATION : APPORT DES DONNEES EBSD</b> .....	119
III.3.a. Massif du Turon.....	119
III.3.b. Massif de Montaut .....	125
III.3.c. Massif d'Urdach.....	129

## **Chapitre IV : Redox du fer et bilan en hydrogène associés à la serpentinitisation des lherzolites du Nord-Ouest des Pyrénées à partir d'une étude en spectroscopie XANES .....138**

INTRODUCTION.....	139
<b>IV.1. IRON REDOX AND HYDROGEN BUDGET ASSOCIATED TO SERPENTINIZATION OF THE NORTH-WESTERN PYRENEES LHERZOLITES: A FE K-EDGE (MICRO-) XANES STUDY</b> .....	140
<b>IV.1.1. Introduction</b> .....	142
<b>IV.1.2. Analytical methods</b> .....	143
<b>IV.1.3. Geological setting and sample description</b> .....	145
<b>IV.1.4. Results</b> .....	149
IV.1.4.a. Bulk iron behaviour and oxidation state .....	149
IV.1.4.b. Micro-imaging and in-situ analyses .....	151
IV.1.4.b.i. Phase mineral maps.....	151
IV.1.4.b.ii. Iron distribution.....	153
IV.1.4.b.iii. Distribution of iron redox state in serpentine minerals.....	156
<b>IV.1.5. Discussion</b> .....	158
IV.1.5.a. Bulk rock and in-situ iron behavior regarding the structural position in magma-poor rifted margins .....	158
IV.1.5.b. Iron mass balance and associated H <sub>2</sub> production.....	159
<b>IV.1.6. Conclusions</b> .....	160

## **CHAPITRE V : ÉTUDES EXPERIMENTALES DE SERPENTINISATION SUR ECHANTILLONS NATURELS .....170**

INTRODUCTION .....	171
<b>V.1. EXPERIENCES DE SERPENTINISATION A HAUTES PRESSIONS</b> .....	172
<b>V.1.1. EXPERIENCE 1 : TESTS PRELIMINAIRES</b> .....	172
<b>V.1.2. EXPERIENCE 2 ET 3 : SERPENTINISATION A HAUTES PRESSIONS</b> .....	174
<b>V.2. STUDY OF IRON REDOX STATE DURING AN EXPERIMENTAL SERPENTINIZATION OF LOW-POROSITY ULTRAMAFIC ROCK: INSIGHT ON THE FATE OF HYDROGEN</b> .....	177
<b>V.2.1. INTRODUCTION</b> .....	179
<b>V.2.2. MATERIALS AND METHODS</b> .....	180
<b>V.2.3. RESULTS</b> .....	181
V.2.3.a. Evidences and products of serpentinization .....	181
V.2.3.b. Iron distribution and valence in serpentine minerals.....	186
<b>V.2.4. DISCUSSION</b> .....	189
V.2.4.a. The dissolution front.....	189
V.2.4.b. The serpentine veins.....	190
V.2.4.c. Evidences of fH <sub>2</sub> gradients with iron valence.....	190
<b>V.2.5. Conclusions</b> .....	192

## **Chapitre VI : Conclusions et perspectives .....200**

VI.1. SYNTHÈSE DES PRINCIPAUX RESULTATS ANALYTIQUES .....	201
VI.2. RECONTEXTUALISATION ET PERSPECTIVES ANALYTIQUES .....	204
VI.3. SYNTHÈSE DES PRINCIPAUX RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	206

## **Bibliographie.....210**

## **Annexes.....226**

# Introduction



Notre surconsommation d'énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel) est à l'origine de l'émission dans l'atmosphère d'une grande quantité de gaz à effet de serre, perturbants l'équilibre climatique naturel. La raréfaction des ressources fossiles et leur impact sur le réchauffement climatique obligent à une transition énergétique vers un système décarboné. La loi française n°2015-992, relative à la transition énergétique de 2015 fixe donc l'objectif de réduire les émissions de gaz à effet de serre de 40% entre 1990 et 2030 et de réduire la consommation des énergies fossiles de 30% d'ici 2030 (Ministère de la transition écologique, 2017). Pour atteindre ces objectifs, la part des énergies décarbonées dans le mix énergétique mondial doit augmenter et remplacer celle des énergies fossiles. Dans ce contexte, le dihydrogène ( $H_2$ ), communément appelé hydrogène, pourrait jouer un rôle important. D'autant plus que ce dernier est très énergétique : lors de sa combustion 1kg d'hydrogène libère environ 3 fois plus d'énergie qu'1kg d'essence (CEA, 2013). Son utilisation comme source d'énergie est également non carbonée, lorsque sa production est issue de sources renouvelables.

Malgré tous les avantages de l'hydrogène, ce dernier ne peut être considéré comme une énergie verte puisque sa production reste issue à 96% des énergies fossiles (Fig. 1; CEA, 2013; IEA, 2019; Muradov, 2017).

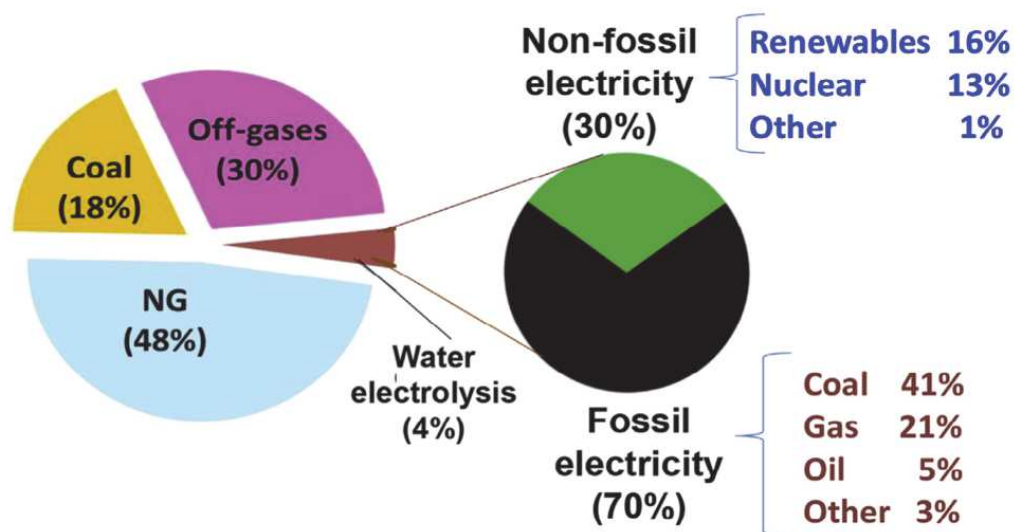


Figure 1: Part des modes de production de l'hydrogène. NG pour gaz naturel. Issu de (Muradov, 2017).

Cependant, dès les années 1990 la découverte de sites hydrothermaux situés sur la dorsale médio-Atlantique (e.g., Charlou et al., 1996; German et al., 1996), témoignent d'une production abiotique et naturelle d'hydrogène. La captation et l'utilisation de cet hydrogène naturel pourraient permettre d'augmenter la part des énergies décarbonées dans le mix énergétique. Il est donc nécessaire de comprendre les processus de production de cet hydrogène et déterminer les quantités produites. De nombreux travaux ont démontré que l'hydrogène naturel peut être issue de réactions d'oxydoréduction, communément observées lors de l'altération hydrothermale des péridotites.

Les péridotites sont des roches d'origine mantellique, qui affleurent sur le plancher océanique le long des dorsales océaniques, des zones de subduction ou encore des marges passives non volcaniques. Lorsque les péridotites sont au contact d'un fluide aqueux à des températures  $< 450^{\circ}\text{C}$ , elles sont altérées via la réaction de serpentinisation. Les minéraux primaires de la roche sont altérés en serpentine, minéral hydraté de formule générale  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Cette réaction est généralement associée à l'oxydation du  $\text{Fe}^{2+}$  (minéraux primaires) en  $\text{Fe}^{3+}$  (distribué dans les minéraux secondaires), couplée à la réduction de l'eau en  $\text{H}_2$ . De nombreux systèmes témoignent d'émanations d'hydrogène en lien avec la réaction de serpentinisation :

- Les dorsales, lieu de formation de la croûte océanique, où de nombreuses études font état d'émissions d' $\text{H}_2$  en lien avec une serpentinisation (pour les dorsales lentes et ultra-lentes), notamment sur les sites hydrothermaux de Lost City (e.g., Fruh-Green et al., 2003) et de Rainbow (e.g., Allen and Seyfried, 2003; Charlou et al., 2002; Douville et al., 2002; Kelley et al., 2001; Kelley et al., 2005).
- Les ophiolites, fragments de lithosphère océanique charriés sur le continent lors d'une obduction. La réaction de serpentinisation peut être héritée du contexte océanique et/ou issue du contexte continental. Actuellement deux ophiolites, Oman et The Zambales aux Philippines (e.g., Abrajano et al., 1988; Abrajano et al., 1990), présentent des preuves d'émission d'hydrogène, associées dans le cas de l'Oman à des sources hyper-alcalines (e.g., Barnes and O'neil, 1977; Miller et al., 2016).
- Les abords des cratons, zone stable de la lithosphère continentale, avec dans le cas du Canada des évidences de serpentinisation et d' $\text{H}_2$  en ceinture du craton (Sherwood Lollar et al., 2007).

Les péridotites exhumées en contexte de marges passives, montrent également des évidences de serpentinisation (Agrinier et al., 1996; Alt and Shanks, 1998; Beard and Hopkinson, 2000; Kodolányi et al., 2012; Pérez-Gussinyé and Reston, 2001; Reston and Pérez-Gussinyé, 2007; Roumejon et al., 2015). Cependant le potentiel de production en hydrogène dans les marges passives n'a été signalé que récemment (Coltat et al., 2019) et doit donc être mieux documenté.

Les marges passives marquent la transition entre le domaine continental et océanique. Elles résultent d'une extension conduisant à la rupture continentale, ou rifting, et la mise en place dans les derniers stades d'une croûte océanique. Deux principaux types de marges passives ont été définis :

- 1) Les marges passives volcaniques, caractérisées par d'importantes accumulations volcaniques (e.g., exemple de la marge en Atlantique Nord; White et al., 1987).
- 2) Les marges passives non-volcaniques, caractérisées par un important amincissement de la croûte continentale. Sutra et al. (2013) définissent une structuration commune aux marges hyper-étendues (Fig. 2) avec : i) le domaine proximal (proximal domain) constitué d'une croûte continentale peu amincie. ii) le domaine océanique (oceanic domain) situé à l'autre extrémité de la marge et constitué de croûte océanique et iii) le domaine distal (distal domain), situé entre le domaine proximal et océanique. Ce domaine est subdivisé en trois

zones : la zone d'étranglement (necking-zone) où la croûte continentale s'amincie brutalement, le domaine hyper-étendue (hyperextended domain) où la croûte continentale passe de 10 à 0 km d'épaisseur et le domaine d'exhumation qui n'est présent que lorsque le manteau sous continental est exhumé (e.g., Manatschal and Müntener, 2009). Le manteau est exhumé au niveau de détachements, recouverts notamment par les sédiments post-rifts (e.g., Lagabriele et al., 2010; Manatschal and Müntener, 2009). Les zones d'exhumation de manteau peuvent s'étendre sur des largeurs de quelques kilomètres à plusieurs centaines de kilomètres (e.g., Minshull, 2009).

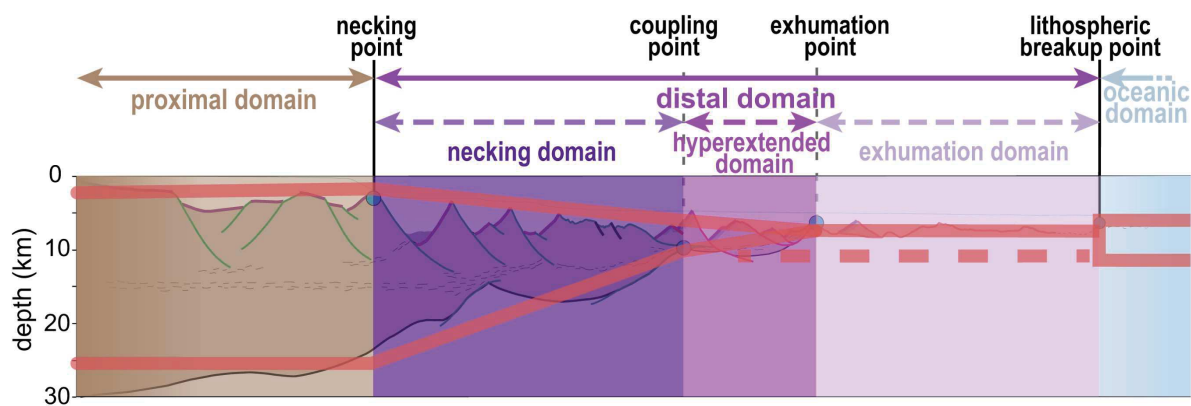


Figure 2: Représentation schématique de la structuration d'une marge passive non-volcanique. La ligne rouge représente la morphologie primaire et la ligne pointillée représente le Moho sismique. Issu de (Chenin et al., 2017).

Les études réalisées au niveau des marges actuelles conjuguées Ibérie/Terre Neuve et des paléo-marges alpine et pyrénéenne mettent en évidence d'importantes circulations de fluides (e.g., Agrinier et al., 1996; Coltat et al., 2019; Kodolányi et al., 2012; Lagabriele et al., 2019; Manatschal et al., 2006; Manatschal et al., 2000; Pinto et al., 2015; Schwarzenbach et al., 2013). Les circulations de fluides se concentrent au niveau des zones faillées de la croûte supérieure, des grandes failles de détachement et des zones de mylonitization (déformation ductile). Cependant, il existe également des évidences de serpentinisation avant la rupture continentale (e.g., Manatschal et al., 2006; Manatschal et al., 2000; Manatschal and Müntener, 2009). L'écoulement fluide serait alors assuré par la convection thermique en lien avec l'exhumation mantellique (Manatschal and Nievergelt, 1997). Le manteau montre des évidences de serpentinisation pouvant atteindre 5-7 km de profondeur (e.g., données sismiques; Whitmarsh et al., 1993) et témoignent de l'importance de l'étude des marges passives dans la production d' $H_2$  abiotique.

Comme nous venons de le voir de nombreuses données existent déjà sur les marges passives. Cependant l'étude du manteau en contexte de marge passive reste un défi en raison de sa localisation (profondeurs abyssales) et des potentiels épais dépôts sédimentaires sus-jacents. Une solution consiste à étudier les marges fossiles aujourd'hui inversées dans des ceintures orogéniques et accessibles en surface. Par exemple, la paléo-marge Ibérique, désormais exposée dans la zone Nord-Pyrénéenne, présente une quarantaine de massifs de

péridotites à l’affleurement. Ces massifs présentent des degrés de serpentinisation variables, avec 18 massifs faiblement serpentinisés, 6 intermédiaires et 12 fortement serpentinisés (Fabriès et al., 1991); laissant envisager des interactions fluides-roches variables selon les massifs. Ainsi de nombreuses questions concernant la serpentinisation, et la production d’hydrogène associée, pourraient être apportées par l’étude de la marge passive fossile des Pyrénées et de ses différents massifs :

- **Quelles sont les conditions physico-chimiques (température, pression) de serpentinisation dans la zone Nord-Pyrénéenne ?**

- **Quelle est l’origine des fluides mis en jeu dans les réactions de serpentinisation ? Comment interagissent-ils avec les différentes lithologies sus-jacentes (sédiments, croûte et manteau continental) ?**

- **Quel est l’impact de la déformation ductile (mylonitisation) sur la cinétique de la réaction de serpentinisation ?**

- **Peut-on utiliser le fer comme marqueur des interactions eau/roche en contexte de marge passive ?**

- **Peut-on évaluer les quantités d’H<sub>2</sub> produit par kg de roche au niveau de la transition continent-océan d’une marge passive ? Si oui, est-elle comparable aux estimations faites en contexte océanique ?**

- **Qu’advient-il de l’hydrogène abiotique produit (transport, piégeage) ?**

Pour répondre à ces différentes questions, les travaux de cette thèse s’articulent autour de deux approches complémentaires :

1) Une étude pétro-structurale, minéralogique et géochimique des processus de serpentinisation de trois massifs de péridotites à différents stades d’altération. Cette étude permet l’identification des différents épisodes de serpentinisation. Elle permet de comprendre les phases affectées, les chemins réactionnels et les conditions de pression et température ainsi que la source des fluides infiltrés. Cette étude est couplée à une étude de la spéciation du fer dans les massifs afin d’estimer l’état d’oxydation du fer dans ces roches et ainsi, par extrapolation, la quantité d’hydrogène produite par kg de roche au niveau de la transition océan-continent d’une marge passive.

2) La réalisation d’expériences hydrothermales longues (jusqu’à un an) sur des échantillons naturels (carottes et poudres), prélevés dans les Pyrénées occidentales, afin de mieux comprendre les raisons de la variabilité de la fugacité en hydrogène  $f_{H_2}$ . Une seconde série d’expériences est réalisée en in-situ avec un micro-réacteur à fenêtre

diamant de type O-MER, pour suivre par spectroscopie Raman l'évolution de la composition des phases solides et fluides lors d'expériences hydrothermales (P jusqu'à 100 MPa, T jusqu'à 300°C).

Le manuscrit s'articule en cinq chapitres. Le premier chapitre comprend un aperçu des connaissances actuelles des réactions de serpentinisation des roches ultramafiques, et des paramètres qui les contrôlent. Le seconde chapitre présente une revue de la stratégie d'échantillonnage, des méthodes analytiques employées ainsi qu'une description détaillée de la stratégie expérimentale mise en place. Les chapitres trois et quatre et cinq correspondent aux résultats et discussions obtenus, sur échantillons naturels (chapitre trois et quatre), et sur les produits expérimentaux (chapitre cinq). Les études présentées s'articulent autour de trois articles (accepté pour le premier, et en cours de finalisation pour les deux suivants). Le dernier chapitre présente la conclusion générale de cette étude ainsi que les perspectives envisagées.

- Abrajano, T.A., Sturchio, N.C., Bohlke, J.K., Lyon, G.L., Poreda, R.J., Stevens, C.M., 1988. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? *Chemical Geology* 71, 211-222.
- Abrajano, T.A., Sturchio, N.C., Kennedy, B.M., Lyon, G.L., Muehlenbachs, K., Bohlke, J.K., 1990. Geochemistry of reduced gas related to serpentinization of the Zambales ophiolite, Philippines. *Applied Geochemistry* 5, 625-630.
- Agrinier, P., Cornen, G., Beslier, M.O., 1996. Mineralogical and oxygen isotopic features of serpentinites recovered from the ocean/continent transition in the Iberia Abyssal Plain. In *Proceedings-Ocean Drilling Program Scientific Results NATIONAL SCIENCE FOUNDATION*, 541-552.
- Allen, D.E., Seyfried, W.E., 2003. Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400°C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1531-1542.
- Alt, J.C., Shanks, W.C., 1998. Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: Serpentinization processes and microbial sulfate reduction. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 103, 9917-9929.
- Barnes, I., O'neil, J.R., 1977. Present day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 144-145.
- Beard, J.S., Hopkinson, L., 2000. A fossil, serpentinization-related hydrothermal vent, Ocean Drilling Program Leg 173, Site 1068 (Iberia Abyssal Plain): Some aspects of mineral and fluid chemistry. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 105, 16527-16539.
- CEA, 2013. L'hydrogène, un vecteur d'énergie
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Holm, N., 2002. Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology* 191, 345-359.
- Charlou, J.L., Fouquet, Y., Donval, J.P., Auzende, J.M., Jean-Baptiste, P., Stievenard, M., Michel, S., 1996. Mineral and gas chemistry of hydrothermal fluids on an ultrafast spreading ridge: East Pacific Rise, 17° to 19°S (Naudur cruise, 1993) phase separation processes controlled by volcanic and tectonic activity. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 101, 15899-15919.
- Chenin, P., Manatschal, G., Picazo, S., Müntener, O., Karner, G., Johnson, C., Ulrich, M., 2017. Influence of the architecture of magma-poor hyperextended rifted margins on orogens produced by the closure of narrow versus wide oceans. *Geosphere* 13, 559-576.
- Coltat, R., Boulvais, P., Branquet, Y., Collot, J., Epin, M.E., Manatschal, G., 2019. Syntectonic carbonation during synmagmatic mantle exhumation at an ocean-continent transition. *Geology* 47, 183-186.
- Douville, E., Charlou, J.L., Oelkers, E.H., Bienvenu, P., Jove Colon, C.F., Donval, J.P., Fouquet, Y., Prieur, D., Appriou, P., 2002. The Rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology* 184, 37-48.
- Fabriès, J., Lorand, J.P., Bodinier, J.L., Dupuy, C., 1991. Evolution of the upper mantle beneath the Pyrenees: evidence from orogenic spinel lherzolite massifs. *Journal of Petrology*, 55-76.
- Fruh-Green, G.L., Kelley, D.S., Bernasconi, S.M., Karson, J.A., Ludwig, K.A., Butterfield, D.A., Boschi, C., Proskurowski, G., 2003. 30,000 years of hydrothermal activity at the lost city vent field. *Science* 301, 495-498.
- German, C.R., Klinkhammer, G.P., Rudnicki, M.D., 1996. The Rainbow Hydrothermal Plume, 36°15'N, MAR. *Geophysical Research Letters* 23, 2979-2982.
- IEA, 2019. The future of hydrogen



- 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., Rivizzigno, P., Party, A.T.S., 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., Früh-Green, G.L., Yoerger, D.R., Shank, T.M., Butterfield, D.A., Hayes, J.M., Schrenk, M.O., Olson, E.J., Proskurowski, G., Jakuba, M., Bradley, A., Larson, B., Ludwig, K., Glickson, D., Buckman, K., Bradley, A.S., J., B.W., Roe, K., Elend, M.J., Delacour, A., Bernasconi, S.M., Lilley, M.D., Baross, J.A., Summons, R.E., Sylva, S.P., 2005. A serpentine-hosted ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field. *Science* 307, 1428-1434.
- Kodolányi, J., Pettke, T., Spandler, C., Kamber, B.S., Gméling, K., 2012. Geochemistry of ocean floor and fore-arc serpentinites: constraints on the ultramafic input to subduction zones. *Journal of Petrology* 53, 235-270.
- Lagabrielle, Y., Asti, R., Fourcade, S., Corre, B., Poujol, M., Uzel, J., Labaume, P., Clerc, C., Lafay, R., Picazo, S., Maury, R., 2019. Mantle exhumation at magma-poor passive continental margins. Part I. 3D architecture and metasomatic evolution of a fossil exhumed mantle domain (Urdach lherzolite, north-western Pyrenees, France). *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 190.
- Lagabrielle, Y., Labaume, P., de Saint Blanquat, M., 2010. Mantle exhumation, crustal denudation, and gravity tectonics during Cretaceous rifting in the Pyrenean realm (SW Europe): Insights from the geological setting of the lherzolite bodies. *Tectonics* 29, n/a-n/a.
- Manatschal, G., Engström, A., Desmurs, L., Schaltegger, U., Cosca, M., Müntener, O., Bernoulli, D., 2006. What is the tectono-metamorphic evolution of continental break-up: The example of the Tasna Ocean–Continent Transition. *Journal of Structural Geology* 28, 1849-1869.
- Manatschal, G., Marquer, D., Fruh-Green, G.L., 2000. Channelized fluid flow and mass transfer along a rift-related detachment fault (Eastern Alps, southeast Switzerland). *Geological Society of America Bulletin* 112, 21-33.
- Manatschal, G., Müntener, O., 2009. A type sequence across an ancient magma-poor ocean–continent transition: the example of the western Alpine Tethys ophiolites. *Tectonophysics* 473, 4-19.
- Manatschal, G., Nievergelt, P., 1997. A continent-ocean transition recorded in the Err and Platta nappes (Eastern Switzerland). *Eclogae Geologicae Helvetiae* 90, 3-28.
- Miller, H.M., Matter, J.M., Kelemen, P., Ellison, E.T., Conrad, M.E., Fierer, N., Ruchala, T., Tominaga, M., Templeton, A.S., 2016. Modern water/rock reactions in Oman hyperalkaline peridotite aquifers and implications for microbial habitability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 179, 217-241.
- Minshull, T.A., 2009. Geophysical characterisation of the ocean–continent transition at magma-poor rifted margins. *Comptes Rendus Geoscience* 341, 382-393.
- Muradov, N., 2017. Low to near-zero CO<sub>2</sub> production of hydrogen from fossil fuels: Status and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 14058-14088.
- Pérez-Gussinyé, M., Reston, T.J., 2001. Rheological evolution during extension at nonvolcanic rifted margins: Onset of serpentinization and development of detachments leading to continental breakup. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 106, 3961-3975.
- Pinto, V.H.G., Manatschal, G., Karpoff, A.M., Viana, A., 2015. Tracing mantle-reacted fluids in magma-poor rifted margins: The example of Alpine Tethyan rifted margins. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 16, 3271-3308.

- Reston, T.J., Pérez-Gussinyé, M., 2007. Lithospheric extension from rifting to continental breakup at magma-poor margins: rheology, serpentinisation and symmetry. *International Journal of Earth Sciences* 96, 1033-1046.
- Roumejon, S., Cannat, M., Agrinier, P., Godard, M., Andreani, M., 2015. Serpentinization and Fluid Pathways in Tectonically Exhumed Peridotites from the Southwest Indian Ridge (62-65 E). *Journal of Petrology* 56, 703-734.
- Schwarzenbach, E.M., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Alt, J.C., Plas, A., 2013. Serpentinization and carbon sequestration: A study of two ancient peridotite-hosted hydrothermal systems. *Chemical Geology* 351, 115-133.
- Sherwood Lollar, B., Voglesonger, K., Lin, L.H., Lacrampe-Couloume, G., Telling, J., Abrajano, T.A., Onstott, T.C., Pratt, L.M., 2007. Hydrogeologic controls on episodic H<sub>2</sub> release from precambrian fractured rocks--energy for deep subsurface life on earth and mars. *Astrobiology* 7, 971-986.
- White, R.S., Spence, G.D.F., S.R. McKenzie, D.P., Westbrook, G.K.B., A.N., 1987. Magmatism at rifted continental margins. *Nature* 330, 439-444.
- Whitmarsh, R.B.P., L.M. Miles, P.R. , M., R., Sibuet, J.C., 1993. Thin crust at the western Iberia ocean-continent transition and ophiolites. *Tectonics* 12, 1230-1239.



# Chapitre I : État de l'art

## I.1. La serpentinisation des roches ultrabasiques

La Terre est structurée en trois principales enveloppes concentriques chimiquement distinctes : le noyau, le manteau et la croûte, l'enveloppe la plus externe. Le manteau terrestre, qui représente environ 65% de la masse de la Terre, dont la partie supérieure se compose de roches ultrabasiques. Il s'agit de roches riches en minéraux ferromagnésiens, principalement l'olivine ( $(Mg,Fe)_2SiO_4$ ), l'orthopyroxène ( $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$ ) et le clinopyroxène  $Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$ . Les roches ultramafiques sont majoritairement constituées de péridotites (composées principalement d'olivine), auxquelles s'ajoutent ponctuellement des pyroxénites (composées principalement de pyroxènes ; Fig. I-1). La proportion des minéraux dits primaires (olivine et pyroxènes) permet de classer les péridotites en trois catégories fréquemment observées : lherzolite, harzburgite et dunite (Fig. I-1).

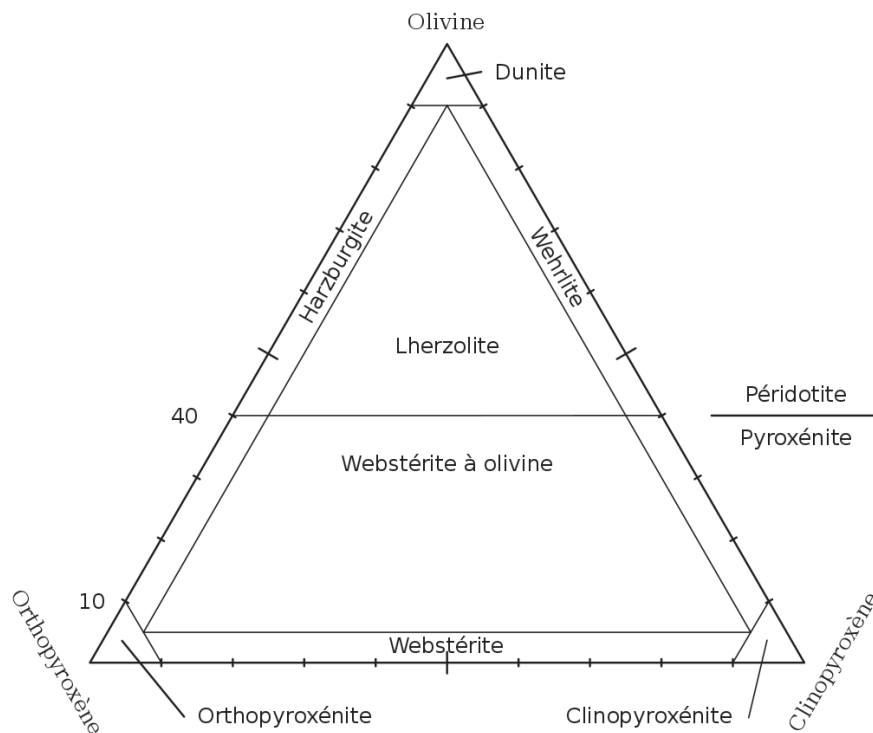


Figure I-1: Diagramme ternaire de classification des roches ultrabasiques selon leur contenu en minéraux primaires.

Aux minéraux majoritaires qui composent les péridotites, s'ajoutent des minéraux mineurs alumineux : le feldspath plagioclase, le spinelle et/ou le grenat. L'abondance de ces minéraux permet d'estimer les conditions de pression et température de formation de la roche. En effet, selon un profil de profondeur, on retrouve successivement dans la paragenèse :

- Les péridotites à plagioclases, observable de 0 à 30-40 km.
- Les péridotites à spinelles, observables de 30-40 jusqu'à 60-70 km.
- Les péridotites à grenats observables au-delà de 60-70 km.

Ces roches se retrouvent au niveau du plancher océanique, des zones orogéniques, des ophiolites et sous forme de xénolites (enclave dans les laves) remontées lors des éruptions volcaniques. Lors de leur exhumation et de leur mise en contact avec l'atmosphère ou un fluide aqueux, les minéraux constitutifs des roches ultrabasiques se retrouvent dans des conditions thermodynamiquement instables (<450°C et <500 MPa). Les minéraux s'altèrent alors selon les réactions de serpentinisation (e.g., Klein and Garrido, 2011; O'Hanley, 1996; Palandri and Reed, 2004).

### 1.1.1.a. Généralités

La serpentinisation correspond à l'altération des minéraux constitutifs de la roche en serpentine, minéral hydroxylé de formule générale  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ . La serpentinisation complète d'une péridotite, conduit à la formation d'une serpentinite, constituée jusqu'à 13wt% d'équivalent  $H_2O$ . L'altération de l'olivine (ici Fo90) est communément décrite selon la réaction (R1):



Olivine + eau = serpentine + brucite + magnétite + hydrogène.

conduit le plus souvent à la formation de serpentine en texture maillée (Fig. I-2), et de brucite  $Mg(OH)_2$ , un hydroxyde de magnésium observé en système naturel (e.g., Bach et al., 2004) et en laboratoire (e.g., Lamadrid et al., 2017; Malvoisin and Brunet, 2014; Malvoisin et al., 2012b; Wegner and Ernst, 1983). La texture maillée résulte d'une fracturation hiérarchique de l'olivine, dont les reliques sont parfois observées au cœur du maillage.

L'hydratation des orthopyroxènes s'effectue préférentiellement au-dessus de 300°C, température à laquelle l'olivine est métastable, selon la réaction (R2):



Orthopyroxène + eau = serpentine + magnétite + silice + hydrogène

conduit à la formation d'une serpentine avec une texture dite en bastite (Fig. I-2). La bastite peut conserver les anciens clivages des minéraux de pyroxènes par remplacement statique. La serpentinisation des orthopyroxènes s'accompagne également d'une libération en solution de la silice présente en excès.

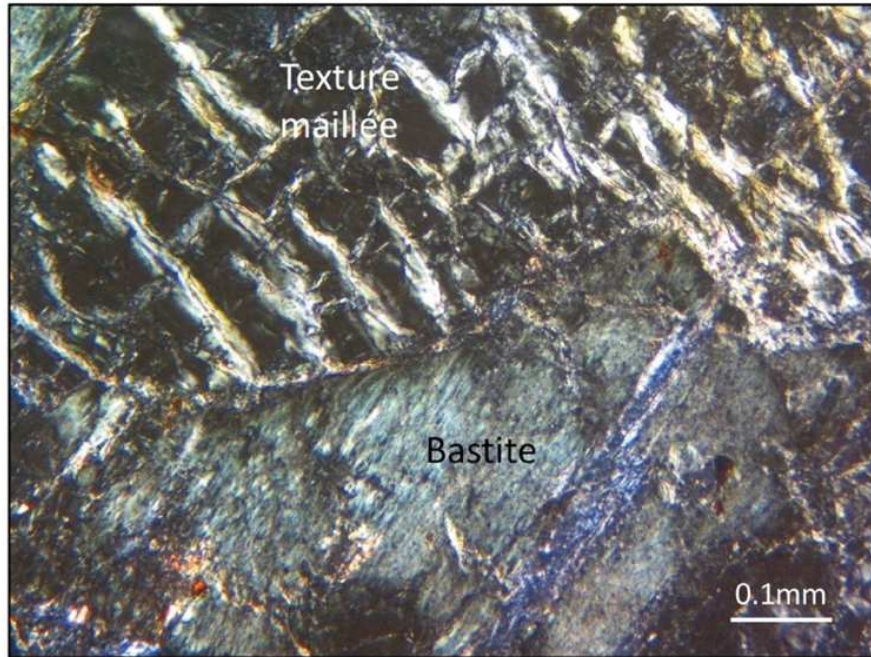


Figure I-2: Observation microscopique en lumière polarisée et analysée d'une texture maillée et en bastite dans les serpentinites issues du massif d'Urdach.

#### *1.1.1.b. Stabilité des serpentines*

La serpentine est un silicate appartenant au sous-groupe des phyllosilicates. Elle présente donc une structure construite par empilement de couches tétraédriques et octaédriques de type TO ou 1:1. Cependant, la composition de la serpentine entraîne un déséquilibre entre la couche octaédrique, supposée purement magnésienne et la couche tétraédrique, supposée purement silicatée. La stabilité de la structure est assurée par différents procédés d'ajustement intracristallins, correspondant aux différents polymorphes de serpentine. Les principaux polymorphes de serpentine sont le chrysotile, la lizardite et l'antigorite. Les études, expérimentales et thermodynamiques, de ces polymorphes révèlent des champs de stabilité distincts (Fig. 1.3; Caruso and Chernosky, 1979; Chernosky, 1973; Chernosky et al., 1988; Evans, 2004; Evans et al., 1976; Johannes, 1968; O'Hanley and Wicks, 1995).

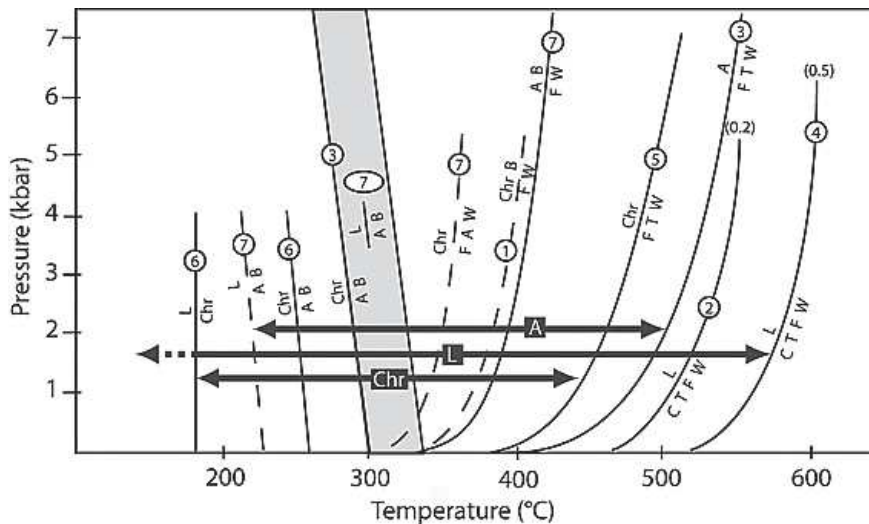


Figure I-3: Champs de stabilité des différentes espèces de serpentes et courbes de réactions déterminées à partir des données des études expérimentales, théoriques et de terrain de Johannes, 1968, Chernosky, 1973, Evans et al., 1976, Caruso and Chernosky, 1979, Chernosky et al., 1988, Hanley and Wicks, 1995, et Evans, 2004. A= antigorite ; Chr= chrysotile; L= lizardite; B= brucite; C= chlorite; F=forsterite; T= talc; W= eau (d'après Andreani et al., 2007).

Le chrysotile, de forme tubulaire cylindrique, est métastable (Evans, 2004). Son domaine de stabilité apparaît peu dépendant des conditions de pression et de température, avec une limite supérieure de stabilité aux environs de 400°C (Fig. I-3). Les études des serpentes en domaine océanique témoignent d'une formation du chrysotile généralement plus tardive que la lizardite, avec un rapport eau/roche plus élevé (Normand et al., 2002).

L'altération de l'olivine, et la formation d'une texture maillée, s'effectuent avec l'apparition de la lizardite comme première espèce (Normand et al., 2002). La lizardite, présente une structure plane assurée par une légère rotation des tétraédres. Son domaine de stabilité se limite aux basses pressions et températures (e.g., Mellini and Zanazzi, 1987) avec une occurrence dans les terrains non métamorphisés. Caruso and Chernosky (1979), et plus récemment Andreani et al. (2007), ont montré que l'augmentation de la concentration en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de la lizardite entraîne une extension de son champ de stabilité à des températures entre 400-600°C et des pressions jusqu'à 600 MPa. La composition initiale de la roche, et la composition du fluide sont donc des paramètres importants dans la stabilité de la lizardite.

L'antigorite, polymorphe stable aux conditions de hautes pressions et températures, assure sa stabilité par la courbure des feuillets et le positionnement de la couche octaédrique à l'extérieur de la maille cristalline. La transition lizardite/chrysotile – antigorite est peu dépendante de la pression et se situe entre 250 et 500°C (Fig. 1.3; Evans, 2004; Schwartz et al., 2013; Ulmer and Trommsdorff, 1995).

La température, la pression, ainsi que la chimie du protolithe sont les paramètres les plus étudiés pour déterminer les domaines de stabilité des polymorphes de serpentine. Cependant, d'autres paramètres tels que l'augmentation du rapport eau/roche joueraient un rôle dans l'apparition du chrysotile, plus souvent observé dans des veines ou dans des textures de recristallisation. De plus, l'espace disponible, s'il est faible, favoriserait la formation de la lizardite, de structure plane, le long des clivages de pyroxènes (Stamoudi, 2002).

#### *1.1.1.c. Accès au fluide et maintien de la perméabilité*

Dans le cas des marges passives non volcaniques, l'étirement extrême de la croûte continentale entraîne une remontée de la croûte profonde. Cette remontée s'accompagne d'une réduction de la pression et de la température. Le couplage des deux déplace les roches, initialement dans le champ de déformation ductile, vers le champ de déformation fragile. Lorsque cela se produit, des failles peuvent recouper la croûte, permettant aux fluides aqueux d'accéder au manteau lithosphérique (e.g., Pérez-Gussinyé and Reston, 2001; Pérez-Gussinyé et al., 2001; Rüpke et al., 2013).

La fracturation des péridotites constitue également le principal chemin d'accès au fluide. En effet, la serpentinisation de l'olivine comprend 4 étapes majeures selon le processus de dissolution-précipitation : (1) le transport du fluide jusqu'à l'olivine, (2) la dissolution de l'olivine, (3) le transport d'éléments dans le fluide et (4) la précipitation de serpentine. Les expériences montrent que les étapes de transports sont les plus lentes et contrôlent donc la cinétique de réaction (Malvoisin et al., 2012a; Martin and Fyfe, 1970; Seyfried et al., 2007; Wegner and Ernst, 1983). Or, d'après l'étude de Malvoisin et Brunet (2014), le phénomène de diffusion aux joints de grains est plus lent que la dissolution de l'olivine à des températures <350°C, indiquant que la fracturation constitue le principal chemin d'accès au fluide.

La précipitation de minéraux secondaires au niveau des fractures devrait entraîner une diminution de la perméabilité (Farough et al., 2016; Godard et al., 2013; Hövelmann et al., 2012; Macdonald and Fyfe, 1985). Cependant, l'étude des systèmes hydrothermaux démontre que le processus de serpentinisation s'étend depuis des milliers d'années et s'observe également jusqu'à plusieurs kilomètres de la ride océanique. La serpentinisation et donc la perméabilité de la roche sont maintenues dans le temps (e.g., Andreani et al., 2007; Boschi et al., 2013; Fruh-Green et al., 2003; Kelemen and Matter, 2008; Kelemen et al., 2011; Mével, 2003). Le développement de fissures et fractures assure le maintien de la perméabilité en permettant l'écoulement des fluides (Kelemen and Hirth, 2012; Kelemen et al., 2011; Macdonald and Fyfe, 1985; Plümper et al., 2012). Trois principaux processus peuvent engendrer des fractures : (1) une rétractation thermique, associée à une tectonique d'exhumation rapide et une baisse de la température (e.g., Boudier et al., 2010) et/ou (2) une contrainte tectonique (e.g., Andreani et al., 2007; Boschi et al., 2006; Kelley et al., 2001; Rouméjon and Cannat, 2014) et/ou (3) le processus de « reaction driven cracking » (e.g., Iyer et al., 2008; Kelemen et al., 2011; Plümper et al., 2012). Ce dernier processus équivaut au développement d'une surpression locale lors de l'augmentation de volume liée à la formation de serpentine de faible densité. Cette surpression est suffisante pour générer des fissures (e.g., Kelemen and Hirth, 2012; Macdonald and Fyfe, 1985; O'Hanley, 1992). A terme, ces fissures peuvent réduire le temps de serpentinisation d'un



ordre de grandeur jusqu'à des valeurs comprises entre 10 et 1000 ans (Malvoisin et al., 2017). Les fractures sont principalement orientées à 90° des surfaces de réaction (e.g., Røyne et al., 2008), comme observées dans les textures en maillage (e.g., Iyer et al., 2008; Plümper et al., 2012).

Ainsi plusieurs conditions sont nécessaires pour que la réaction de serpentinisation ait lieu : (1) la présence de roches ultrabasiques et (2) l'accès (et le maintien de l'accès) d'un fluide aux roches et (3) des conditions de pression et de température propices. Ces conditions sont réunies dans de nombreux contextes géologiques. La diversité des environnements propices à la serpentinisation est exposée dans la partie suivante.

### I.1.2. Serpentinisation océanique et continentale

Les processus de serpentinisation sont observés dans de nombreux environnements géodynamiques, qu'ils soient océaniques au niveau des dorsales ou des zones de subduction (Cannat et al., 2010; Deschamps et al., 2013; Mével, 2003); ou continentaux, au niveau de complexes ophiolitiques (e.g., Barnes and O'Neil, 1969; Neal and Stanger, 1985) ou de marges passives continentales peu ou non-volcaniques (e.g., Minshull, 2009).

Au niveau des dorsales lentes, le manteau exhumé par l'activité tectonique interagit avec des fluides hydrothermaux, portés à de hautes températures grâce à la chaleur dégagée par une source de chaleur magmatique (chambre magmatique). Le manteau est alors serpentinisé et les péridotites océaniques présentent de forts degrés de serpentinisation (entre 80 et 100% ; Mével, 2003). Ces dernières présentent un réseau dense de veines traduisant un processus d'hydratation en plusieurs étapes (Andreani et al., 2007). Le fluide, dont la température est élevée remonte adiabatiquement à la surface et forme des cheminées (ou fumeurs ; Fig. I-4) constitutives des champs hydrothermaux. Ces fluides, en entrant en contact avec l'eau de mer, subissent un choc thermique entraînant la précipitation de micro-particules observées sous forme d'un panache. Ce panache, suivant la température et la composition des fluides, peut prendre des couleurs allant du sombre (fumeurs noirs) au plus claires (fumeurs blancs).

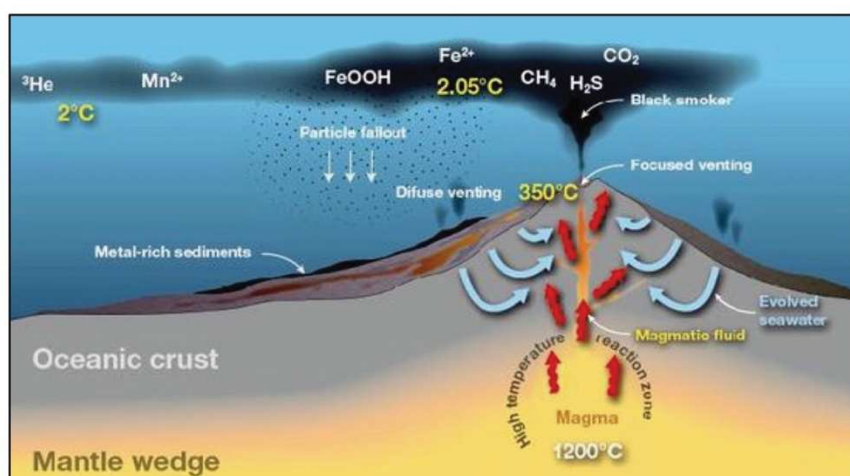


Figure I-4: Schéma de fonctionnement d'un système hydrothermal océanique (source: [www.gns.cri.nz](http://www.gns.cri.nz)).

La serpentinisation est une réaction exothermique (e.g., Fyfe, 1974; Macdonald and Fyfe, 1985), qui peut élever la température de 50°C lors de la serpentinisation complète de l'olivine (pour un rapport eau/roche de 1 ;(Allen and Seyfried, 2004). Certains auteurs suggèrent que la chaleur nécessaire au fonctionnement d'un système hydrothermal peut être obtenue par la chaleur dégagée lors de la serpentinisation de l'olivine (e.g., Mével, 2003). Cependant, selon les estimations de Lowell and Rona (2002), même en considérant un fort taux de serpentinisation (100 kg/s), un système hydrothermal ne pourra atteindre une température de 300°C qu'avec l'apport d'une source de chaleur externe.

Les ophiolites constituent une portion de lithosphère océanique charriée sur un continent par obduction. Au cours de leur mise en place, les péridotites peuvent interagir avec de multiples fluides dans des contextes très variés: (1) en contexte océanique au niveau des champs hydrothermaux où elles interagissent avec des fluides dérivés de l'eau de mer ; (2) en contexte océanique lors de la phase d'obduction où elles interagissent avec des fluides dérivés de l'eau de mer et des sédiments du plancher océanique ; (3) en contexte continental après obduction, où elles interagissent avec des fluides météoriques (Barnes et al., 1978; Cipolli et al., 2004; Kelemen et al., 2011; Neal and Stanger, 1985). Les ophiolites sont parfois associées à des fluides riches en CO<sub>2</sub>, entraînant la précipitation de carbonates et formant des travertins associées à des sources alcalines comme tel qu'observé dans l'ophiolite d'Oman (e.g., Kelemen et al., 2011; Miller et al., 2016; Noël et al., 2018). Les ophiolites peuvent donc présenter des altérations très variées liées à une mise en place complexe. De nombreuses ophiolites témoignent d'une d'altération passée mais également actuelle : e.g., l'ophiolite d'Oman, l'ophiolite de Nouvelle-Calédonie (Muñoz et al., 2019), l'ophiolite de « Gruppo di Voltri » en Italie et l'ophiolite de « The Bay of Islands » au Canada (e.g., Barnes et al., 1978; Kelemen et al., 2011; Quesnel et al., 2019; Schwarzenbach et al., 2015; Schwarzenbach et al., 2013).

La serpentinisation des roches ultrabasiques et la formation de minéraux secondaires (serpentine, magnétite, brucite) dont les propriétés diffèrent fortement des minéraux primaires (olivine et pyroxènes) influent notamment sur les propriétés physiques du milieu. Ces conséquences sont exposées dans la section suivante.

### **I.1.3. Conséquences physico-chimique de la serpentinisation**

Une péridotite non-altérée présente une densité d'environ 3.3 g/cm<sup>3</sup> tandis qu'une serpentine présente une densité d'environ 2.5 g/cm<sup>3</sup> (Fig. 1.5; Deer et al., 1962; Mével, 2003). La réaction de serpentinisation s'accompagne donc d'une perte de densité de la roche. En corrélation avec cette perte de densité, une diminution de la vitesse de propagation des ondes sismiques est observée (Mével, 2003; Miller and Christensen, 1997). On passe ainsi d'une vitesse de propagation des ondes P de 8 km/s dans une péridotite fraîche à 5.5 km/s dans une serpentine (Fig. I-5). La serpentine est également moins résistante à la déformation que l'olivine ou les pyroxènes. La résistance de la roche est divisée par deux dès l'apparition de serpentine (Escartin et al., 2001), créant ainsi des hétérogénéités de compétences. Ces dernières influent sur le comportement des failles et sur les processus tectoniques à l'échelle mondiale (e.g., Escartin et al., 1997). De plus, en contexte de marge passive, cette perte de densité associée à la perte de



chaleur peut expliquer le soulèvement tardif du rift, entraînant de fortes conséquences sur l'évolution structurale et thermique de la marge (Rüpke et al., 2013).

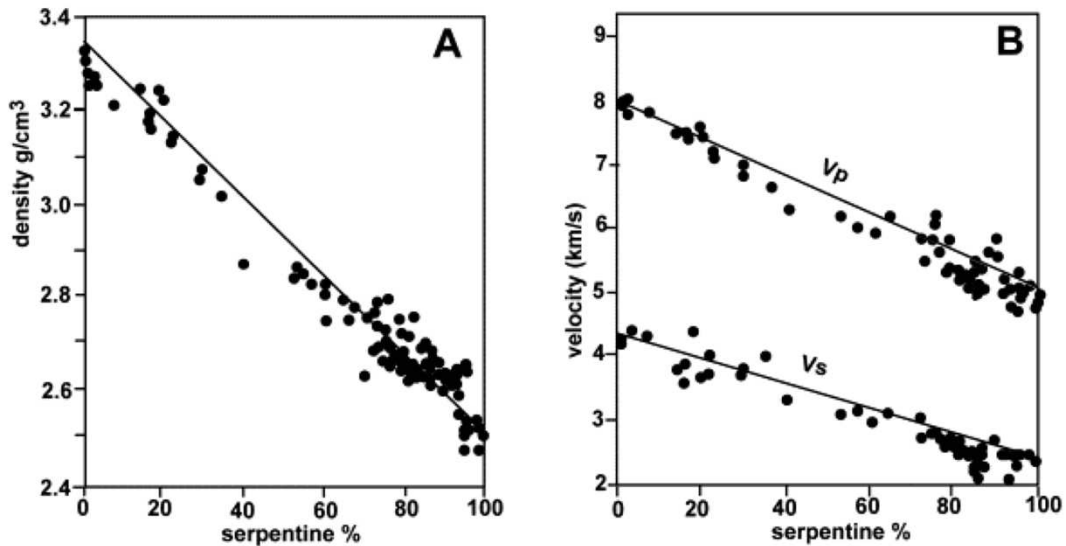


Figure I-5: Corrélation entre le % de serpentine et a) la densité de la roche ( $\text{g/cm}^3$ ), et b) la vitesse des ondes sismiques P ( $V_p$ ) et S ( $V_s$ ); issu de Mével (2003).

La densité d'un corps étant la relation de la masse volumique de ce dernier par rapport à une masse volumique de référence, la perte de densité de la roche devrait s'accompagner soit : (1) d'une perte d'éléments de la roche vers le fluide, si la réaction se fait à volume constant ou (2) d'une augmentation de volume si la réaction est isochimique (e.g., Mével, 2003). L'observation de fractures, en association avec les serpentinites semble indiquer une augmentation de volume lors du processus de serpentinitisation (Andreani et al., 2004; Andreani et al., 2007; O'Hanley, 1992). De plus, excepté l'ajout d'eau, la perte de calcium et l'oxydation du fer, peu d'éléments sont mobilisés ou modifiés lors de la serpentinitisation (e.g., Andreani et al., 2007; Coleman, 1971; Evans, 2008; Mével, 2003). En considérant la serpentinitisation comme un processus isochimique, la perte de densité de la roche nécessite donc une augmentation de volume, estimée à 40% pour une serpentinitisation totale (e.g., Coleman, 1971). La quantification de cette augmentation de volume est importante pour déterminer les implications tectoniques de la serpentinitisation dans les grands contextes géodynamiques. Deux études récentes ont quantifié l'augmentation de volume associée au processus de serpentinitisation (Klein and Le Roux, 2020; Malvoisin et al., 2020). Pour cela, les auteurs étudient: (1) la variation de la distance entre les centres de gravité des spinelles, peu affectés par la serpentinitisation (Fig. 1.6a; Klein and Le Roux, 2020), et (2) la courbure des lamelles de symplectite (clinopyroxène et/ou magnétite) contenues dans les olivines (Fig. 1.6b; Malvoisin et al., 2020). Klein and Le Roux (2020) réalisent une série de 11 expériences à  $300^\circ\text{C}$  et  $35\text{MPa}$  sur des carottes d'échantillons naturels (dunite, harzburgite et pyroxénite) durant 18 mois. Ils

couplent une étude de microtomographie, pour estimer la variation de distance entre les centres de gravité des spinelles avant/après réaction (Fig. I-6a), à de la thermogravimétrie, pour estimer le degré de serpentinisation et la proportion de minéraux secondaires formés. Malvoisin et al. (2020) estiment notamment le changement de volume dans une dunite d'Oman serpentinisée à 100°C. Les olivines primaires contenant des lamelles des textures de symplectite de clinopyroxène/magnétite ne réagissent pas lors de la serpentinisation, mais sont en revanche fracturées et déplacées (Fig. I-6b). Ils utilisent ces marqueurs et leur déplacement pour estimer l'augmentation de volume.

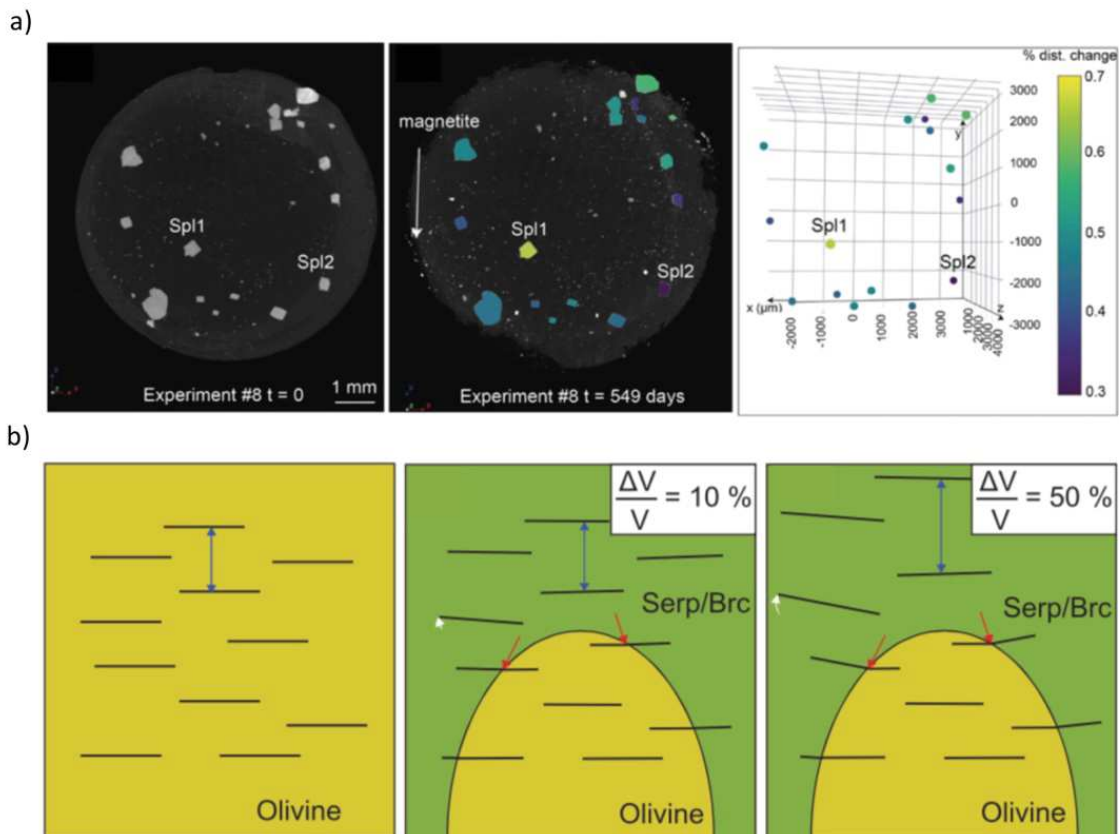


Figure I-6: Méthode utilisée pour déterminer l'augmentation de volume lors du processus de serpentinisation dans les études de a) Klein et LeRoux (2020) avec l'observation en microtomographie à rayons X d'un échantillon non altéré ( $t=0$ ) et d'un échantillon serpentinisé ( $t=549$  jours) avec la position des spinelles associés et b) Malvoisin et al. (2020) avec la position initiale des lamelles dans l'olivine non altérée (en jaune), et leur déplacement relatif avec la formation de serpentine/brucite (en vert) en lien avec l'augmentation de volume. Issues de Klein et LeRoux (2020) et Malvoisin et al. (2020).

Dans l'étude de Klein and Le Roux (2020) l'augmentation de volume en conditions statiques est estimée à 44% ( $\pm 8\%$ ) après 10-18 mois de serpentinisation, et est associée à transfert de masse entre la roche et le fluide. Ils concluent que l'augmentation de volume est à l'origine d'une fracturation de la roche. Cette nouvelle porosité connectée assure l'accès du fluide jusqu'au minéraux primaires.

Dans l'étude de Malvoisin et al. (2020), l'augmentation de volume est estimée entre 59% à 74% et est associée à un faible transfert de masse, à l'exception des éléments associés au fluide (Na, Ca, Sr, Rb, and Ba). La migration du fluide est assurée par une veine à partir de laquelle se développe une texture maillée, indiquant qu'un réseau de veines permet le transport du fluide. Ce réseau peut être induit par la réaction ou encore être d'origine thermique. En revanche, l'augmentation du volume est largement supérieure à celle estimée pour un système fermé. Malvoisin et al. (2020), supposent qu'une porosité à l'échelle nanométrique –déjà mise en évidence par Tutolo et al. (2016) – pourrait engendrer une telle variation de volume.

La serpentinisation affecte également d'autres paramètres de la lithosphère. Ainsi, la production de magnétite (minéral ferromagnétique) en lien avec la serpentinisation, affecte fortement les propriétés magnétiques de la roche (e.g., Oufi and Cannat, 2002). Les serpentinites présentent des susceptibilités magnétiques élevées avec un comportement ferromagnétique tandis que les péridotites non-serpentinisées présentent de faibles susceptibilités magnétiques associées à un comportement paramagnétiques. Lors de la serpentinization, les péridotites acquièrent également une magnétisation rémanente issue de la cristallisation de magnétite secondaire (Mével, 2003; Oufi and Cannat, 2002). Les péridotites serpentinisées sont régulièrement exposées sur les fonds océaniques, et la connaissance de leurs propriétés magnétiques pourrait permettre de mieux contraindre les anomalies magnétiques marines (e.g., Oufi and Cannat, 2002).

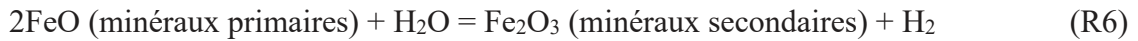
La serpentinisation est également associée à la mise en place de conditions réductrices, à l'origine de la formation de métaux natifs (e.g., Klein and Bach, 2009; Klein et al., 2015b; McCollom and Seewald, 2001) et la formation de ressources stratégiques telles que le manganèse, le cuivre et le nickel. En effet, les fluides des champs hydrothermaux sont généralement très chauds et enrichis en métaux et sulfures. Leur interaction avec l'eau de mer entraîne une sursaturation des fluides par diminution de la température, conduisant à la précipitation des métaux.

Le contact entre ces fluides hydrothermaux et l'eau supposée acide de l'océan primitif serait également à l'origine de la formation d'acides aminés et nucléiques, selon le schéma réactif de Miller (1953). Ces acides seraient issus de la réaction de l' $H_2$  avec le  $CO_2$  qui composait majoritairement l'océan primitif. Par la suite Russel (2006), explique que ces acides pourraient s'assembler pour former « des membranes semi-perméables », qui se retrouvent entre un flux basique (fluide hydrothermal) et acide (eau de mer), à l'origine d'un flux de protons. Ce flux est comparable à ce que l'on observe aujourd'hui dans les cellules biologiques, faisant des champs hydrothermaux un bon candidat pour l'origine de la vie sur Terre.

Ainsi l'hydrogène, en plus d'être une énergie d'avenir, représenterait également l'un des chaînons clés du développement de la vie sur Terre. Tous ces éléments expliquent le gain d'intérêt pour la production d'hydrogène associée à la réaction de serpentinisation. Les processus menant à la production d' $H_2$  ainsi que les paramètres qui contrôlent sa production sont notamment étudiés en laboratoire lors d'études expérimentales.

### I.1.4. Partitionnement du fer et production d'hydrogène

La réaction de serpentinisation s'accompagne généralement de l'oxydation du  $\text{Fe}^{2+}$  des minéraux primaires en  $\text{Fe}^{3+}$ , distribué dans les minéraux secondaires. Cette oxydation est couplée à la réduction de l'eau en hydrogène. Le processus peut s'écrire sous la forme de (R6):



où FeO représente l'espèce portant le fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  celle portant le fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ). D'après les réactions (R1) et (R2), le  $\text{Fe}^{2+}$  n'est pas totalement oxydé, et est partiellement incorporé aux minéraux secondaires. La magnétite, qui intègre 2/3 de son fer sous forme ferrique, est généralement mise en évidence par des techniques magnétiques telles que la susceptibilité magnétique. Cependant, la relation entre susceptibilité magnétique et degré de serpentinisation n'est pas linéaire (Fig. I-7) ; jusqu'à 60-70% de serpentinisation, les minéraux secondaires préférentiellement formés sont la serpentine et la brucite. Au-delà de 70%, la susceptibilité magnétique augmente fortement en lien avec la déstabilisation de la serpentine et de la brucite et la production associée de magnétite (minéral ferromagnétique), de serpentine et de brucite pauvres en fer (2-3% FeO pour la serpentine; Bach et al., 2006; Marcaillou et al., 2011; Oufi and Cannat, 2002).

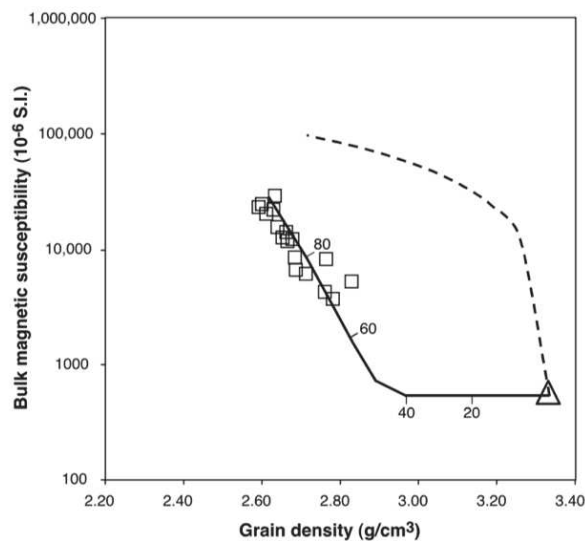


Figure I-7: Relation entre la susceptibilité magnétique et la densité ( $\text{g/cm}^3$ ) de roches serpentinisées entre 70 et 100%. Le triangle représente une péridotite non altérée, la ligne en pointillés est calculée pour l'altération d'une olivine selon la réaction 15 de Toft et al. 1990, et la ligne noire représente l'altération d'une olivine en deux étapes (d'après Bach et al. (2006)).

La magnétite fut longtemps considérée comme le seul minéral secondaire porteur de  $\text{Fe}^{3+}$  mais récemment, de nombreuses études, d'abord en laboratoire (Marcaillou et al., 2011; Seyfried et al., 2007) puis dans les systèmes naturels (e.g., Andreani et al., 2013b; Ellison et al., 2020; Evans et al., 2009; Klein et al., 2013a; Klein et al., 2009; Mayhew and Ellison, 2020;

O'Hanley and Dyar, 1993) démontrent que la serpentine peut également accepter du  $\text{Fe}^{3+}$  dans sa structure cristalline. Dans leur expérience, Seyfried et al. (2007) mesurent de l'hydrogène dissous dans un système constitué exclusivement de  $\text{Fe}^{3+}$ -serpentine, démontrant ainsi que l'oxydation du fer dans la serpentine conduit également à la formation d'hydrogène. A la suite de cette expérience, Marcaillou et al. (2011) analysent pour la première fois le contenu en fer ferrique dans une péridotite en fonction de son degré d'altération, à des conditions expérimentales de 300°C et 30 MPa (durée d'expérimentation de : 0, 7, 18, 34, 70 jours). Ils observent : 1) de fortes variations du contenu en  $\text{Fe}^{3+}$  dans la serpentine, en fonction de la durée d'altération, 2) que l'hydrogène est produit au cours de 3 principales étapes :

- Dans une première phase, la formation de l'hydrogène est contrôlée par la formation de magnétite
- Dans une seconde phase, la serpentine incorpore  $\text{Fe}^{3+}$  et contribue (à hauteur de 50%) à la production d'hydrogène
- Dans une dernière phase, le taux de magnétite augmente et contribue à la production d'hydrogène.

Ils démontrent également que la production d'hydrogène est corrélée au rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{FeTotal}$  de la roche totale (Fig. I-8).

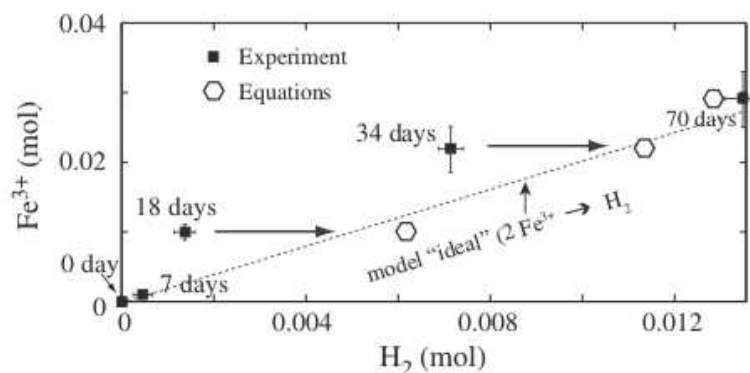


Figure I-8: Lien entre le contenu en  $\text{Fe}^{3+}$  de la roche (en moles) et la production en moles d'hydrogène. La ligne en pointillés représente le modèle idéal issue de la réaction d'oxydation du fer et de réduction de l'eau (d'après Marcaillou et al. 2011).

Le  $\text{Fe}^{3+}$  incorporé dans la serpentine et/ou dans la magnétite contribuent donc à la production d'hydrogène (Fig. 1.9; Andreani et al., 2013b; Marcaillou et al., 2011; Seyfried et al., 2007), tandis que la formation de brucite, espèce contenant des quantités mineures de fer, essentiellement sous forme ferreuse, en limite la production. La répartition variable du  $\text{Fe}^{3+}$  dans les minéraux secondaires dépend de nombreux paramètres tels que la température, la composition initiale de la roche et du fluide, le rapport eau/roche, et le pH (Klein et al., 2009; Martin and Fyfe, 1970; Seyfried et al., 2007).

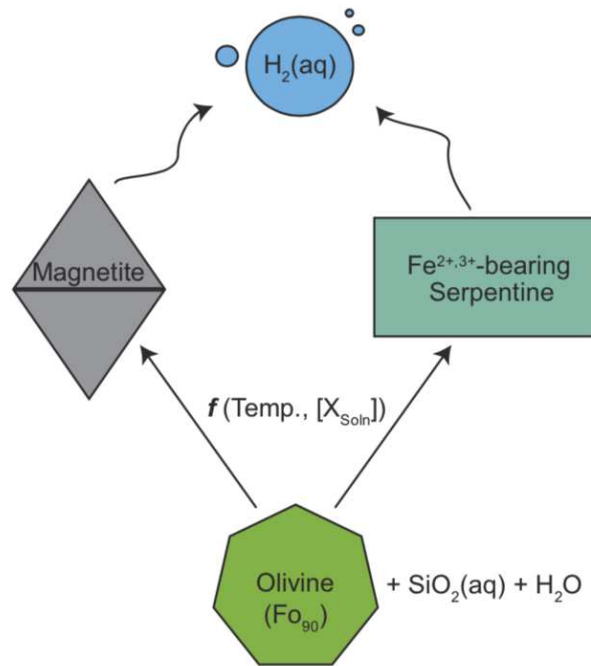


Figure I-9: Illustration de la distribution du fer dans la magnétite ou la serpentine, associée à la production d'hydrogène au cours de la serpentinisation d'une olivine. Issu de Syverson et al. 2019.

#### Effet de la température

A basse température (<200°C), l'altération de l'olivine forme de la brucite et de la serpentine riche en fer, mais peu de magnétite (e.g., Bach et al., 2006; Beard et al., 2009; Evans et al., 2009; Frost and Beard, 2007; Klein et al., 2013a; Klein et al., 2009; Malvoisin, 2015; Mayhew et al., 2013; Miller et al., 2017; Seyfried et al., 2007). A plus haute température, l'altération de l'olivine produit de la brucite et de la serpentine, pauvres en fer, mais également de la magnétite (Berndt et al., 1996; Janecky and Seyfried Jr, 1986; Klein et al., 2013b). Les espèces secondaires formées ainsi que la distribution du fer dans ces phases sont donc fortement dépendantes de la température de serpentinisation.

#### Effet de la composition du protolithe

Dans leur étude, Allen et Seyfried (2003) font réagir successivement en présence d'eau de mer à 400°C et 50 MPa : (1) de l'olivine, (2) de l'orthopyroxène (enstatite), (3) une webstérite (assemblage constitué de 60 % d'enstatite et 40 % clinopyroxène), et (4) un assemblage de composition lherzolitique. Ils montrent que l'altération de l'olivine est moins rapide que celle du pyroxène et observent que la production d'hydrogène semble plus efficace lorsqu'il y a du pyroxène dans le protolithe.



### Effet de la composition du fluide et du pH

Dans leur étude expérimentale, Syverson et al. (2017) s'intéressent au rôle de l'activité en silice du fluide sur le partitionnement du fer et la génération d'hydrogène. Pour cela, ils font réagir une olivine de San Carlos (matériel de référence) avec un fluide NaCl-SiO<sub>2</sub>(aq) à 300° C et 50 MPa durant 90 jours. Leurs données indiquent qu'à faible pH et forte activité en silice, la stabilité de la magnétite et de la Fe<sup>3+</sup>-serpentine est limitée. En revanche, à plus faible activité en silice et plus fort pH, ces minéraux se forment plus facilement, par déstabilisation de la Fe<sup>2+</sup>-serpentine. Ainsi, dans le cas d'une forte activité en silice et d'un faible pH, la formation de H<sub>2</sub> est limitée par la non-oxydation du Fe<sup>2+</sup>, incorporé dans la serpentine. Ces résultats sont en accords avec l'étude plus récente de McCollom et al. (2020). Ils réalisent des expériences de serpentinisation de l'olivine à 200 et 230°C et comparent les produits de réaction et le partitionnement du fer à faible et fort pH. Les pH fortement alcalins conduisent à une altération de l'olivine plus rapide et une génération d'H<sub>2</sub> plus importante pour les mêmes temps de réaction. Ils ont également altéré de l'olivine et de l'orthopyroxène sous des conditions fortement alcalines. Ils observent que l'augmentation du pH et la diminution de l'activité en silice du fluide favorisent la production en hydrogène (Fig. I-10).

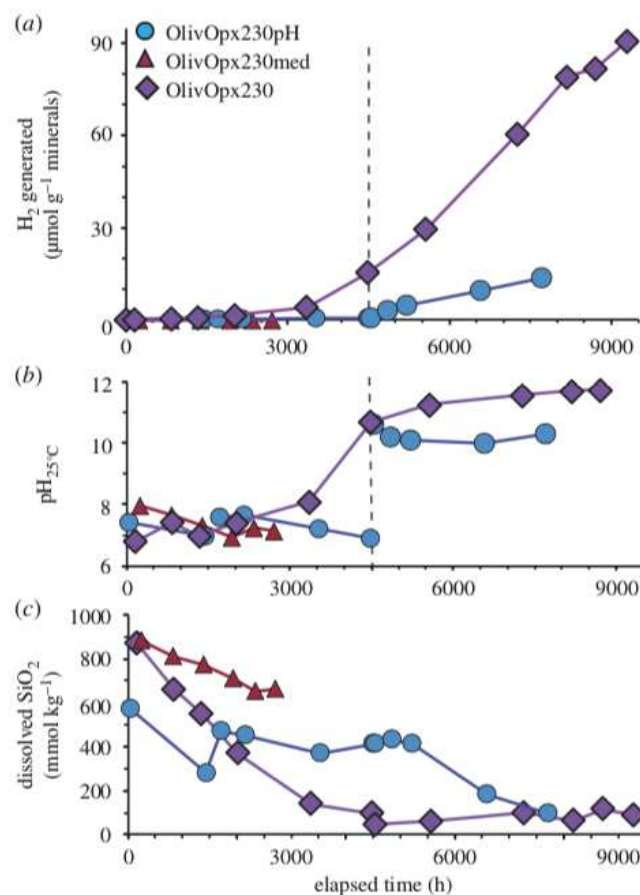


Figure I-10: Compositions du fluide lors de la serpentinisation d'un mélange olivine-orthopyroxène à 230°C (cercles), comparés aux résultats issus de McCollom et al. (2014). La droite verticale représente le moment d'injection de la solution alcaline. a) Quantité d'hydrogène produite (micro moles par gramme de minéral), b) pH in situ et c) concentration en SiO<sub>2</sub> dissout dans le fluide. Issu de McCollom et al. (2019).

Ces résultats confirment les calculs thermodynamiques de Frost & Beard, (2007). En effet, en cas de forte activité en silice (issue de la serpentinisation d'orthopyroxène adjacent ou d'une source externe), l'olivine s'hydrate directement en serpentine selon la droite 8 sur la Figure I-11, et limite la formation de brucite et de magnétite.

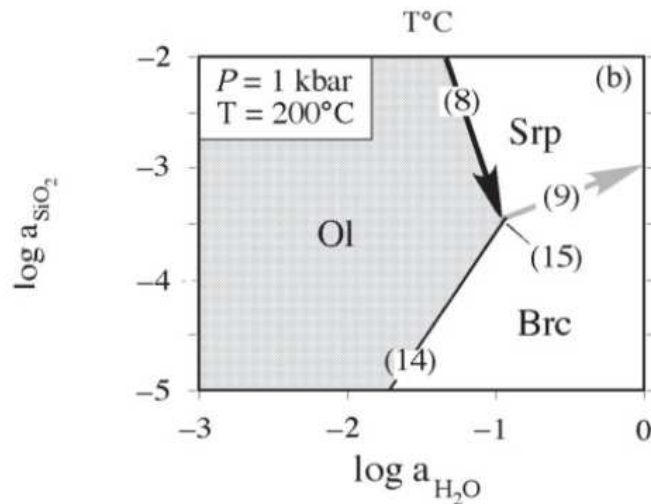


Figure I-11: Graphe de l'activité en silice en fonction de l'activité de l'eau lors de la serpentinisation, montrant que les fortes activités en silice limitent la production en brucite. Ol= olivine, Srp=serpentine et Brc= brucite. Issu de Frost et al. (2007).

Les modèles thermodynamiques permettent de compléter l'apport des données expérimentales et d'estimer les effets de certains paramètres sur la réaction de serpentinisation. Les effets de la température et du rapport eau/roche sur la production d'hydrogène ont été étudiés par McCollom and Bach (2009). Pour cela, ils simulent la serpentinisation d'une harzburgite pour des températures allant de 50 à 400°C et des rapports eau/roche allant de 0.2 à 10. Ils observent ainsi que la stabilité de l'olivine à haute température (>350°C) limite la réaction de serpentinisation, et la production d'hydrogène. En revanche, à plus basses températures (<200°C), la production d'hydrogène est limitée par une cinétique faible et l'incorporation de  $\text{Fe}^{2+}$  dans la brucite. Les compositions minéralogiques calculées à l'équilibre sont confirmées par les simulations effectuées par Klein et al. (2009). Ils estiment également que le pic de cinétique de production de l'hydrogène se localise autour de 320-330°C, dans le cas de l'altération d'une harzburgite. Plus tard, Klein et al. (2013b) étudient les équilibres minéralogiques, la composition des phases et la chimie des fluides lors de la serpentinisation, entre 25°C et 400°C à 50MPa, de 21 roches ultramafiques et de 10 olivines de composition variables. Ils constatent que la stabilité de la magnétite lors de la serpentinisation de l'olivine est comprise entre 240°C et 340°C. Dans ce champ de stabilité la production en hydrogène est pratiquement doublée (Fig. I-12). Ils remarquent que la serpentinisation des péridotites conduit à la formation de serpentine avec un rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  élevé et de brucite riche en fer à des températures <320°C et de magnétite à des températures >200°C. En revanche, la serpentinisation de pyroxénite ne produit pas de magnétite mais de la serpentine riche en fer avec des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  faibles, et du talc pauvre en fer.



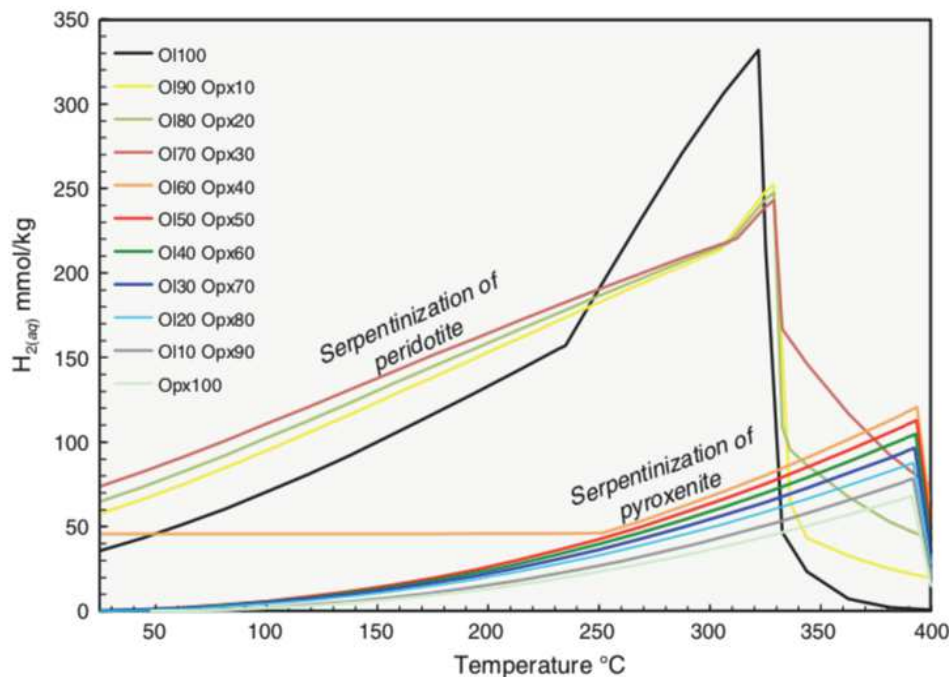


Figure I-12: Modèles de production en hydrogène (mmol/kg de roche) en fonction de la température lors de la serpentinisation à 50MPa et avec un rapport eau/roche de 1 pour des assemblages de roches variés, dont les compositions sont données en poids pourcent. Issu de Klein et al. (2013b).

A des températures  $<350^{\circ}\text{C}$ , les fluides qui interagissent avec la péridotite ont des activités en silice plus faibles et des pH plus élevés comparés aux fluides interagissant avec la pyroxénite. Ils contiennent également plus d'hydrogène et sont donc plus réduits, comparés aux fluides interagissant avec la pyroxénite (Fig. I-12).

Comme vu précédemment, les minéraux secondaires formés, leur contenu en fer et le taux d'oxydation du fer dépendent des conditions de réaction. Ainsi la détermination de la distribution du fer et du taux d'oxydation permet d'estimer les conditions de serpentinisation de la roche ainsi que la quantité d'hydrogène produite. Ces résultats sont principalement issus d'étude expérimentales et démontrent l'importance de l'utilisation de ces techniques dans la compréhension globale du processus naturel.

### I.1.5. Apport des données expérimentales dans la compréhension du processus de serpentinisation

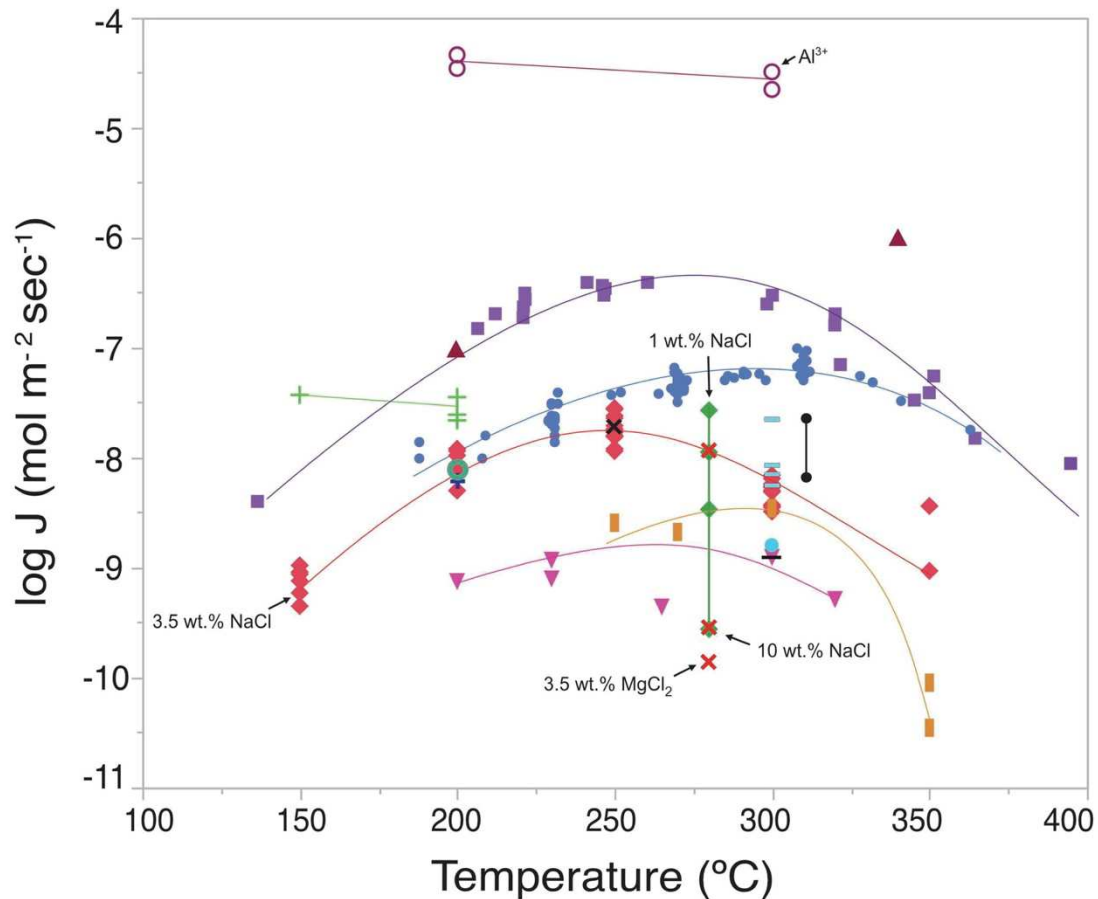
Les études expérimentales sont principalement menées pour contraindre la cinétique de réaction et les paramètres qui la contrôle. Elles sont majoritairement réalisées en système fermé, avec des protolithes simplifiés (poudres). L'une des premières études expérimentales, menée par Martin and Fyfe (1970), met en évidence les effets de la température, de la taille de grains, de la composition du protolithe ainsi que du rapport eau/roche sur la réaction de serpentinisation. Dans cette étude, les réactions de serpentinisation sont réalisées sur des grains

de forstérite et/ou enstatite (taille de grain : 50-175  $\mu\text{m}$ ) contenus dans des capsules en or, à des températures variant entre 200°C et 400°C et des pressions de 200 et 300 MPa, durant 21 jours. Ils déterminent que la cinétique de réaction de serpentinitisation de l'olivine est plus rapide à des températures inférieures à 300°C, tandis que celle du pyroxène est plus rapide au-dessus de 300°C. Ils démontrent également que le pic de cinétique de serpentinitisation de l'olivine se situe entre 250°C et 300°C. Ils observent que l'augmentation de la taille de grains diminue la cinétique de réaction (à 250°C), en diminuant la surface de réaction. Enfin, ils observent que le taux de conversion de l'olivine et du pyroxène augmente avec le ratio eau/roche. Depuis de nombreuses études ont permis de confirmer et déterminer les paramètres qui contrôlent la réaction de serpentinitisation avec notamment la température, la composition du protolithe, le ratio eau/roche, la taille de grains, la composition du fluide et le pH.

### La température

Faisant suite à l'expérience de Martin and Fyfe (1970), l'étude de Wegner and Ernst (1983) détermine que le pic de cinétique de réaction de serpentinitisation se localise autour de 310°C, avec un taux de conversion de 1-3% par jour (Fig. I-13). Par la suite, Malvoisin et al. (2012b) réalisent des expériences entre 250°C et 350°C et 50MPa, en remplissant des capsules d'or de grains d'olivine de San Carlos (avec des tailles de grains variables) et un rapport eau/roche de 2,5 durant 514 jours. La cinétique de réaction la plus efficace est atteinte à 300°C avec un taux de réaction de 1% par jour (Fig. I-13). Plus récemment, McCollom et al. (2016) font réagir entre 200°C et 320°C à 35 MPa des olivines de San Carlos (53-212  $\mu\text{m}$ ) entre plusieurs jours et 1 année, dans un fluide contenant NaCl et NaHCO<sub>3</sub> en solution. Ils montrent que l'olivine réagit plus à 230°C qu'à 300°C avec un taux de réaction de 0.1 % par jour (Fig. I-13).

Dans une étude récente, Lamadrid et al. (2021) étudient l'impact de la variation de la température sur les taux de serpentinitisation (exprimé en flux  $\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) ; et comparent leurs résultats aux études précédemment réalisées. Leur comparaison amène à plusieurs constats : i) les taux de serpentinitisation présentent une variation d'environ 4 ordres de grandeur entre les différentes études (entre 200 °C et 300 °C), ii) le taux de serpentinitisation maximum est atteint à des températures différentes selon l'étude (entre 250 et 310 °C), et iii) les courbes présentent des formes variées, avec des courbes de dépendance à la température en forme de cloche et d'autres asymétriques. Les auteurs supposent que cette dernière différence peut être partiellement issue de la gamme de température dans laquelle les expériences sont réalisées. En effet, la chute nette (entraînant la forme en cloche) des taux de serpentinitisation s'observe avant 200 °C et après 350 °C et les études qui présentent une courbe asymétrique sont réalisées entre 200 et 350 °C. Les auteurs expliquent également qu'une variation dans la cinétique de réaction peut être induite par les techniques utilisées pour déterminer le taux de la réaction. Cependant ces différences se situent entre 0.5 et 1 unité logarithmique. Finalement, en plus d'une différence dans la taille des grains et la composition des fluides, l'étude indique que les taux de réaction variables pour des même conditions de réaction peuvent être issue du matériel de départ, olivine synthétique ou naturelle. En effet, l'olivine synthétique peut incorporer de l'eau dans sa structure lorsqu'elle est synthétisée. Cette eau participe à la serpentinitisation mais n'est pas prise en compte dans la détermination du taux de réaction.



■ Martin and Fyfe (1970) <i>syn ol pwd, pw</i>	— Malvoisin and Brunet. (2014) <i>sin ol pwd, pw</i>
● Wegner and Ernst (1983) <i>syn ol pwd, pw</i>	+ Lafay et al. (2014) <i>ol pwd, NaHCO<sub>3</sub> sol</i>
○ Seyfried et al. (2007) <i>prd pwd, sw</i>	● Klein et al. (2015) <i>prd rock, sw</i>
— Marcaillou et al. (2011) <i>prd pwd, pw</i>	▼ McCollom et al. (2016) <i>ol pwd, NaCl + NaHCO<sub>3</sub> sol</i>
+ Lafay et al. (2012) <i>ol pwd, NaOH sol</i>	▲ Pens et al. (2016) <i>ol pwd, NaCl + Al sol</i>
○ Andreati et al. (2013) <i>ol pwd, NaCl + Al sol</i>	● Huang et al. (2017) <i>prd + ol pwd, NaCl + Al sol</i>
■ Malvoisin et al. (2012) <i>ol pwd, pw</i>	◆ Lamadrid et al. (2017) <i>ol SFI, NaCl sol</i>
× Ogasawara et al. (2013) <i>ol pwd, pw</i>	◆× Lamadrid et al. (2021) <i>ol SFI, NaCl+ MgCl<sub>2</sub> sol</i>

Figure I-13: Comparaison des données de la littérature des taux de réaction de serpentinisation entre 150 °C et 400 °C. *syn ol pwd* = poudre d'olivine synthétique, *pw* = eau pure, *prd pwd* = poudre de péridotite, *sw* = fluide semblable à l'eau de mer, *ol pwd* = poudre d'olivine, *sol* = solution, *sin ol pwd* = poudre d'olivine frittée, *prd rock* = morceau de péridotite, *ol SFI* = inclusion de fluide synthétique dans l'olivine. Issu de Lamadrid et al. (2021).

### La taille de grains

En observant que la serpentinisation est moins effective avec une taille de grains plus importante (Fig. I-14), l'étude de Wegner and Ernst (1983) aboutit aux mêmes conclusions que celle de Martin and Fyfe (1970). Dans leur cas la serpentinisation à 270°C d'olivine de 105-149 μm est moins effective que la serpentinisation d'olivine de 37-62 μm. Dans leur étude Malvoisin et al. (2012a) font réagir pendant 514 jours et entre 250 et 300°C des grains d'olivine

de taille variable. L'avancement de la réaction est déterminé par suivi magnétique. Les grains sont serpentinisés à 80% au bout de 60 jours pour la gamme 5-15 $\mu\text{m}$  et 500 jours pour la gamme 50-63 $\mu\text{m}$ . Ils concluent que la cinétique de réaction est proportionnelle à la taille de grains d'olivine, les grains fins ayant une surface de réaction élevée. La même année, Lafay et al. (2012), déterminent également l'avancée de la réaction selon la taille de grains par suivi thermogravimétrique. Ils déterminent des taux de serpentinisation variant de  $3,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  pour les grains  $< 30 \mu\text{m}$  à  $1,4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  pour les grains compris entre 56 et 150 $\mu\text{m}$ . La relation taille de grain – cinétique de réaction est par la suite confirmée par de nombreuses études (Huang et al., 2017; Lafay et al., 2014; Malvoisin and Brunet, 2014).

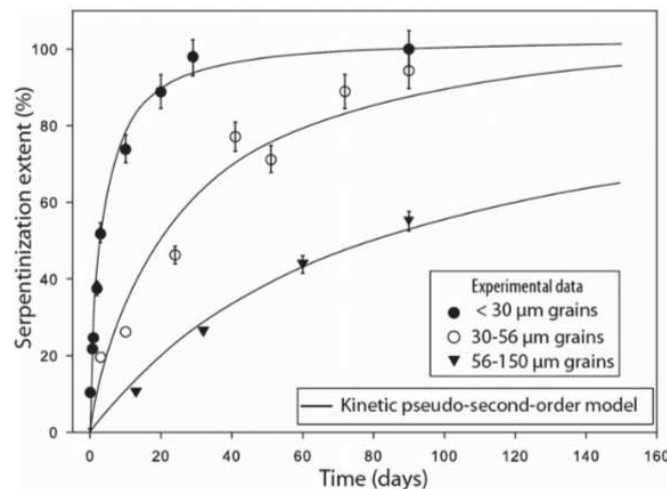


Figure I-14: Degré de serpentinisation en fonction du temps de réaction pour différentes tailles de grains à 200°C, 1,6 MPa et avec un rapport eau/roche de 15. Les régressions sont obtenues à partir d'une cinétique de pseudo-second ordre. Issu de Lafay et al. (2012)

### La pression

Dans leur étude, Wegner and Ernst (1983) montrent que de fortes pressions sont corrélées à des taux de serpentinisation plus élevés en lien avec une plus faible énergie d'activation (à 100 MPa l'énergie d'activation est de  $30 \pm 1 \text{ kJ/mol}$ , à 200 MPa elle est de  $29 \pm 3 \text{ kJ/mol}$  et à 300 MPa elle est de  $25 \pm 1 \text{ kJ/mol}$ ). Dans une étude récente, Huang et al. (2020) étudient la cinétique de réaction de serpentinisation en faisant réagir, à 400-500°C et 300-2000 MPa, des poudres d'olivine et de péridotite avec des solutions salines (0,5 M NaCl). Ils constatent que la cinétique de serpentinisation à 500°C de la péridotite augmente avec la pression (environ 4 fois pour un passage de 300 à 2000 MPa). Ils constatent également que le taux de serpentinisation, en particulier les taux de serpentinisation de l'olivine à 400-500 °C et 300-2000 MPa augmentent de façon significative avec la présence de pyroxène et de spinelle. Leur étude est couplée à des calculs thermodynamiques. Ces derniers montrent que l'énergie de Gibbs de l'hydrolyse de l'olivine diminue avec la pression, favorisant ainsi une augmentation de la cinétique de

réaction de l'olivine (Fig. I-15). Malgré cette étude récente, le contrôle de la pression sur la cinétique de serpentinisation reste peu étudié.

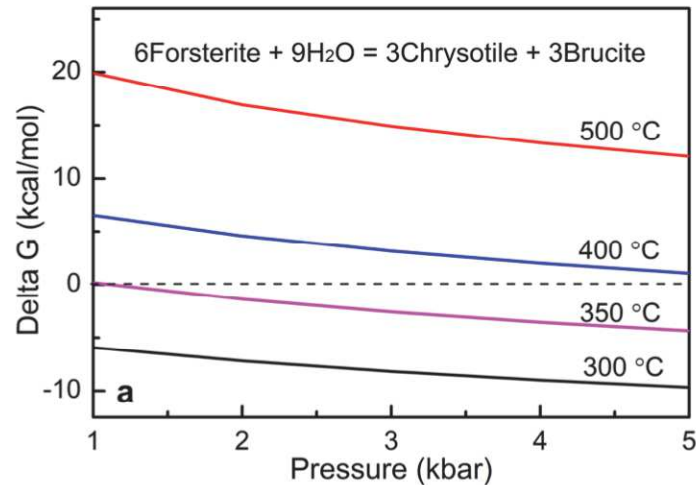


Figure I-15: Variations de l'énergie de Gibbs en fonction de la pression et de la température lors de la réaction d'une forstérite avec des solutions salines. Issu de Huang et al. (2020).

#### La composition du protolithe

A la suite de l'expérience de Martin et Fyfe (1970), Wegner et Ernst (1983) démontrent également que contrairement aux pyroxènes, les taux de serpentinisation de l'olivine sont plus élevés à des températures  $<300^\circ\text{C}$ . Les expériences de Allen and Seyfried (2003) réalisées à  $400^\circ\text{C}$  montrent que les pyroxènes s'altèrent et produisent des concentrations dissoutes relativement élevées en  $\text{SiO}_2$ , Ca et  $\text{H}_2$ . L'expérience de Klein et al. (2015a) sur une harzburgite montre également qu'à  $300^\circ\text{C}$ , l'orthopyroxène réagit beaucoup plus rapidement que l'olivine, et limite la formation précoce de brucite pendant la serpentinisation. Plus récemment des études comparatives de cinétique de serpentinisation entre olivine et péridotite ont été menées par Huang et al. (2017a). Elles sont effectuées à  $311^\circ\text{C}$  et à 300 MPa. Ils observent que la serpentinisation de l'olivine est cinq fois plus lente que celle de la péridotite et que les taux de serpentinisation sont également plus élevés. Ils en déduisent que la présence de pyroxène et de spinelle catalyse la réaction de serpentinisation en libérant de l'aluminium (l'orthopyroxène perd 60% d'Al après 59% de taux de réaction) et du chrome pendant la réaction. Dans leur dernière étude, Huang et al. (2020) confirment que la réaction de serpentinisation d'une péridotite est cinétiquement plus rapide (une à deux fois plus rapide) que celle de l'olivine mais cette fois à  $400^\circ\text{C}$  et 300 MPa et également à  $500^\circ\text{C}$  et 2000 MPa.

Ces résultats expérimentaux sont accompagnés d'études thermodynamiques, notamment celle de Klein et al. (2013b) qui étudie les effets du protolithe sur la réaction de serpentinisation. Pour cela, ils simulent, à l'équilibre, la serpentinisation entre  $25^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  à 50 MPa d'harzburgite et de lherzolite avec des contenus variables en minéraux primaires (Fig. I-16). Ils

observent notamment une absence de magnétite pendant la serpentinisation de l'orthopyroxène (Cpx10-Opx90 ; Fig. I-16) et suggèrent une réaction où tout le Fe contenu dans l'orthopyroxène est redistribué dans la serpentine, confirmant les résultats de Bach et al. (2006).

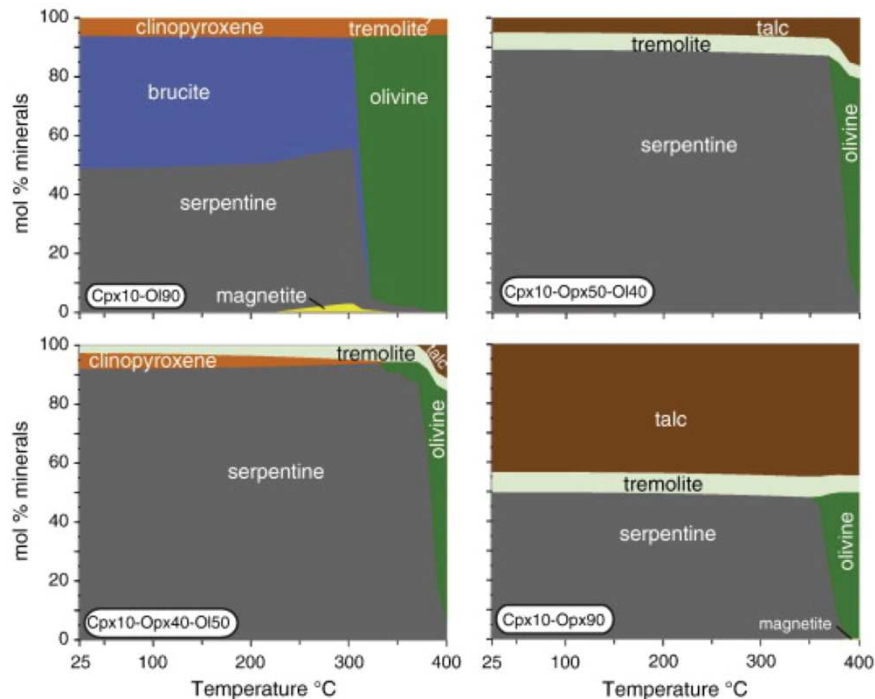


Figure I-16: Simulations à l'équilibre de la serpentinisation, à 50 MPa et avec un ratio eau/roche proche de 1, de différents assemblages minéralogiques en fonction de la température. Les compositions sont données en poids pourcent. Ol=olivine, Opx=orthopyroxène et Cpx = clinopyroxène. Issu de Klein et al. (2013).

### La composition du fluide

Dans leur étude, Andreani et al. (2013a) s'intéressent à l'effet de l'aluminium sur la cinétique de réaction de serpentinisation. Ils réalisent des expériences sur des grains d'olivine en contact avec de l'eau salée (0,5 mol NaCl/kg), à 200°C et 300°C et 200 MPa pendant 4,5 à 7,5 jours. Les résultats montrent qu'après deux jours les grains d'olivine sont entièrement transformés en serpentine (Fig. I-17). En comparaison, sans aluminium, de tels rendements ne sont atteints qu'après une vingtaine de jours d'expérience pour l'étude de Martin and Fyfe (1970). Les auteurs proposent que l'aluminium en solution forme des complexes avec la silice, issue de la dissolution de l'olivine, favorisant la solubilité de l'olivine. Par la suite, l'étude de Pens et al. (2016) permet d'évaluer l'effet de l'aluminium sur la réaction de serpentinisation de l'olivine et de l'orthopyroxène à 200°C et 340°C et 200 MPa. Les résultats montrent qu'en présence d'aluminium la conversion de l'olivine en serpentine est plus rapide (réaction à mi-temps  $t_{1/2} = 7$  h). En revanche, la conversion de l'orthopyroxène est plus rapide en l'absence d'aluminium (11% de conversion en serpentine en 6 jours avec aluminium contre 48% sans aluminium). Ils



proposent une interaction contrastée des complexes d'aluminium avec les surfaces des minéraux d'olivine et d'orthopyroxène. Contrairement à la surface neutre de l'orthopyroxène, la surface chargée de l'olivine pourrait absorber les complexes  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  favorisant ainsi sa dissolution.

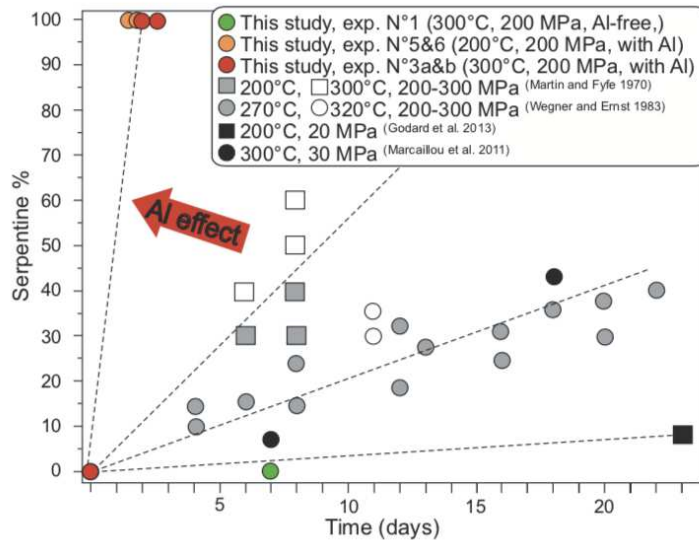


Figure I-17: Pourcentages de serpentine formée après altération d'olivine au cours du temps lors de l'étude d'Andreani et al. (2013), avec et sans aluminium. Les résultats sont comparés aux données de Martin and Fyfe, (1970) avec une taille de grains de 60–80  $\mu\text{m}$  et de Wegner and Ernst, (1983) avec une taille de grains de 105–150  $\mu\text{m}$ . Les études sont réalisées sans aluminium mais dans des conditions équivalentes. Les résultats sont également comparés à ceux obtenus lors des réactions de serpentinisation, à plus faible pression et taille de grains, de Godard et al. (2013) et Marcaillou et al. (2011).

L'effet du pH sur la cinétique de réaction est également étudié. Lafay et al. (2012) effectuent des expériences de serpentinisation d'olivine, à 150°C et 200°C, avec 1 M de solution de NaOH (pH : 13,5) pendant des temps variant de 3 heures à 90 jours. Ils montrent que l'olivine est remplacée par un assemblage de chrysotile et de brucite selon un processus couplé de dissolution-précipitation. Dans une seconde étude, Lafay et al. (2014) font réagir à 200°C des grains d'olivine avec 1 M de solution de  $\text{NaHCO}_3$ . Ils constatent de nouveau l'absence de formation d'oxydes et concluent à l'incorporation du fer notamment dans la phase serpentine.

Les expériences de Lamadrid et al. (2017) évaluent l'effet de l'activité de l'eau sur le taux de serpentinisation de l'olivine. Pour cela, ils effectuent des expériences de serpentinisation d'une durée de 30 à 270 jours à 280°C. Ils utilisent des inclusions de fluides synthétiques contenues dans des cristaux d'olivine pour surveiller la réaction de serpentinisation dans le temps. Ils utilisent des solutions  $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$  avec des salinités de 1, 3.5, 6 à 10 wt%. L'avancement de la réaction est estimé grâce à l'augmentation de la salinité dans les fluides synthétiques, issue de la consommation de l'eau par la réaction. Les taux de réaction passent de  $2,71 \cdot 10^{-8}$  à



$2,86 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour des salinités variant de 1 à 10 wt%. Les résultats montrent ainsi que le taux de serpentinisation est fortement contrôlé par la salinité (utilisée comme indicateur de l'activité de l'eau) du fluide et démontrent que le taux de serpentinisation de l'olivine ralentit à mesure que la salinité augmente et que l'activité de  $\text{H}_2\text{O}$  diminue. Ces résultats sont confirmés par une étude récente de Lamadrid et al. (2021), utilisant le même procédé de suivi de la réaction. Ces résultats soutiennent l'idée que la serpentinisation nécessite un flux continu de fluides pour permettre la poursuite de la serpentinisation. Ces résultats sont en accord avec les simulations thermodynamiques de Frost and Beard (2007) visibles en Figure I-18, qui démontrent que le domaine de stabilité de l'olivine augmente quand l'activité de l'eau diminue.

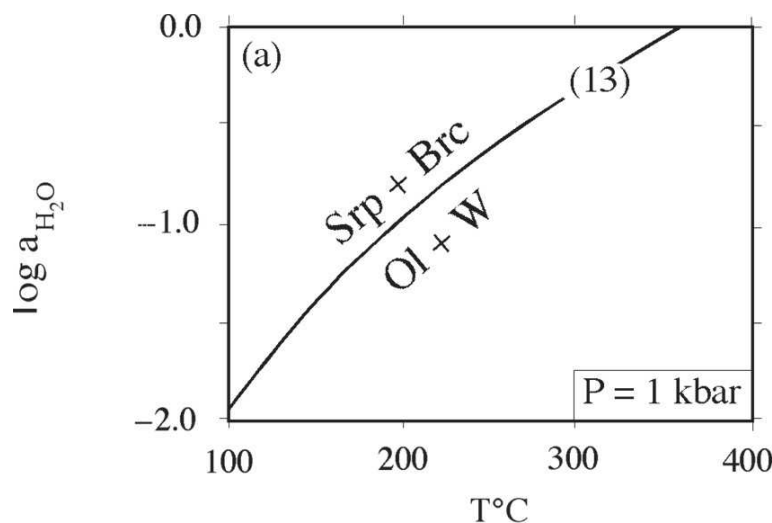


Figure I-18 : Graphique montrant la variation de l'activité de l'eau en fonction de la température pour serpentiniser une olivine à 100 MPa.

Ce préambule démontre que les avancées concernant le processus de serpentinisation sont nombreuses. Ces études permettent de contraindre la réaction de serpentinisation et les paramètres qui la contrôlent. Pour résumer :

- La réaction de serpentinisation est un processus répandu et les produits de la réaction contrôlent les propriétés physiques des roches mantelliennes.
- La réaction de serpentinisation est associée à la production d'hydrogène. Cette production est contrôlée par le degré d'oxydation du fer et sa distribution dans les minéraux secondaires. Cette distribution est elle-même fonction des conditions et du degré de serpentinisation.
- La cinétique de serpentinisation dépend de nombreux paramètres (composition du protolithe, du fluide, taille des grains, etc).

Ces études montrent également que de nombreux aspects de la réaction sont encore à approfondir, avec par exemple (1) le contrôle de la pression sur la cinétique et les produits de la réaction, (2) le contrôle de la texture de la roche sur la cinétique de réaction, et (3) le contrôle de la fugacité en hydrogène sur la distribution du fer dans les minéraux secondaires.

## I.2. Les Pyrénées

L'analyse des roches ultrabasiqes de la paléo-marge des Pyrénées permet d'étudier au niveau de la croûte continentale, les processus de serpentinisation ayant eu lieu en contexte de marge passive non-volcanique. En plus de compter pas moins d'une quarantaine de massifs de péridotites, ces derniers présentent des variations importantes de leur degré d'altération. Leur étude permet d'estimer les conditions de serpentinisation au niveau de la transition océan-continent d'une marge passive, la contribution des autres réservoirs géochimiques (croûte continentale et sédiments) sur la serpentinisation, et la production en hydrogène associée.

La chaîne des Pyrénées constitue une frontière naturelle, d'orientation ESE-WNW, entre la France et l'Espagne. Les Pyrénées s'étendent sur environ 400 km depuis la mer Méditerranée jusqu'au Golfe de Gascogne. Elles résultent de la convergence entre les plaques ibériques et eurasiennes pendant le Crétacé supérieur-Cénozoïque (e.g., Teixell et al., 2018). Les Pyrénées présentent une zonation structurale, parallèle à la chaîne avec du sud au nord, la zone des Pyrénées-Sud (ZPS), la zone axiale et la zone des Pyrénées-Nord (NPZ). La zone nord-pyrénéenne est limitée au sud par la faille nord-pyrénéenne (NPF) et au nord par le chevauchement frontal nord-pyrénéen (CPFT, Fig. I-19).

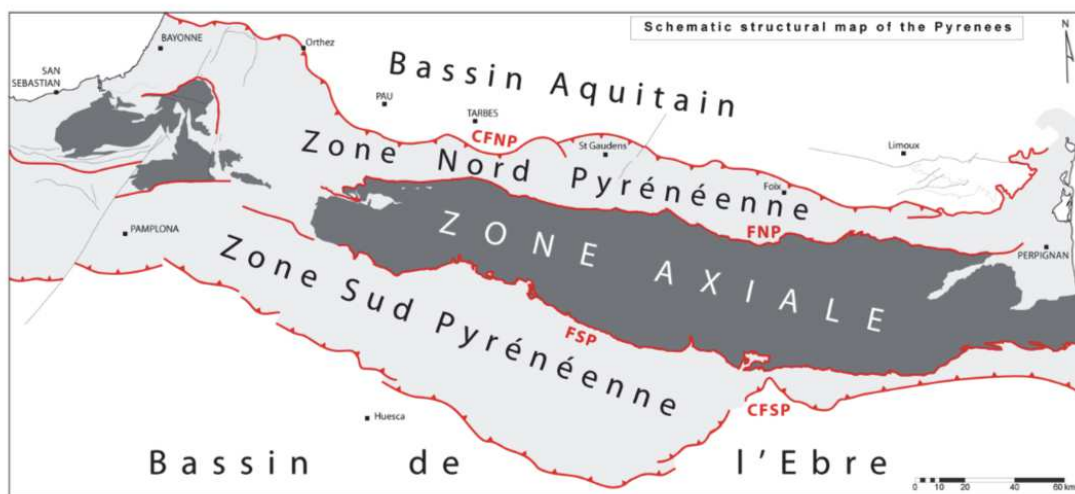


Figure I-19: Carte structurale simplifiée des Pyrénées. CFNP : Chevauchement Frontal Nord-Pyrénéen, FNP : Faille Nord-Pyrénéenne, FSP : Faille Sud-Pyrénéenne, CFSP : Chevauchement Frontal Sud-Pyrénéen. Issu de Clerc (2012).

L'orogène pyrénéen enregistre la fermeture des bassins extensifs intracontinentaux ouverts lors des épisodes de rifting permien, triassique et crétacé. L'épisode de rifting du Crétacé Moyen est associé au mouvement de la plaque Ibérique par rapport à la plaque Eurasie lors de l'ouverture des domaines océaniques Nord Atlantique et du Golfe de Gascogne (voir Barnett-Moore et al., 2016; Bronner et al., 2011; Nirrengarten et al., 2018). Les marges passives des plaques ibériques et eurasiennes sont caractérisées par un important amincissement crustal et

une exhumation mantellique (e.g., Lagabrielle et al., 2019; Lagabrielle and Bodinier, 2008; Péron-Pinvidic and Manatschal, 2008; Sutra and Manatschal, 2012; Sutra et al., 2013; Vielzeuf and Kornprobst, 1984).

Une quarantaine de massifs de lherzolites, variant de quelques dizaines de m<sup>2</sup> au km<sup>2</sup>, affleurent dans la ZNP (Fig. I-20). Les massifs de péridotites sont répertoriés en 7 groupes, avec à l'est, les groupes de Salvezines, Prades-Bestiac, Vicdessos-Lherz, et du Castillon, et à l'ouest, les groupes du Tuc Desse-Arguenos, d'Avezac-Moncaut, et du Turon de la Técoùère-Urdach (Lacroix, 1894; Monchoux, 1971). Les massifs de l'est des Pyrénées comprennent le massif de Lherz, où le type « lherzolite » fut pour la première fois définie par Lacroix (1894).

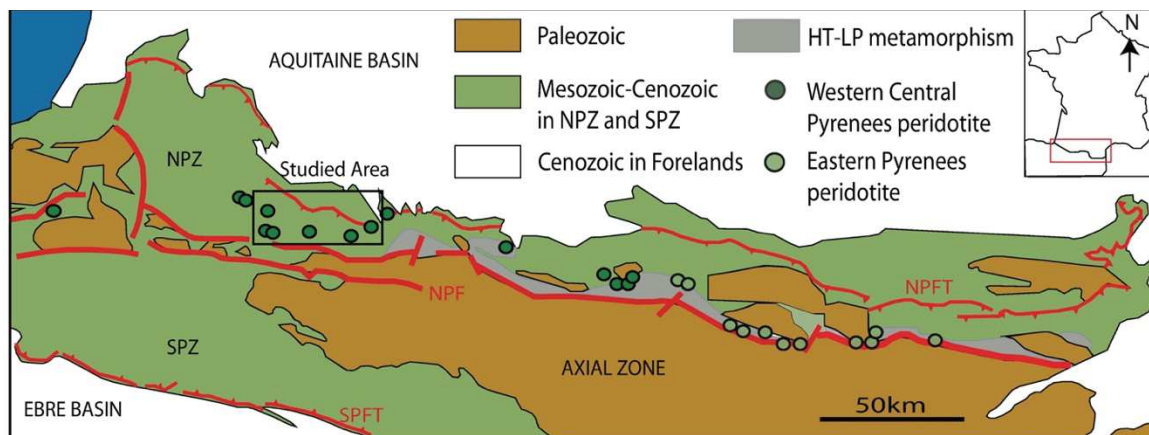


Figure I-20: Carte simplifiée des Pyrénées. Les massifs de péridotites sont divisés en deux groupes avec les massifs du centre-ouest en cercle vert foncé et les massifs de l'est en cercle vert clair. La zone d'étude de la thèse est indiquée par un encadré noir. Modifié d'après Clerc et al. (2012).

Les Chaînons Béarnais, situés à l'ouest de la ZNP, sont constitués d'une série de plissements et de chevauchements qui affectent la couverture sédimentaire mésozoïque. L'ensemble forme une série de trois anticlinaux d'orientation est-ouest. On trouve du Nord au Sud : Le Mail Arrouy, Sarrance et le Layens (Fig. I-21). De nombreux corps de péridotites affleurent dans cette zone, au contact de la couverture mésozoïque. On trouve, d'ouest en est : le massif d'Urdach-Les Pernes, le Tos de la Coustette, Le massif du Sarailé, le Turon de la Técoùère, le massif de Moncaut, le massif de St Pé de Bigorre et le massif de Montaut (Fig. I-21).

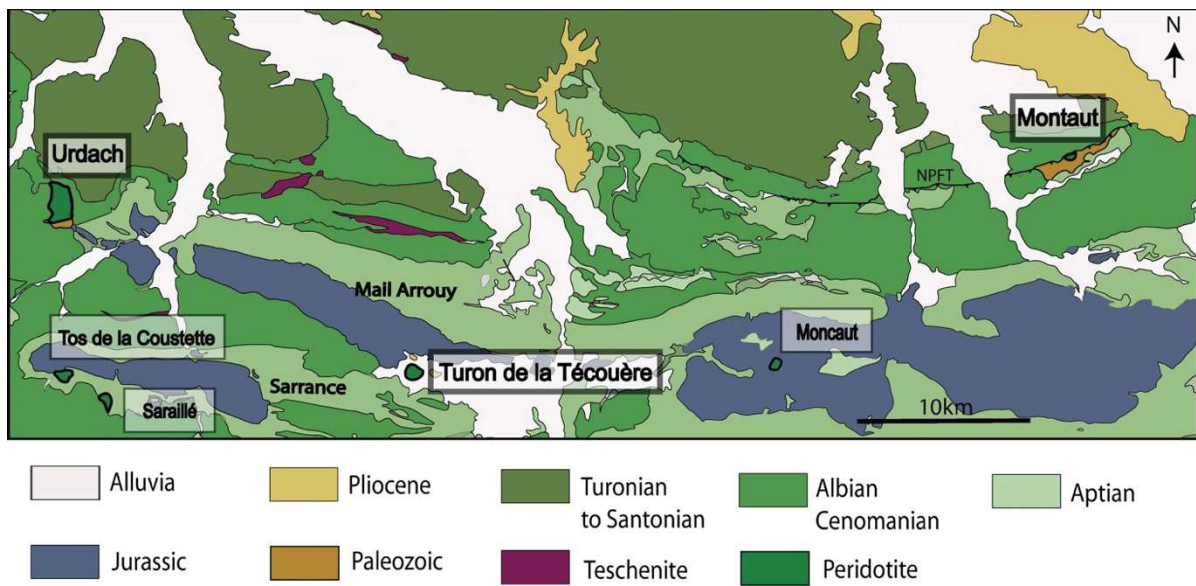


Figure I-21: Carte géologique simplifiée des Chaînon Béarnais – Pyrénées. Les massifs de péridotites sont indiqués par des encadrés. Modifiée d'après les cartes géologiques au 1:50000 du BRGM.

- Allen, D.E., Seyfried, W.E., 2003. Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400°C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1531-1542.
- Allen, D.E., Seyfried, W.E., 2004. Serpentinization and heat generation: Constraints from Lost City and rainbow hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1347-1354.
- Andreani, M., Baronnet, A., Boullier, A.M., Gratier, J.P., 2004. A microstructural study of a "crack-seal" type serpentine vein using SEM and TEM techniques. *European Journal of Mineralogy* 16, 585-595.
- Andreani, M., Daniel, I., Pollet-Villard, M., 2013a. Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. *American Mineralogist* 98, 1738-1744.
- Andreani, M., Mével, C., Boullier, A.M., Escartín, J., 2007. Dynamic control on serpentine crystallization in veins: Constraints on hydration processes in oceanic peridotites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8, n/a-n/a.
- Andreani, M., Muñoz, M., Marcaillou, C., Delacour, A., 2013b.  $\mu$ XANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization. *Lithos* 178, 70-83.
- Bach, W., Paulick, H., Garrido, C.J., Ildefonse, B., Meurer, W.P., Humphris, S.E., 2006. Unraveling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophysical Research Letters* 33.
- Barnes, I., O'Neil, J.R., 1969. The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization, western United States. *Geological Society of America Bulletin* 80, 1947-1960.
- Barnes, I., O'Neil, J.R., Trescases, J.J., 1978. Present day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 144-145.
- Barnett-Moore, N., Hosseinpour, M., Maus, S., 2016. Assessing discrepancies between previous plate kinematic models of Mesozoic Iberia and their constraints. *Tectonics* 35, 1843-1862.
- Beard, J.S., Frost, B.R., Fryer, P., McCaig, A., Searle, R., Ildefonse, B., Zinin, P., Sharma, S.K., 2009. Onset and Progression of Serpentinization and Magnetite Formation in Olivine-rich Troctolite from IODP Hole U1309D. *Journal of Petrology* 50, 387-403.
- Berndt, M.E., Allen, D.E., Seyfried Jr, W.E., 1996. Reduction of CO<sub>2</sub> during serpentinization of olivine at 300 °C and 500 bar. *Geology* 24, 351-354.
- Boschi, C., Bonatti, E., Ligi, M., Brunelli, D., Cipriani, A., Dallai, L., D'Orazio, M., Früh-Green, G.L., Tonarini, S., Barnes, J.D., Bedini, R.M., 2013. Serpentinization of mantle peridotites along an uplifted lithospheric section, Mid Atlantic Ridge at 11° N. *Lithos* 178, 3-23.
- Boschi, C., Früh-Green, G.L., Delacour, A., Karson, J.A., Kelley, D.S., 2006. Mass transfer and fluid flow during detachment faulting and development of an oceanic core complex, Atlantis Massif (MAR 30°N). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7, n/a-n/a.
- Boudier, F., Baronnet, A., Mainprice, D., 2010. Serpentine Mineral Replacements of Natural Olivine and their Seismic Implications: Oceanic Lizardite versus Subduction-Related Antigorite. *Journal of Petrology* 51, 495-512.
- Bronner, A., Sauter, D., Manatschal, G., Péron-Pinvidic, G., Munschy, M., 2011. Magmatic breakup as an explanation for magnetic anomalies at magma-poor rifted margins. *Nature Geoscience* 4, 549-553.
- Cannat, M., Fontaine, F., Escartin, J., 2010. Serpentinization and associated hydrogen and methane fluxes at slow spreading ridges.
- Caruso, L.J., Chernosky, J.V., 1979. The stability of lizardite. *The Canadian Mineralogist* 17, 757-769.



- Chernosky, J.V., 1973. An Experimental Study of the Serpentine and Chlorite Group Minerals in the System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Department of Earth and Planetary Science.
- Chernosky, J.V., Berman, R.G., Bryndzia, L.T., 1988. Stability, phase relations and thermodynamic properties of chlorite and serpentine group minerals. *Rev Mineral* 19, 295-346.
- Cipolli, F., Gambardella, B., Marini, L., Ottonello, G., Vetuschi Zuccolini, M., 2004. Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO<sub>2</sub> sequestration in serpentinite aquifers. *Applied Geochemistry* 19, 787-802.
- Clerc, C., Lagabrielle, Y., Neumaier, M., Reynaud, J.Y., de Saint Blanquat, M., 2012. Exhumation of subcontinental mantle rocks: evidence from ultramafic-bearing clastic deposits nearby the Lherz peridotite body, French Pyrenees. *Bulletin de la Société géologique de France* 183, 443-459.
- Coleman, R.G., 1971. Plate tectonic emplacement of upper mantle peridotites along continental edges. *Journal of Geophysical Research* 76, 1212-1222.
- Deer, W.A., Lowie, R.A., Zussman, J., 1962. *Rock-Forming Minerals*. John Wiley & Sons, New York vol. 3.
- Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., Hattori, K., 2013. Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos* 178, 96-127.
- Ellison, E.T., Mayhew, L.E., Miller, H.M., Templeton, A.S., 2020. Quantitative microscale Fe redox imaging by multiple energy X-ray fluorescence mapping at the Fe K pre-edge peak. *American Mineralogist* 105, 1812-1829.
- Escartin, J., Hirth, G., Evans, B., 1997. Effects of serpentinization on the lithospheric strength and the style of normal faulting at slow-spreading ridges. *Earth and Planetary Science Letters* 151, 181-189.
- Escartin, J., Hirth, G., Evans, B., 2001. Strength of slightly serpentinized peridotites: Implications for the tectonics of oceanic lithosphere. *Geology* 29, 1023-1026.
- Evans, B.W., 2004. The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable. *International Geology Review* 46, 479-506.
- Evans, B.W., 2008. Control of the Products of Serpentinization by the Fe<sup>2+</sup>+Mg-1 Exchange Potential of Olivine and Orthopyroxene. *Journal of Petrology* 49, 1873-1887.
- Evans, B.W., Johannes, W., Oterdoom, H., T., rommsdorf, V., 1976. Stability of chrysotile and antigorite in the serpentine multisystem. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 56, 79-93.
- Evans, B.W., Kuehner, S.M., Chopelas, A., 2009. Magnetite-free, yellow lizardite serpentinization of olivine websterite, Canyon Mountain complex, NE Oregon. *American Mineralogist* 94, 1731-1734.
- Farough, A., Moore, D.E., Lockner, D.A., Lowell, R.P., 2016. Evolution of fracture permeability of ultramafic rocks undergoing serpentinization at hydrothermal conditions: An experimental study. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 17, 44-55.
- Frost, B.R., Beard, J.S., 2007. On Silica Activity and Serpentinization. *Journal of Petrology* 48, 1351-1368.
- Fruh-Green, G.L., Kelley, D.S., Bernasconi, S.M., Karson, J.A., Ludwig, K.A., Butterfield, D.A., Boschi, C., Proskurowski, G., 2003. 30,000 years of hydrothermal activity at the lost city vent field. *Science* 301, 495-498.
- Fyfe, W.S., 1974. Heats of chemical reactions and submarine heat production *Geophysical Journal International* 37, 213-215.

- Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., 2013. Incipient hydration of mantle lithosphere at ridges: A reactive-percolation experiment. *Earth and Planetary Science Letters* 371-372, 92-102.
- Hövelmann, J., Austrheim, H., Jamtveit, B., 2012. Microstructure and porosity evolution during experimental carbonation of a natural peridotite. *Chemical Geology* 334, 254-265.
- Huang, R., Song, M., Ding, X., Zhu, S., Zhan, W., Sun, W., 2017. Influence of pyroxene and spinel on the kinetics of peridotite serpentinization. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 122, 7111-7126.
- Huang, R., Sun, W., Ding, X., Zhao, Y., Song, M., 2020. Effect of pressure on the kinetics of peridotite serpentinization. *Physics and Chemistry of Minerals* 47.
- Iyer, K., Jamtveit, B., Mathiesen, J., Malthesorensen, A., Feder, J., 2008. Reaction-assisted hierarchical fracturing during serpentinization. *Earth and Planetary Science Letters* 267, 503-516.
- Janecky, D.R., Seyfried Jr, W.E., 1986. Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: Experimental investigations of mineralogy and major element chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 1357-1378.
- Johannes, W., 1968. Experimental investigation of the reaction  $\text{forsterite} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{serpentine} + \text{brucite}$ . *Contributions to Mineralogy and Petrology* 19, 309-315.
- Kelemen, P.B., Hirth, G., 2012. Reaction-driven cracking during retrograde metamorphism: Olivine hydration and carbonation. *Earth and Planetary Science Letters* 345, 81-89.
- Kelemen, P.B., Matter, J., 2008. In situ carbonation of peridotite for CO<sub>2</sub> storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105, 17295-17300.
- Kelemen, P.B., Matter, J., Streit, E.E., Rudge, J.F., Curry, W.B., Blusztajn, J., 2011. Rates and Mechanisms of Mineral Carbonation in Peridotite: Natural Processes and Recipes for Enhanced, in situ CO<sub>2</sub> Capture and Storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 39, 545-576.
- 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., Rivizzigno, P., Party, A.T.S., 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30 degrees N. *Nature* 412, 145-149.
- Klein, F., Bach, W., 2009. Fe-Ni-Co-O-S Phase Relations in Peridotite-Seawater Interactions. *Journal of Petrology* 50, 37-59.
- Klein, F., Bach, W., Humphris, S.E., Kahl, W.A., Jons, N., Moskowitz, B., Berquo, T.S., 2013a. Magnetite in seafloor serpentinite--Some like it hot. *Geology* 42, 135-138.
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B., Berquó, T., 2009. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6868-6893.
- Klein, F., Bach, W., McCollom, T.M., 2013b. Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Lithos* 178, 55-69.
- Klein, F., Garrido, C.J., 2011. Thermodynamic constraints on mineral carbonation of serpentinized peridotite. *Lithos* 126, 147-160.
- Klein, F., Grozeva, N.G., Seewald, J.S., McCollom, T.M., Humphris, S.E., Moskowitz, B., Berquo, T.S., Kahl, W.A., 2015a. Experimental constraints on fluid-rock reactions during incipient serpentinization of harzburgite. *American Mineralogist* 100, 991-1002.
- Klein, F., Humphris, S.E., Guo, W., Schubotz, F., Schwarzenbach, E.M., Orsi, W.D., 2015b. Fluid mixing and the deep biosphere of a fossil Lost City-type hydrothermal system at the Iberia Margin. *Proc Natl Acad Sci U S A* 112, 12036-12041.
- Klein, F., Le Roux, V., 2020. Quantifying the volume increase and chemical exchange during serpentinization. *Geology* 48, 552-556.



- Lacroix, A., 1894. Etude minéralogique de la lherzolite des Pyrénées et de ses phénomènes de contact. G. Masson.
- Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Janots, E., Chiriac, R., Findling, N., Toche, F., 2012. Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions. *Journal of Crystal Growth* 347, 62-72.
- Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Janots, E., Chiriac, R., Findling, N., Toche, F., 2014. Simultaneous precipitation of magnesite and lizardite from hydrothermal alteration of olivine under high-carbonate alkalinity. *Chemical Geology* 368, 63-75.
- Lagabrielle, Y., Asti, R., Fourcade, S., Corre, B., Poujol, M., Uzel, J., Labaume, P., Clerc, C., Lafay, R., Picazo, S., Maury, R., 2019. Mantle exhumation at magma-poor passive continental margins. Part I. 3D architecture and metasomatic evolution of a fossil exhumed mantle domain (Urdach lherzolite, north-western Pyrenees, France). *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 190.
- Lagabrielle, Y., Bodinier, J.-L., 2008. Submarine reworking of exhumed subcontinental mantle rocks: field evidence from the Lherz peridotites, French Pyrenees. *Terra Nova* 20, 11-21.
- Lamadrid, H.M., Rimstidt, J.D., Schwarzenbach, E.M., Klein, F., Ulrich, S., Dolocan, A., Bodnar, R.J., 2017. Effect of water activity on rates of serpentinization of olivine. *Nat Commun* 8, 16107.
- Lamadrid, H.M., Zajacz, Z., Klein, F., Bodnar, R.J., 2021. Synthetic fluid inclusions XXIII. Effect of temperature and fluid composition on rates of serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 292, 285-308.
- Lowell, R.P., Rona, P.A., 2002. Seafloor hydrothermal systems driven by the serpentinization of peridotite. *Geophysical Research Letters* 29.
- Macdonald, A.H., Fyfe, W.S., 1985. Rate of serpentinization in seafloor environments. *Tectonophysics* 116, 123-135.
- Malvoisin, B., 2015. Mass transfer in the oceanic lithosphere: Serpentinization is not isochemical. *Earth and Planetary Science Letters* 430, 75-85.
- Malvoisin, B., Brantut, N., Kaczmarek, M.-A., 2017. Control of serpentinisation rate by reaction-induced cracking. *Earth and Planetary Science Letters* 476, 143-152.
- Malvoisin, B., Brunet, F., 2014. Water diffusion-transport in a synthetic dunite: Consequences for oceanic peridotite serpentinization. *Earth and Planetary Science Letters* 403, 263-272.
- Malvoisin, B., Brunet, F., Carlut, J., Rouméjon, S., Cannat, M., 2012a. Serpentinization of oceanic peridotites: 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 117, n/a-n/a.
- Malvoisin, B., Carlut, J., Brunet, F., 2012b. Serpentinization of oceanic peridotites: 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 117, n/a-n/a.
- Malvoisin, B., Zhang, C., Müntener, O., Baumgartner, L.P., Kelemen, P.B., 2020. Measurement of Volume Change and Mass Transfer During Serpentinization: Insights From the Oman Drilling Project. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 125.
- Marcaillou, C., Muñoz, M., Vidal, O., Parra, T., Harfouche, M., 2011. Mineralogical evidence for H<sub>2</sub> degassing during serpentinization at 300°C/300bar. *Earth and Planetary Science Letters* 303, 281-290.
- Martin, B., Fyfe, W.S., 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chemical Geology* 6, 185-202.
- Mayhew, L.E., Ellison, E.T., 2020. A synthesis and meta-analysis of the Fe chemistry of serpentinites and serpentine minerals. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 378, 20180420.

- Mayhew, L.E., Ellison, E.T., McCollom, T.M., Trainor, T.P., Templeton, A.S., 2013. Hydrogen generation from low-temperature water–rock reactions. *Nature Geoscience* 6, 478-484.
- McCollom, T.M., Bach, W., 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 856-875.
- McCollom, T.M., Klein, F., Robbins, M., Moskowitz, B., Berquó, T.S., Jöns, N., Bach, W., Templeton, A., 2016. Temperature trends for reaction rates, hydrogen generation, and partitioning of iron during experimental serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 181, 175-200.
- McCollom, T.M., Klein, F., Solheid, P., Moskowitz, B., 2020. The effect of pH on rates of reaction and hydrogen generation during serpentinization. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 378, 20180428.
- McCollom, T.M., Seewald, J.S., 2001. Potential reduction of dissolved CO<sub>2</sub> to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3769-3778.
- Mellini, M., Zanazzi, P.F., 1987. Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 from Coli, Italy. *American Mineralogist* 72, 943-948.
- Mével, C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 825-852.
- Miller, D.J., Christensen, N.I., 1997. Seismic velocities of lower crustal and upper mantle rocks from the slow-spreading Mid-Atlantic Ridge, south of the Kane Transform Zone (MARK). PROCEEDINGS-OCEAN DRILLING PROGRAM SCIENTIFIC RESULTS NATIONAL SCIENCE FOUNDATION, 437-456.
- Miller, H.M., Matter, J.M., Kelemen, P., Ellison, E.T., Conrad, M.E., Fierer, N., Ruchala, T., Tominaga, M., Templeton, A.S., 2016. Modern water/rock reactions in Oman hyperalkaline peridotite aquifers and implications for microbial habitability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 179, 217-241.
- Miller, H.M., Mayhew, L.E., Ellison, E.T., Kelemen, P., Kubo, M., Templeton, A.S., 2017. Low temperature hydrogen production during experimental hydration of partially-serpentinized dunite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 209, 161-183.
- Miller, S.L., 1953. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Journal of NIH Research* 5, 71-71.
- Minshull, T.A., 2009. Geophysical characterisation of the ocean–continent transition at magma-poor rifted margins. *Comptes Rendus Geoscience* 341, 382-393.
- Monchoux, P., 1971. Comparaison et classement des massifs de lizardite de la zone mésozoïque Nord-Pyrénéenne. *Bulletin de la Société d'histoire naturelle*.
- Neal, C., Stanger, G., 1985. Past and present serpentinisation of ultramafic rocks; an example from the Semail Ophiolite Nappe of Northern Oman. *The Chemistry of Weathering*, 249-275.
- Nirrengarten, M., Manatschal, G., Tugend, J., Kusznir, N., Sauter, D., 2018. Kinematic Evolution of the Southern North Atlantic: Implications for the Formation of Hyperextended Rift Systems. *Tectonics* 37, 89-118.
- Noël, J., Godard, M., Oliot, E., Martinez, I., Williams, M., Boudier, F., Rodriguez, O., Chaduteau, C., Escario, S., Gouze, P., 2018. Evidence of polygenetic carbon trapping in the Oman Ophiolite: Petro-structural, geochemical, and carbon and oxygen isotope study of the Wadi Dima harzburgite-hosted carbonates (Wadi Tayin massif, Sultanate of Oman). *Lithos* 323, 218-237.
- Normand, C., Williams-Jones, A.E., Martin, R.F., Vali, H., 2002. Hydrothermal alteration of olivine in a flow-through autoclave: Nucleation and growth of serpentine phases. *American Mineralogist* 87, 1699-1709.
- O'Hanley, D.S., 1992. Solution to the volume problem in serpentinization. *Geology* 20.

- O'Hanley, D.S., 1996. *Serpentinites. Records of Tectonic and Petrological History* Oxford University Press on Demand.
- O'Hanley, D.S., Dyar, M.D., 1993. The composition of lizardite 1T and the formation of magnetite in serpentinites. *American Mineralogist* 78, 391-404.
- O'Hanley, D.S., Wicks, F.J., 1995. Conditions of formation of lizardite, chrysotile and antigorite, Cassiar, British Columbia. *The Canadian Mineralogist* 33, 753-773.
- Oufi, O., Cannat, M., 2002. Magnetic properties of variably serpentinitized abyssal peridotites. *Journal of Geophysical Research* 107.
- Palandri, J.L., Reed, M.H., 2004. Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: serpentinitization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1115-1133.
- Pens, M., Andreani, M., Daniel, I., Perrillat, J.-P., Cardon, H., 2016. Contrasted effect of aluminum on the serpentinitization rate of olivine and orthopyroxene under hydrothermal conditions. *Chemical Geology* 441, 256-264.
- Pérez-Gussinyé, M., Reston, T.J., 2001. Rheological evolution during extension at nonvolcanic rifted margins: Onset of serpentinitization and development of detachments leading to continental breakup. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 106, 3961-3975.
- Pérez-Gussinyé, M., Reston, T.J., Morgan, J.P., 2001. Serpentinitization and magmatism during extension at non-volcanic margins: the effect of initial lithospheric structure. *Geological Society, London, Special Publications* 187, 551-576.
- Péron-Pinvidic, G., Manatschal, G., 2008. The final rifting evolution at deep magma-poor passive margins from Iberia-Newfoundland: a new point of view. *International Journal of Earth Sciences* 98, 1581-1597.
- Plümper, O., Røyne, A., Magrasó, A., Jamtveit, B., 2012. The interface-scale mechanism of reaction-induced fracturing during serpentinitization. *Geology* 40, 1103-1106.
- Quesnel, B., Boiron, M.-C., Cathelineau, M., Truche, L., Rigaudier, T., Bardoux, G., Agrinier, P., de Saint Blanquat, M., Masini, E., Gaucher, E.C., 2019. Nature and Origin of Mineralizing Fluids in Hyperextensional Systems: The Case of Cretaceous Mg Metasomatism in the Pyrenees. *Geofluids* 2019, 1-18.
- Rouméjon, S., Cannat, M., 2014. Serpentinitization of mantle-derived peridotites at mid-ocean ridges: Mesh texture development in the context of tectonic exhumation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 15, 2354-2379.
- Røyne, A., Jamtveit, B., Mathiesen, J., Malthe-Sørensen, A., 2008. Controls on rock weathering rates by reaction-induced hierarchical fracturing. *Earth and Planetary Science Letters* 275, 364-369.
- Rüpke, L.H., Schmid, D.W., Perez-Gussinye, M., Hartz, E., 2013. Interrelation between rifting, faulting, sedimentation, and mantle serpentinitization during continental margin formation-including examples from the Norwegian Sea. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 4351-4369.
- Russel, M., 2006. First life. *American Scientist* 94.
- Schwartz, S., Guillot, S., Reynard, B., Lafay, R., Debret, B., Nicollet, C., Lanari, P., Auzende, A.L., 2013. Pressure-temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites. *Lithos* 178, 197-210.
- Schwarzenbach, E.M., Caddick, M.J., Beard, J.S., Bodnar, R.J., 2015. Serpentinitization, element transfer, and the progressive development of zoning in veins: evidence from a partially serpentinitized harzburgite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 171.
- Schwarzenbach, E.M., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Alt, J.C., Plas, A., 2013. Serpentinitization and carbon sequestration: A study of two ancient peridotite-hosted hydrothermal systems. *Chemical Geology* 351, 115-133.

- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q., 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3872-3886.
- Stamoudi, C., 2002. Processus de serpentinisation des péridotites de Hess-Deep (leg 147, site 895) et de la zone MARK (leg 153, site 920): approche chimique et minéralogique. Université Pierre Marie Curie Paris 6.
- Sutra, E., Manatschal, G., 2012. How does the continental crust thin in a hyperextended rifted margin? Insights from the Iberia margin. *Geology* 40, 139-142.
- Sutra, E., Manatschal, G., Mohn, G., Unternehr, P., 2013. Quantification and restoration of extensional deformation along the Western Iberia and Newfoundland rifted margins. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 2575-2597.
- Syverson, D.D., Tutolo, B.M., Borrok, D.M., Seyfried, W.E., 2017. Serpentinization of olivine at 300 °C and 500 bars: An experimental study examining the role of silica on the reaction path and oxidation state of iron. *Chemical Geology* 475, 122-134.
- Teixell, A., Labaume, P., Ayarza, P., Espurt, N., de Saint Blanquat, M., Lagabrielle, Y., 2018. Crustal structure and evolution of the Pyrenean-Cantabrian belt: A review and new interpretations from recent concepts and data. *Tectonophysics* 724-725, 146-170.
- Tutolo, B.M., Mildner, D.F.R., Gagnon, C.V.L., Saar, M.O., Seyfried, W.E., 2016. Nanoscale constraints on porosity generation and fluid flow during serpentinization. *Geology* 44, 103-106.
- Ulmer, P., Trommsdorff, V., 1995. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science* 268, 858-861.
- Vielzeuf, D., Kornprobst, J., 1984. Crustal splitting and the emplacement of Pyrenean lherzolites and granulites. *Earth and Planetary Science Letters* 76, 87-96.
- Wegner, W.W., Ernst, W.G., 1983. Experimentally determined hydration and dehydration reaction rates in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *American Journal of Science* 283, 151-180.

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**



## II.1. Echantillonnage et préparation des échantillons

Au cours de la thèse trois massifs des Chaînon Béarnais, présentant des degrés de serpentinisation variables, sont échantillonnés : le massif d'Urdach-Les Pernes (Urdach), du Turon de la Técoûère (Turon) et de Montaut.

### Massif d'Urdach

Le massif d'Urdach, localisé à la terminaison occidentale du chaînon du Mail Arrouy, est échantillonné au cours de 2 missions de terrain : en juin et en août 2018. La localisation des échantillons récoltés est donnée en Figure II-1a. La lherzolite serpentinisée présente deux lithologies : (1) des ophicalcites (Fig. II-1b), avec 4 échantillons récoltés au niveau de deux carrières (en bleu sur la Fig. II-1a), et (2) des serpentinites (Fig. II-1c) avec 9 échantillons le long d'un transect, entre les carrières d'ophicalcites (en rouge sur la Fig. II-1a). Les sédiments encaissants sont échantillonnés en août 2019. Les sédiments récoltés sont des brèches à éléments de lherzolite (2 échantillons) et des sédiments mésozoïques (1 échantillon ; en orange sur la Fig. II-1a).

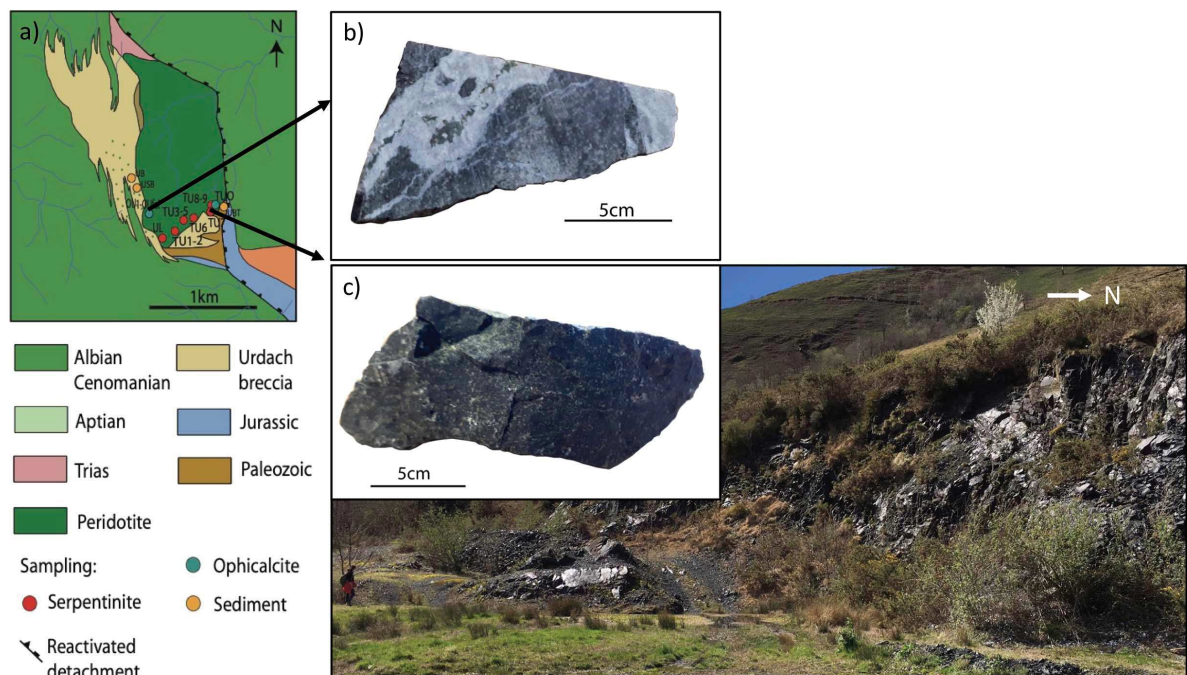


Figure II-1: a) Localisation des échantillons récoltés (ophicalcites en bleu, serpentinites en vert et sédiments en orange) sur le massif d'Urdach. Carte modifiée d'après Lagabrielle et al. (2019). b) Détail d'un échantillon d'ophicalcite récolté au niveau de la carrière ouest. c) Carrière est de serpentinite et détail d'un échantillon de serpentinite.

### Massif de Turon

Le massif du Turon (en vert sur la Fig. II-2a), localisé sur le plateau du Bénou, est échantillonné au cours de 2 missions de terrain : en juin et en août 2018. La localisation des échantillons est donnée en Figure II-2b. L'échantillonnage est réalisé depuis le sud-ouest du massif jusqu'au nord-est avec 5 échantillons de protomylonite, 3 échantillons de mylonite (Fig.

II-2c,d), et 4 échantillons d'ultramylonite en bordure NNE du massif. Les sédiments encaissants sont échantillonnés en août 2019. Il s'agit principalement d'échantillons issus de terrains triasiques (3 échantillons récoltés ; en jaune sur la Fig. II-2a).

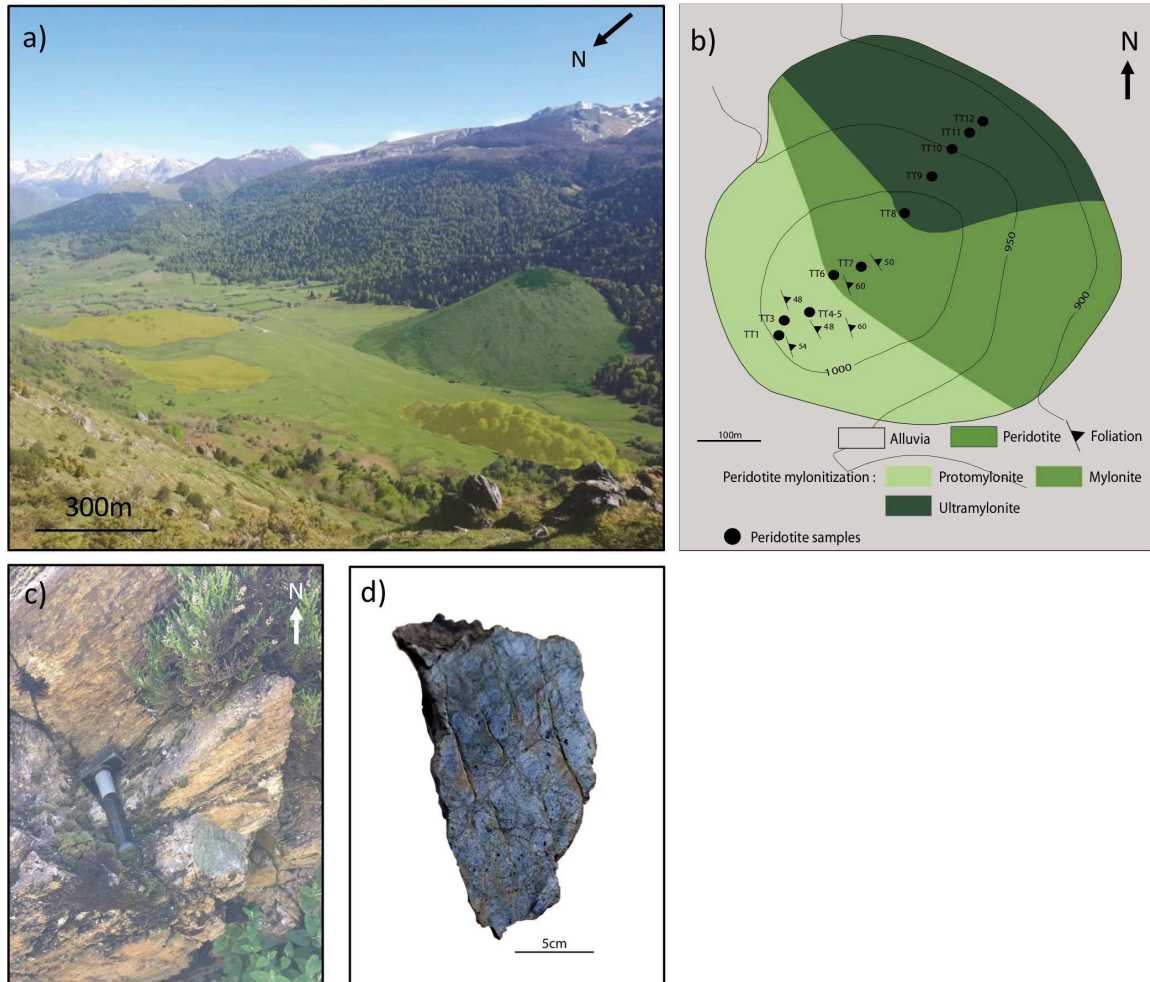


Figure II-2: a) Panorama du massif du Turon (en vert) et des lentilles de Trias (en jaune). b) Localisation des échantillons (en noir) récoltés sur le massif du Turon. Carte modifiée d'après Vissers et al. (1997). c) Photographie d'un affleurement de mylonite. d) Détail d'un échantillon de mylonite.

### Massif de Montaut

Le massif de Montaut, localisé au sud du chevauchement frontal nord-pyrénéenne, est échantillonné au cours de 3 missions de terrain : en mars en juin et en août 2018. La localisation des échantillons est donnée en Figure II-3a. Deux affleurements sont échantillonnés : (1) une carrière de lherzolite massive (Fig. II-3b,c) et fortement serpentinisée (7 échantillons ; Fig. II-3d) recoupée par filons de pyroxénites (1 échantillon) ; (2) la zone proche du chevauchement (Fig. II-3e) affectée par la pédogénèse (7 échantillons ; Fig. II-3f). Les sédiments sont



échantillonnés en août 2019. Un échantillon de flysch du Cénomaniens ainsi qu'un échantillon de schiste du Néocomien ont été récoltés (en orange sur la Fig. II-3a).

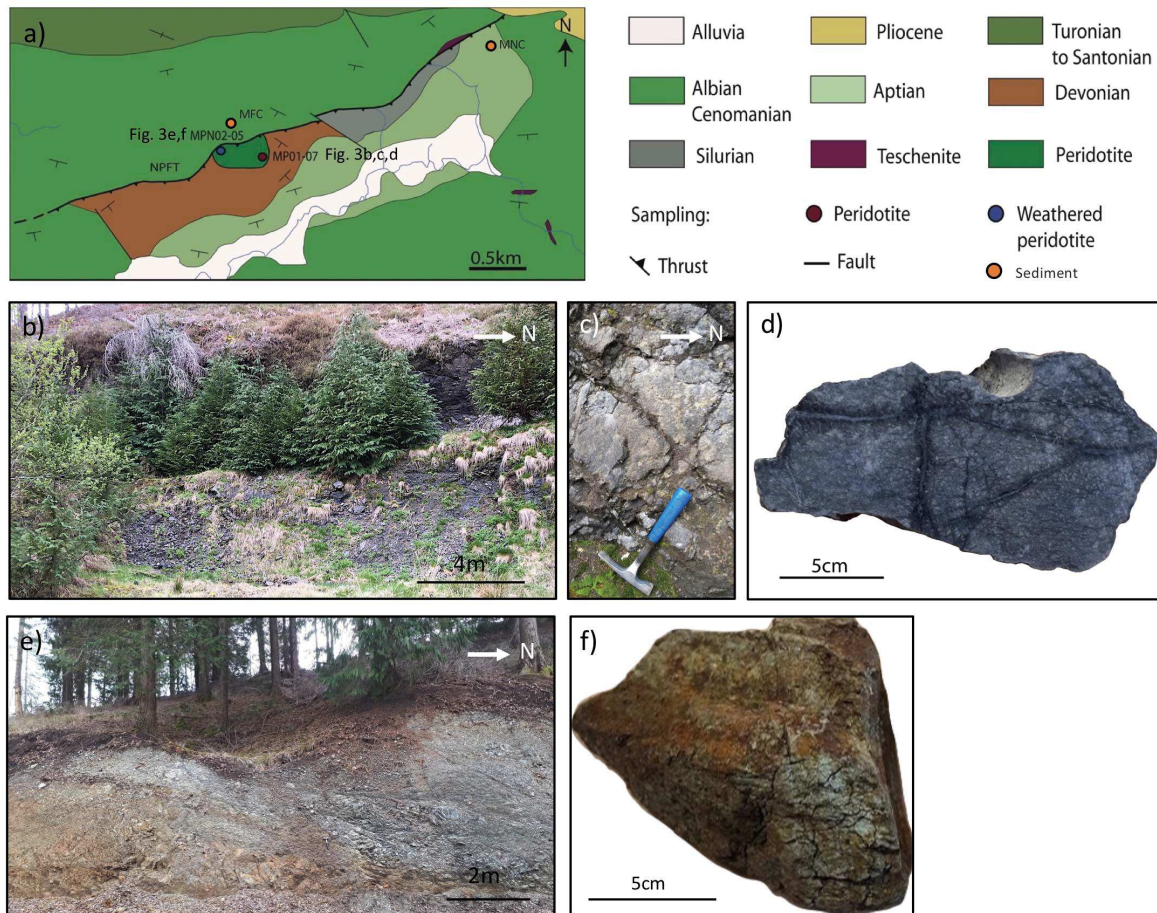


Figure II-3: a) Localisation des échantillons (péridotites de la carrière en rouge, péridotites proches du chevauchement en bleu et sédiments en orange) récoltés sur le massif de Montaut. b) Affleurement de la carrière sud de péridotites massives. c) Détail de l'affleurement de la carrière sud. d) Détail d'un échantillon de péridotite de la carrière sud. e) Affleurement de péridotites proche du chevauchement. f) Détail d'un échantillon de péridotite altérée de la zone proche du chevauchement.

### Préparation des échantillons analytiques

Des poudres et des lames minces polies de 30 et 100  $\mu\text{m}$  sont réalisées sur tous les échantillons de péridotite récoltés. Des poudres sont réalisées sur les sédiments récoltés. Les poudres et lames minces sont réalisées sur des cubes de roches coupés à 2-5 cm de la surface pour éviter la zone d'altération de surface. Les poudres sont réalisées avec un mortier à agate automatique Fritsch pulverisette 2, pendant 1 h afin d'obtenir une poudre fine homogène. Le mortier à agate est nettoyé 3 fois à l'eau milliQ, puis à l'éthanol avant d'être séché pour le broyage d'un nouvel échantillon. Les lames minces sont réalisées à l'atelier de litholamellage de Géosciences Montpellier. Les lames minces polies de 30  $\mu\text{m}$ , de 100  $\mu\text{m}$  sont réalisées sur les mêmes sucres de roches, sur des zones recoupant les veines de serpentine et de carbonate observées sur le terrain.

Préparation des échantillons expérimentaux

Deux échantillons peu serpentinisés du massif du Turon sont sélectionnés. Quatre carottes de 6 mm de diamètre et de 1 cm de longueur sont réalisées pour chaque échantillon. A la suite des expériences, des sections polies, issues des coupes transversales des échantillons sont réalisés à l'atelier de litholamellage de Géosciences Montpellier. Une carotte, de 3 mm de diamètre pour 6 mm de longueur est réalisée pour chaque échantillon. Ces dernières sont préalablement analysées en microtomographie X au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs à l'UPPA à Pau. L'analyse en microtomographie X est de nouveau réalisée à la fin de l'expérience.

**II.2. Techniques analytiques****II.2.1. Diffraction des rayons X**Principe

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive d'analyse de phases cristallines. Un faisceau de rayons X est envoyé sur un échantillon ou une poudre et diffractent sans perte d'énergie. Les rayons déviés par la matière peuvent interférer entre eux. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, répondent à la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Avec  $d$  la distance interréticulaire,  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X,  $n$  l'ordre de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X. L'enregistrement du signal par le détecteur conduit à la formation d'un diffractogramme. La position angulaire des pics permet une identification des phases présentes, et leur largeur renseigne notamment sur la taille des cristaux. Enfin l'intensité des pics permet une analyse quantitative des phases présentes.

Conditions d'analyses

Les spectres sont acquis au laboratoire Réseau de rayons X et Gamma (Université de Montpellier). Les échantillons sont broyés en poudres fines et placés dans un porte-échantillon circulaire de 16 mm de diamètre. L'appareil utilisé est un diffractomètre X'Pert MPD S qui présente la configuration suivante :

- Un passeur automatique de 15 échantillons
- Une anode de cuivre et un faisceau monochromatique  $K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$
- Des fentes de Sollers avec un angle d'ouverture de 0,04 rad
- Un détecteur X'Celerator Scientific qui permet des acquisitions hautes résolutions

Chaque acquisition dure 1 h et est effectuée avec un courant de 45 kV et une intensité de 30 mA.

Traitement des données

Les diffractogrammes sont traités qualitativement et quantitativement à l'aide du logiciel Profex ; interface graphique couplée au programme BGMN (Doebelin and Kleeberg, 2015).

L'analyse qualitative s'effectue par pointage des pics. Le logiciel permet une « recherche-correspondance » de la position des pics avec la base de données intégrée.

L'analyse quantitative s'effectue par raffinement de Rietveld, consistant à minimiser la différence entre un diffractogramme simulé et le diffractogramme mesuré (Fig. II-4). Les données d'entrées sont : (1) le diffractogramme, (2) le fichier de configuration contenant les paramètres utilisés lors de l'analyse, (3) le fichier structure de chaque phase, précédemment identifiées. Chaque fichier structure se compose du groupe d'espace du minéral, des paramètres de maille, des paramètres contrôlant la résolution du diffractogramme, de la taille des grains, et de la liste des positions atomiques. Les fichiers structures sont modifiés pour optimiser le fit entre les deux diffractogrammes. Il s'agit de :

- RP qui définit la forme générale de la courbe : plutôt Gaussienne, ou Lorentzienne
- B1 qui correspond à la taille des particules
- Et K2 qui correspond aux micro-contraintes

La qualité du fit est donnée par la courbe différentielle entre les deux diffractogrammes (I différence – Fig. II-4) et  $\chi^2$  (erreur du raffinement), qui doit idéalement valoir 1. En sortie on obtient la quantification des phases en wt%.

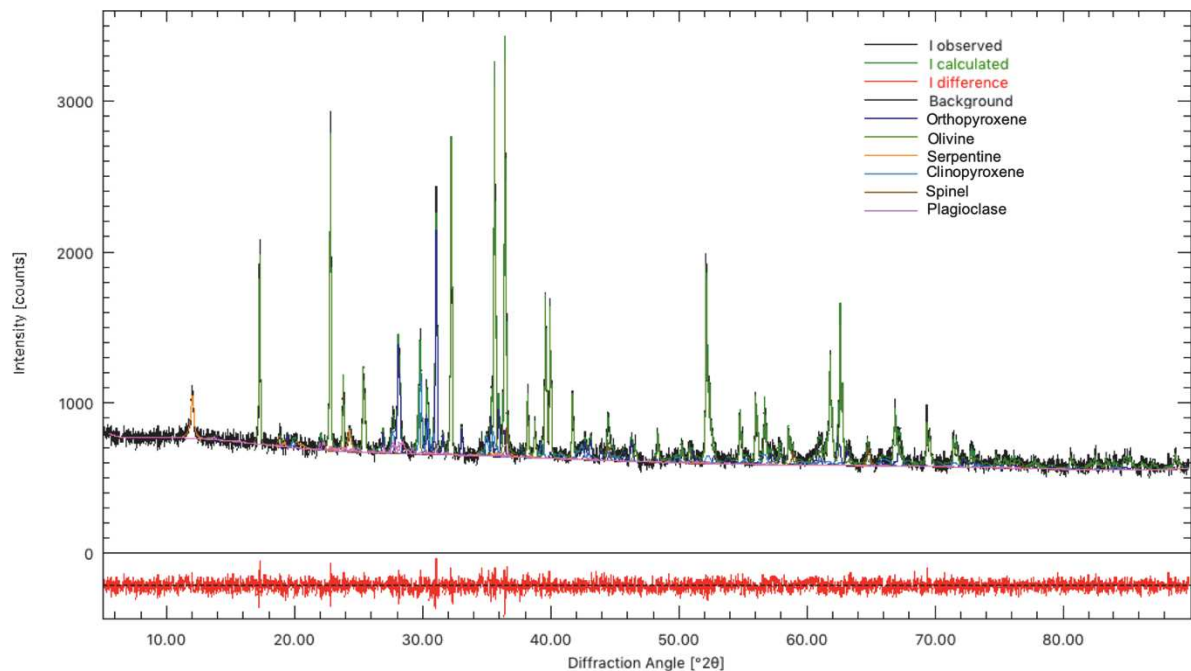


Figure II-4: Spectre DRX de l'échantillon TT1 du Turon, après traitement par raffinement de Rietveld, sous le logiciel Profex.

## II.2.2. Spectroscopie Raman

### Principe

La spectroscopie vibrationnelle Raman est une méthode d'analyse chimique non invasive. L'échantillon, préparé sous forme de lame mince, est illuminé par une source laser, faisant vibrer les liaisons atomiques/moléculaires qui le compose. Ces vibrations se matérialisent par

l'absorption du rayonnement incident, ou une émission photonique secondaire dont les longueurs d'ondes sont caractéristiques de chaque liaison. Le gain ou la perte d'énergie des photons émis par rapport aux photons incidents est traduit sur les spectres Raman par un déplacement en fréquence. Les bandes Raman observées à un déplacement en fréquence donné correspondent à l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels de la molécule analysée. Cette technique permet notamment de différencier les polymorphes de serpentine : chrysotile, lizardite, polygonale, et antigorite (Schwartz et al., 2013). Le spectre RAMAN de la serpentine s'étend de  $150\text{ cm}^{-1}$  à  $1200\text{ cm}^{-1}$  (basses fréquences) pour les vibrations autres que O-H et entre  $3600$  et  $3750\text{ cm}^{-1}$  (hautes fréquences) pour les vibrations des liaisons O-H, dont les agencements différentiels caractérisent les polymorphes de serpentine.

#### Conditions d'analyses

Les spectres sont acquis à l'aide d'un spectromètre Renishaw Invia au laboratoire Charles Coulomb (Université de Montpellier). Les analyses sont réalisées sur des lames minces polies de  $30\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les conditions du spectromètre Raman pour l'analyse des serpentines sont : un laser vert à  $532\text{ nm}$  (peu de fluorescence est enregistrée), un temps d'acquisition de  $10\text{ s}$ , 3 acquisitions par point d'analyse, une puissance de laser de  $15\text{ mW}$  utilisée à  $50\%$ .

#### Traitement des données

Les spectres Raman sont traités à l'aide du logiciel Wire de Renishaw. Ils sont corrigés des raies cosmiques (bombardement solaire) et du bruit de fond. La position des pics, à basses et hautes fréquences, permet de différencier les différentes espèces de serpentine. Dans les échantillons naturels, un mélange de plusieurs espèces peut être observé. C'est le cas dans notre étude avec un mélange de lizardite et chrysotile.

### **II.2.3. Electron BackScatter Diffraction (EBSD)**

#### Principe

Cette technique est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon incliné à  $70^\circ$ . Elle permet notamment de déterminer l'orientation des grains de l'échantillon. L'EBSD est généralement lié à un microscope à balayage (MEB) et comprend :

- Un faisceau focalisé d'électrons
- Un écran fluorescent sur lequel les électrons rétrodiffusés forment les diagrammes EBSD
- Une caméra à bas niveau de lumière qui capte en temps réel l'image de ces diagrammes

L'interaction électron – matière provoque la diffraction d'une partie des électrons, formant des cônes de diffraction. Ces cônes, projetés sur un écran, forment des bandes dites de Kikichi. Cette image est ensuite indexée pour obtenir les informations sur l'orientation cristalline du cristal.

### Conditions d'analyses

Deux appareils différents sont utilisés pour effectuer les analyses : un MEB conventionnel JEOL JSM 5600 et un MEB à canon à émission de champ CAMSCAN Crystal Probe X500. Les deux MEB sont équipés d'un détecteur EBSD. Le second offre l'avantage d'avoir une meilleure résolution spatiale, de quelques dizaines de nm contre une résolution de l'ordre du micron pour le premier. Il permet aussi de combiner les analyses cristallographiques aux analyses chimiques, vu qu'il est aussi équipé d'un détecteur à spectroscopie à dispersion d'énergie EDS. Les conditions d'analyse sur le JEOL sont : une tension d'accélération de 17 kV, une distance de travail de 25 mm et des conditions de vide de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa. Sur le CrystalProbe, elles sont : une tension d'accélération de 20 kV, courant de faisceau d'environ 5 nA et une distance de travail de 25 mm dans des conditions de vide contrôlé (environ 2 Pa dans la chambre). Les 6 échantillons analysés correspondent à des lames polies de 30  $\mu\text{m}$  placées sous vide.

### Traitement des données

Les pixels non indexés et les pixels isolés (ou « Wild spikes ») sont corrigés à l'aide des pixels voisins sous le logiciel CHANNEL5 (Oxford Instruments HKL). L'orientation cristallographique des minéraux est déterminée à partir des figures de pôles. L'orientation de chaque pixel, selon l'un des trois axes principaux (X, Y, Z), est donnée par sa couleur. L'orientation dominante du minéral ou l'orientation cristallographique préférentielle (Crystallographic Preferred Orientation CPO), est ainsi définie. Les données EBSD sont également traitées à l'aide du logiciel AZTEC afin de réaliser les cartes de phases des échantillons. Les cartes élémentaires (Si, Ti, Al, Cr, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ni, O, Cl) réalisées en EDS sont utilisées pour reconstruire les phases primaires et secondaires, et notamment la phase serpentine non indexée en EBSD.

## **II.2.4. Microfluorescence X ( $\mu$ -XRF)**

### Principe

L'interaction rayons X – matière provoque l'ionisation de l'atome. Pour revenir à son état fondamental l'atome émet de l'énergie sous forme d'un rayonnement X secondaire, ou fluorescence X. Cette méthode permet l'analyse semi-quantitative et quantitative de poudres mais aussi la réalisation de cartes élémentaires à partir de lames minces. L'appareil utilisé pour ces analyses est le spectromètre M4 Tornado de Bruker. Il se compose de :

- deux sources de rayons X : un tube en Rh (source principale) et un collimateur également en Rh (source secondaire) permettant l'analyse simultanée de l'ensemble des éléments chimiques du tableau périodique allant du Na à l'U.
- deux détecteurs en silicium de 60 mm<sup>2</sup> proposant chacun une résolution en énergie inférieure à 145 eV.



### Conditions d'analyses

Les analyses, cartographies chimiques sur lames minces, sont effectuées sous vide, à 20 mbar, pour permettre la mesure des éléments légers (Na, Mg, Al). Elles sont réalisées avec une taille de faisceau de 20  $\mu\text{m}$ , et un temps d'analyse de 3 ms \* le nombre de passage. Les cartes effectuées sont comprises entre 500 x 500 pixels et 800 x 800 pixels.

### Traitement des données

A partir des cartes élémentaires (Si, Ti, Al, Cr, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ni) issues des analyses  $\mu$ -XRF, les cartes de phases sont reconstruites sous Matlab. Le code Matlab utilisé est issu de Muñoz et al. (2008), également illustré dans Ulrich et al. (2014) et Muñoz et al. (2019). Le principe repose sur la sélection de pixel attribué à une « phase pure ». Par exemple, un pixel riche en chrome est estimé représentatif de la phase spinelle. Tous les pixels riches en chrome et présentant les mêmes compositions pour les autres éléments seront ainsi attribués à la phase spinelle. Les fichiers de sortie correspondent aux cartes des phases précédemment définies. Ces dernières sont ensuite intégrées au logiciel PyMca (Solé et al., 2007) pour corréler 3 cartes de phase. Ces 3 phases sont représentées dans le modèle de couleurs RVB.

## **II.2.5. Analyses géochimiques**

### *II.2.5.a. Analyses géochimiques bulk des éléments majeurs par fluorescence X*

Les échantillons (péridotites et sédiments) récoltés sur les trois massifs sont envoyés au laboratoire Geoscience laboratories (Ontario, Canada) afin de déterminer les concentrations en éléments majeurs et mineurs par fluorescence X ainsi que les volatils par perte au feu. La mesure de la perte au feu (volatils et O<sub>2</sub> avec l'oxydation de FeO en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est d'abord réalisée à 105°C sous atmosphère d'azote, puis à 1000°C. Les poudres sont ensuite chauffées pour produire un verre utilisé pour les analyses.

### *II.2.5.b. Analyses géochimiques in-situ des éléments majeurs: Microsonde électronique (EPMA)*

#### Principe

La microsonde électronique est une méthode non destructrice, permettant l'analyse de la composition chimique de petits volumes de matière. Un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon entraînant l'ionisation des atomes. Pour revenir à leur état fondamental, ces derniers émettent des électrons Auger et des photons appartenant à la gamme des rayons X et dont l'énergie est caractéristique de l'élément ionisé. Une analyse du spectre de rayons X émis permet de mettre en évidence les différents éléments constituant l'échantillon analysé.

#### Conditions d'analyses

L'appareil utilisé est une microsonde électronique CAMECA SX100 (Géosciences Montpellier). Les éléments majeurs (Si, Ti, Al, Cr, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ni) et les volatils (S, Cl) sont analysés sur des lames mince polies, préalablement recouvertes d'une fine couche de carbone. Les analyses sont effectuées avec une tension d'accélération de 20 kV, un courant de faisceau de 10 nA, un faisceau focalisé à <1  $\mu\text{m}$  et un temps de comptage de 20 à 30 s pour

tous les éléments mesurés. L'erreur, l'écart type et la limite de détection sur les mesures sont répertoriées dans le Tableau II-1 :

Tableau II-1: Ecarts types et limites de détections des minéraux principaux.

	Silicates n= 128	Spinel n= 19	Calcite n= 10	Serpentine n= 134
Standard deviation (wt%)				
SiO <sub>2</sub>	1.03	0.14	0.04	0.61
TiO <sub>2</sub>	0.07	0.08	0.06	0.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	1.11	-	0.27
MgO	0.21	0.36	0.03	0.40
FeO	0.66	0.60	0.10	0.66
MnO	0.05	0.05	0.10	0.47
CaO	0.20	0.03	1.55	0.23
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.05	-	0.22
K <sub>2</sub> O	0.01	-	-	0.35
NiO	0.06	0.07	0.09	0.40
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.44	15.02	0.04	0.29
SO <sub>2</sub>	0.04	-	-	0.40
Cl	0.01	-	-	0.02
Detection limit (ppm)				
Si	253	285	203	230
Ti	420	194	707	393
Al	204	309	-	186
Fe	429	501	519	456
Mg	291	300	585	335
Mn	408	276	864	383
Ca	323	349	465	284
Na	396	-	-	358
K	177	694	-	184
Ni	522	379	2343	545
Cr	828	311	425	590
S	326	201	-	318
Cl	177	-	-	163

La calibration des éléments est assurée par l'utilisation de standards : la wollastonite pour Si et Ca, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour Al, TiO<sub>2</sub> pour Ti, la forstérite pour Mg, l'hématite pour Fe, l'orthose pour K, l'albite pour Na, l'apatite pour P, des métaux pour Ni, Mn, Cu, de la barytine pour S et Ba, de la fluorite pour F et de la chloroapatite pour Cl. Les serpentines mais aussi les carbonates sont des minéraux riches en volatils H et C. Le total d'oxydes ne boucle pas à 100% mais respectivement à 86-90 wt% et 50 wt%. En début d'analyses des standards de phases primaires



(olivine et pyroxènes) dont le pourcentage total d'oxydes est de l'ordre de 99-100 wt% sont réalisées pour valider la qualité des analyses.

### *II.2.5.c. Analyses géochimiques des éléments en traces en roche totale : Spectroscopie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)*

Les teneurs en roche totale des éléments en traces (Li, Sc, Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, Pb, Th, U) et des terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) sont mesurées avec un spectromètre de masse ICP-MS Agilent 7700x (Géosciences Montpellier). Préalablement à la mesure ICP-MS, les poudres des échantillons subissent une attaque acide HClO<sub>4</sub>-HF et une dilution (pour être sous forme liquide). Les échantillons sont analysés après une dilution de 2000 pour les péridotites et de 8000 pour les sédiments.

#### Principe

Les solutions obtenues après l'attaque chimique sont introduites dans le spectromètre de masse. Ce spectromètre est constitué d'un analyseur quadripolaire et d'un détecteur. L'analyseur, constitué de barreaux aimantés, permet de séparer les ions de masse différentes. A un courant donné appliqué aux barreaux, un seul type d'ion, caractérisé par un rapport masse/charge donné, aura une trajectoire rectiligne lui permettant de traverser le quadripôle et d'atteindre l'analyseur. Une fois séparés, les ions sont envoyés au détecteur qui mesure le nombre d'impacts d'ions par unité de temps pour chaque masse. Les ions sélectionnés sont détectés et convertis en un signal électrique. Ce signal est traité en nombre de coups par seconde et converti en concentration d'élément en utilisant les étalons.

#### Conditions d'analyses

Les éléments et masses correspondantes analysés sont : 7Li, 45Sc, 47Ti, 49Ti, 51V, 55Mn, 59Co, 60Ni, 62Ni, 63Cu, 65Cu, 66Zn, 67Zn, 68Zn, 69Ga, 71Ga, 75As, 85Rb, 86Sr, 88Sr, 89Y, 90Zr, 93Nb, 117Sn, 118Sn, 121Sb, 123Sb, 133Cs, 137Ba, 138Ba, 178Hf, 181Ta, 208Pb, 232Th, 238U et les terres rares 139La, 140Ce, 141Pr, 146Nd, 147Sm, 151Eu, 158Gd, 159Tb, 163Dy, 165Ho, 166Er, 167Er, 169Tm, 172Yb, 173Yb, 175Lu. Les analyses sont répétées trois fois pour chaque élément. La procédure analytique est composée du passage :

- d'un « blanc machine » qui correspond au point 0 pour l'étalonnage.
- de trois blanc chimie pour vérifier la contamination lors des attaques chimiques.
- des solutions standards multi-élémentaires d'étalonnage.
- de 3 standards internationaux proches du matériel analysé avec pour les deux premières séries d'analyses: UB-N une serpentinite, JP1 une péridotite et DTS-2b une dunite, pour les deux premières séries d'analyses. Pour la troisième série (sédiments) les standards sont : COQ-1, une carbonatite et OU-6, une ardoise.
- de 2 standards internationaux différents du matériel analysé avec BIR-1 un basalte d'Islande et BHV-O un basalte, pour les deux premières séries. La troisième série comprend UB-N et BHV-O comme standards.
- de 16 échantillons pour la première série d'analyse, de 25 échantillons pour la seconde série, et de 9 échantillons pour la troisième série.

Les standards internationaux sont utilisés pour vérifier la qualité des mesures et du traitement des données. La mesure se décompose en une minute de stabilisation du signal suivi d'une minute d'analyse de l'échantillon. Un rinçage contenant une solution de 10% de HNO<sub>3</sub> et une solution de 2% de HNO<sub>3</sub> est effectuée entre chaque analyse. Le détail des blancs et des standards des analyses ICP-MS réalisées sur les péridotites est donné dans le Tableau II-2 :

Tableau II-2: Valeurs des blancs et moyennes et écarts types des standards des analyses des péridotites.

		Blank (ppm)	UB-N (ppm)		DTS-2b (ppm)		JP-1 (ppm)	
Mass	Name	n=5	n=4		n=4		n=2	
			Avg	Std dev	Avg	Std dev	Avg	Std dev
7	Li	22	26	4	1.8	0.3	1.54	0.09
45	Sc	3.8	12.9	0.9	3.2	0.2	7.6	0.6
49	Ti	<0	564	38	48	3	16	7
51	V	8	62	4	21	1	26.3	0.1
55	Mn	0.0	871	43	759	39	904	65
59	Co	1.2	93	5	123	6	108.2	0.6
62	Ni	35	1790	96	3382	181	2308	168
65	Cu	61	22	1	2.3	0.2	4.7	0.2
66	Zn	74	76	3	46	2	46	5
71	Ga	1.49	2.6	0.1	0.94	0.04	0.53	0.02
75	As	1.90	9.4	0.3	0.23	0.01	0.35	0.05
85	Rb	10	3.14	0.03	0.035	0.003	0.307	0.007
88	Sr	23	7.30	0.09	0.510	0.005	0.614	0.006
89	Y	0.41	2.28	0.04	0.033	0.001	0.09	0.01
90	Zr	4	3.58	0.08	0.160	0.004	5.7	0.3
93	Nb	0.98	0.051	0.000	0.0162	0.0002	0.039	0.001
118	Sn	32	0.265	0.005	0.58	0.01	0.05	0.03
123	Sb	0.56	0.437	0.008	0.617	0.004	0.0470	0.0003
133	Cs	0.45	11.6	0.2	0.0013	0.0001	0.041	0.003
138	Ba	28	24.6	0.6	11.5	0.3	10.8	0.9
139	La	0.78	0.317	0.004	0.0256	0.0003	0.032	0.005
140	Ce	0.99	0.726	0.008	0.0452	0.0002	0.062	0.006
141	Pr	0.12	0.108	0.002	0.00373	0.00009	0.0082	0.0008
146	Nd	0.61	0.555	0.007	0.015	0.001	0.033	0.003
147	Sm	0.10	0.197	0.003	0.0037	0.0003	0.0090	0.0004
151	Eu	0.01	0.081	0.001	0.0021	0.0002	0.003	0.001
157	Gd	0.18	0.33	0.01	0.0044	0.0001	0.01123	0.00002
159	Tb	0.02	0.061	0.002	0.00064	0.00002	0.0021	0.0002
163	Dy	0.08	0.431	0.007	0.0050	0.0003	0.0154	0.0005
165	Ho	0.032	0.098	0.002	0.00132	0.00004	0.0038	0.0002
167	Er	0.028	0.269	0.004	0.00482	0.00008	0.0127	0.0005
169	Tm	<0	0.0417	0.0004	0.00097	0.00005	0.0023	0.0002
173	Yb	0.06	0.283	0.005	0.0103	0.0002	0.0209	0.0007
175	Lu	0.02	0.0444	0.0008	0.00223	0.00007	0.00433	0.00003
178	Hf	0.14	0.141	0.002	0.0054	0.0002	0.153	0.006
181	Ta	0.07	0.0171	0.0005	0.0009	0.0001	0.0042	0.0005
208	Pb	28	12.32	0.05	3.742	0.002	0.11	0.03
232	Th	0.11	0.057	0.001	0.00326	0.00003	0.07	0.08
238	U	0.13	0.0421	0.0005	0.0004	0.0010	0.07	0.08

Le détail des blancs et des standards des analyses ICP-MS réalisées sur les sédiments est donné dans le Tableau II-3 :

Tableau II-3: Valeurs des blancs et moyennes et écarts types des standards des analyses des sédiments.

		Blank (ppm)	UB-N (ppm)		OU-6 (ppm)		COQ-1 (ppm)
Mass	Name	n=3	n=2		n=2		n=1
			Avg	Std dev	Avg	Std dev	Avg
7	Li	5	23	0	86.68	1.57	3.4
45	Sc	2.7	11.9	0.1	21.38	0.09	1
49	Ti	2.09	557	0	5468.84	11.57	732.6
51	V	5	70	0	139.01	0.57	158.2
55	Mn	56.2	1007	5	2196.75	0.90	3769.8
59	Co	6.2	108	2	29.57	0.20	2.4
62	Ni	59	2116	35	42.58	1.23	0.4
65	Cu	28	29	0	57.52	0.54	2.5
66	Zn	51	85	1	114.68	1.60	99.8
71	Ga	1.81	2.7	0.0	26.76	0.02	46.2
75	As	7.88	0.7	0.0	5.45	0.07	9.2
85	Rb	4	3.29	0.02	120.40	1.16	13.9
88	Sr	23	7.33	0.02	125.57	0.12	11644.1
89	Y	0.60	2.33	0.00	24.26	0.09	82.7
90	Zr	11	3.75	0.01	156.07	1.70	47.7
93	Nb	8.79	0.098	0.000	14.98	0.01	1818.6
118	Sn	16	0.358	0.018	2.46	0.01	0.4
123	Sb	2.84	0.072	0.006	0.48	0.01	0.2
133	Cs	0.50	11.0	0.0	7.74	0.02	0.2
138	Ba	29	21.2	0.1	440.90	0.06	1089.2
139	La	1.70	0.309	0.003	30.76	0.11	827.6
140	Ce	2.65	0.768	0.002	73.12	0.54	1759.8
141	Pr	0.24	0.116	0.002	7.56	0.03	147.7
146	Nd	1.41	0.599	0.002	28.83	0.18	447.3
147	Sm	0.42	0.212	0.009	5.67	0.02	51.4
151	Eu	0.23	0.079	0.002	1.25	0.01	13.5
157	Gd	0.12	0.32	0.01	4.83	0.04	28.4
159	Tb	0.17	0.059	0.000	0.76	0.01	3.6
163	Dy	0.00	0.419	0.005	4.66	0.04	17.1
165	Ho	0.059	0.094	0.001	0.96	0.01	2.9
167	Er	0.084	0.297	0.004	2.85	0.03	7.7
169	Tm	0.01	0.0447	0.0005	0.425	0.005	1
173	Yb	0.35	0.307	0.004	2.88	0.03	6.1
175	Lu	0.09	0.0474	0.0005	0.43	0.01	0.8
178	Hf	0.00	0.124	0.001	4.01	0.05	0.2
181	Ta	0.11	0.0135	0.0001	0.9752	0.0005	14.6
208	Pb	34	11.80	0.02	27.75	0.10	4.4
232	Th	0.15	0.099	0.001	10.44	0.14	11.1
238	U	0.24	0.0513	0.0006	1.75	0.05	13.0

Traitement des données

Les données sont corrigées des interférences principales sur Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Hf. Ces interférences sont issues de la formation d'ions poly-atomiques présentant la même masse molaire que l'isotope analysé. Les interférences sont corrigées à partir des solutions de calibration externe : A, A1, B1, H. Les équations de correction des concentrations sont :

$$^{151}\text{Eu} = I(151) - ^{135}\text{BaOH} - ^{134}\text{BaOH}$$

$$^{157}\text{Gd} = I(157) - ^{141}\text{PrO} - ^{134}\text{CeOH}$$

$$^{159}\text{Tb} = I(159) - ^{143}\text{NdO} - ^{142}\text{NdOH}$$

$$^{163}\text{Dy} = I(163) - ^{147}\text{SmO} - ^{146}\text{NdOH}$$

$$^{165}\text{Ho} = I(165) - ^{149}\text{SmO} - ^{148}\text{SmOH} - ^{148}\text{NdOH}$$

$$^{167}\text{Er} = I(167) - ^{151}\text{EuO}$$

$$^{169}\text{Tm} = I(169) - ^{153}\text{EuO}$$

$$^{173}\text{Yb} = I(173) - ^{157}\text{GdO}$$

$$^{175}\text{Lu} = I(175) - ^{159}\text{TbO}$$

$$^{178}\text{Hf} = I(178) - ^{162}\text{DyO}$$

$$^{181}\text{Ta} = I(181) - ^{165}\text{HoO}$$

Avec I(x) l'intensité mesurée sur la masse x.

Le niobium Nb et le tantale Ta ne créent pas d'interférences avec d'autres isotopes. Cependant, ils sont présents dans les capillaires en Téflon et peuvent être remobilisés lors des analyses. Les concentrations en Nb et en Ta sont calculées à l'aide d'équations prenant en compte les concentrations des éléments ayant des propriétés d'ionisation proches : zirconium Zr et hafnium Hf (Jochum et al., 1990). Les droites de calibration pour Zr et Hf permettent de calculer les concentrations en Nb et Ta, suivant les équations :

$$C_{\text{Nb}93} = \left( \frac{I_{\text{Nb}93}}{I_{\text{Zr}90}} \right) \left( \frac{M_{\text{Nb}93}}{M_{\text{Zr}90}} \right) (C_{\text{Zr}90}) (RSF_{\text{Nb/Zr}})$$

Avec  $C_{\text{Nb}93}$  et  $C_{\text{Zr}90}$  les concentrations de Nb et Zr,  $\frac{I_{\text{Nb}93}}{I_{\text{Zr}90}}$  le ratio des coups par seconde sur les masses 93 et 90,  $\frac{M_{\text{Nb}93}}{M_{\text{Zr}90}}$  le rapport des masses molaires de Nb93 et Zr90, et  $RSF_{\text{Nb/Zr}}$

(Relative Sensibility Factor), le facteur de sensibilité de Nb par rapport à Zr, calculé à partir d'une solution à 10 ppb de 9Be, 59Co, 115In, 140Ce, 208Pb, 209Bi et 238U.

$$C_{Ta181} = \left( \frac{I_{Ta181}}{I_{Hf178}} \right) \left( \frac{M_{Ta181}}{M_{Hf178}} \right) (C_{Hf178}) (RSF_{Ta/Hf})$$

Avec  $C_{Ta181}$  et  $C_{Hf178}$  les concentrations de Ta et Hf,  $\frac{I_{Ta181}}{I_{Hf178}}$  le ratio des coups par seconde sur les masses 181 et 178,  $\frac{M_{Ta181}}{M_{Hf178}}$  le rapport des masses molaires de Ta181 et Hf178, et  $RSF_{Ta/Hf}$  le facteur de sensibilité de Ta par rapport à Hf.

#### II.2.5.d. Analyses géochimiques in-situ des éléments en traces : ICP-MS par ablation laser (LA-ICP-MS)

##### Principe

Le LA-ICP-MS permet l'analyse in-situ des éléments en traces. La concentration en éléments traces est analysé dans les olivines, les orthopyroxènes, les clinopyroxènes, les amphiboles, et les serpentines. La zone à analyser de l'échantillon est ablatée à l'aide d'un laser à impulsion, produisant des particules transportées dans un flux d'hélium. Ils sont ensuite transportés au cœur d'un plasma d'argon induit (ICP) de haute température, générant des ions. Ces derniers sont introduits dans l'analyseur de masse et séparés en fonction de leur ratio charge/masse. On obtient un spectre temporel du nombre de coups reçus par unité de temps pour chaque isotope mesuré.

##### Conditions d'analyse

Deux systèmes d'ablation laser sont utilisés, l'un constitué d'une Plateforme GeoLas Q+ dotée d'un laser 193 nm Excimer CompEx 102 (Géosciences Montpellier ; AETE-ISO, OSU OREME), l'autre d'un laser 193 nm Resonetics M50 Excimer Ar/F (Laboratoire Magmas et Volcans ; Université de Clermont-Ferrand). Le laser est couplé à un spectromètre de masse à source plasma (ThermoFinnigan Element XR).

Les analyses sont réalisées sur des lames épaisses de 100  $\mu\text{m}$ , issues du même sucre que les lames minces de 30  $\mu\text{m}$ . Ces dernières sont préalablement analysées à la microsonde électronique. Les éléments traces et masses correspondantes analysés dans les phases primaires, les serpentines et les carbonates sont : 7Li, 45Sc, 47Ti, 49Ti, 51V, 52Cr, 53Cr, 55Mn, 59Co, 62Ni, 63Cu, 66Zn, 85Rb, 86Sr, 88Sr, 89Y, 90Zr, 93Nb, 123Sb, 137Ba, 139La, 140Ce, 141Pr, 146Nd, 147Sm, 151Eu, 157Gd, 159Tb, 163Dy, 165Ho, 167Er, 169Tm, 173Yb, 175Lu, 177Hf, 181Ta, 208Pb, 232Th et 238U. Une pré-ablation à 122  $\mu\text{m}$  de quelques secondes est réalisée avant chaque mesure. A Géosciences Montpellier, une énergie de laser de 10-12  $\text{J}\cdot\text{cm}^2$ , une fréquence de 7-8 Hz et une taille de faisceau de 102  $\mu\text{m}$  (pré-ablation à 130  $\mu\text{m}$ ) sont utilisés pour les analyses. Le temps d'analyse est d'environ 60 s, précédé d'une analyse du bruit de fond pendant 75 s. A LMV, une énergie de laser de 2.8  $\text{J}\cdot\text{cm}^2$ , une fréquence de 7 Hz et une taille de faisceau de 107  $\mu\text{m}$  (pré-ablation à 130  $\mu\text{m}$ ) sont utilisés pour les analyses. Le temps d'analyse est d'environ 90 s, précédé d'une analyse du bruit de fond de 60 s. Un verre rhyolitique synthétique NIST 612 et un basalte de référence BIR-1G sont mesurés entre chaque

session d'environ 10 analyses afin de vérifier l'exactitude et la reproductibilité des analyses. Au LMV, une calibration sur un basalte de référence BCR-2G est également réalisée entre chaque session. Les résultats des analyses du NIST et des standards sont répertoriés dans le Tableau II-4 :

Tableau II-4: Moyenne, écart moyen  $1\sigma$  et valeur de référence des mesures du NIST612 et BIR-1G à Géosciences et NIST612, BIR-1G et BIR-2G au LMV.

Element	GEOSCIENCES					LMV							
	Nist612		BIR-1G			Nist612		BIR-1G		BCR-2G			
	Avg n=22	1 $\sigma$ error	Avg n=17	$\sigma$	Pref value	Avg n=12	1 $\sigma$ error	Avg n=10	$\sigma$	Pref value	Avg n=10	$\sigma$	Pref value
Li7	41.59	0.97	3.15	0.12	3.20	41.54	1.09	2.41	0.06	3.20	7.49	0.1951	9.62
Sc45	41.05	0.46	44.11	0.86	43.21	41.09	0.41	45.68	0.55	43.21	32.81	1.4197	33
Ti47	48.11	0.53	6581.34	1393.42	5745.90	48.13	0.50	6109.13	93.79	5745.90	14704.63	389.5616	14144
V51	39.23	0.54	327.08	1655.59	320.60	39.25	0.66	308.99	4.82	320.60	401.79	9.1717	439.07
Cr52	39.90	0.59	414.65	1.59	392.00	39.88	0.09	239.09	2.65	392.00	26.64	0.8106	16.24
Mn55	38.44	0.46	1365.58	238.29	1340.59	38.43	0.16	1201.48	12.94	1340.59	1374.87	24.8861	1527
Co59	35.27	0.54	52.01	187.27	52.22	35.28	0.32	51.50	1.03	52.22	36.57	0.6592	38.92
Ni62	38.46	0.64	172.92	5.39	168.90	38.45	0.38	148.67	2.52	168.90	14.34	0.4272	12.53
Cu63	36.72	0.47	115.64	8.96	120.70	36.73	0.40	85.10	1.05	120.70	13.24	0.2779	18.60
Zn66	37.96	0.82	89.36	7.84	70.40	37.91	0.29	71.23	3.00	70.40	141.59	4.5064	154.47
Rb85	31.63	0.28	0.20	29.69	0.21	31.65	0.30	0.16	0.00	0.21	44.61	0.6763	49.50
Sr88	76.16	0.74	104.06	0.70	108.60	76.17	0.36	103.48	1.23	108.60	324.01	5.8232	330.00
Y89	38.25	0.31	14.11	3.23	15.60	38.26	0.36	12.62	0.19	15.60	33.01	1.3326	30.50
Zr90	35.99	0.27	12.74	1.97	14.80	36.00	0.36	12.45	0.20	14.80	184.76	5.7460	165.00
Nb93	38.07	0.31	0.51	3.93	0.55	38.09	0.44	0.46	0.01	0.55	11.31	0.2505	12.10
Sb123	38.49	0.86	0.57	0.01	0.46	38.44	0.28	0.45	0.02	0.46	0.25	0.0191	-
Ba137	37.76	0.52	6.08	2.52	6.75	37.76	0.23	5.42	0.07	6.75	646.75	6.1606	674.0
La139	35.79	0.41	0.61	1.65	0.63	35.79	0.31	0.52	0.00	0.63	23.16	0.5005	23.80
Ce140	38.37	0.50	1.86	0.41	1.92	38.36	0.21	1.57	0.03	1.92	49.85	0.7926	52.00
Pr141	37.18	0.44	0.36	0.34	0.37	37.17	0.30	0.30	0.00	0.37	5.89	0.1274	6.36
Nd146	35.26	0.44	2.34	0.01	2.40	35.24	0.23	2.05	0.02	2.40	26.14	0.5488	27.40
Sm147	36.73	0.40	1.08	0.03	1.11	36.71	0.29	0.96	0.01	1.11	6.09	0.1575	6.28
Eu151	34.45	0.40	0.51	0.14	0.52	34.45	0.24	0.46	0.01	0.52	1.81	0.0414	1.85
Gd157	36.97	0.46	1.75	0.01	1.81	36.95	0.19	1.53	0.02	1.81	5.86	0.1841	6.01
Tb159	35.94	0.47	0.33	0.04	0.36	35.92	0.24	0.32	0.00	0.36	0.97	0.0331	0.90
Dy163	35.98	0.38	2.51	0.01	2.54	35.98	0.19	2.22	0.03	2.54	5.85	0.1934	5.87
Ho165	37.88	0.47	0.56	0.07	0.57	37.89	0.23	0.49	0.01	0.57	1.17	0.0462	1.16
Er167	37.45	0.43	1.63	0.03	1.68	37.43	0.10	1.47	0.02	1.68	3.32	0.1237	3.30
Tm169	37.57	0.47	0.25	0.02	0.26	37.55	0.19	0.22	0.00	0.26	0.48	0.0188	0.47
Yb173	39.98	0.57	1.68	0.07	1.63	39.96	0.31	1.45	0.02	1.63	3.12	0.0994	3.14
Lu175	37.73	0.49	0.25	0.01	0.25	37.72	0.22	0.22	0.00	0.25	0.48	0.0186	0.45
Hf177	34.80	0.52	0.52	0.06	0.58	34.77	0.12	0.47	0.01	0.58	4.25	0.1714	4.21
Ta181	39.80	0.62	0.04	0.01	0.04	39.79	0.39	0.03	0.00	0.04	0.75	0.0222	0.74
Pb208	39.02	0.96	3.70	0.05	3.04	38.95	0.38	2.92	0.04	3.04	9.80	0.2020	10.90
Th232	37.26	0.62	0.03	0.00	0.03	37.22	0.36	0.03	0.00	0.03	5.44	0.1824	5.45
U238	37.20	0.78	0.02	0.04	0.01	37.19	0.53	0.01	1.51	0.0410	1.51	0.04	1.73
Pref value after Georem database													

### Traitement des données

Les données sont traitées sous le logiciel Glitter® (Griffin, 2008) qui utilise une méthode d'ajustement linéaire. Les concentrations déterminées à la microsonde électronique, en CaO pour les pyroxènes et les amphiboles et aux concentrations en SiO<sub>2</sub> pour les olivines et les serpentines sont utilisées comme standards internes. Les mesures sont calibrées à partir du standard NIST 612 (Pearce et al., 1997). Certains signaux peuvent résulter de mélanges de phases et sont donc filtrés. Les limites de détection sont 5 ppb pour les éléments les plus incompatibles et les terres rares à l'exception de Sr (0.1 ppm). Elles sont de 0.1 ppm pour Li, V, Sc, Mn, Cu, Co, et Zn, de 0.2 ppm pour Ti, de 0.3 ppm pour Cr, et Ni.



## II.3. Spectroscopie d'absorption X au seuil K du fer

### II.3.1. Le rayonnement Synchrotron

La courbure d'un faisceau d'électrons sous l'action de champs magnétiques, entraîne la perte d'une partie de leur énergie sous forme de photons : il s'agit du rayonnement synchrotron. Le fonctionnement d'un synchrotron est expliqué à partir de l'exemple du synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE) à Saint Aubin (Essonne), lieu des analyses. Le synchrotron se compose de 6 principaux éléments (Fig. II-5) :

- Un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons. Il est tout d'abord accéléré dans un accélérateur linéaire de 16 m de long, le LINAC (Linear Accelerator). Les électrons atteignent un premier niveau d'énergie de 100 MeV.

- Les électrons sont ensuite dirigés vers un second accélérateur, le Booster, qui leur permet d'atteindre l'énergie de fonctionnement de SOLEIL soit 2.75 GeV.

- Les électrons sont injectés dans l'anneau de stockage de 113 mètres de diamètre où ils tournent pendant plusieurs heures.

- Les aimants de courbure et les onduleurs (aimants alternés) vont dévier la trajectoire des électrons ou les faire osciller. Les électrons perdent alors de l'énergie sous forme de rayons X : « le rayonnement synchrotron ».

- L'énergie perdue à chaque tour par les électrons en émettant le rayonnement synchrotron est compensée par des cavités radiofréquence.

- Le rayonnement synchrotron est dirigé, et conditionné par des systèmes optiques vers les stations expérimentales au niveau des lignes de lumière.

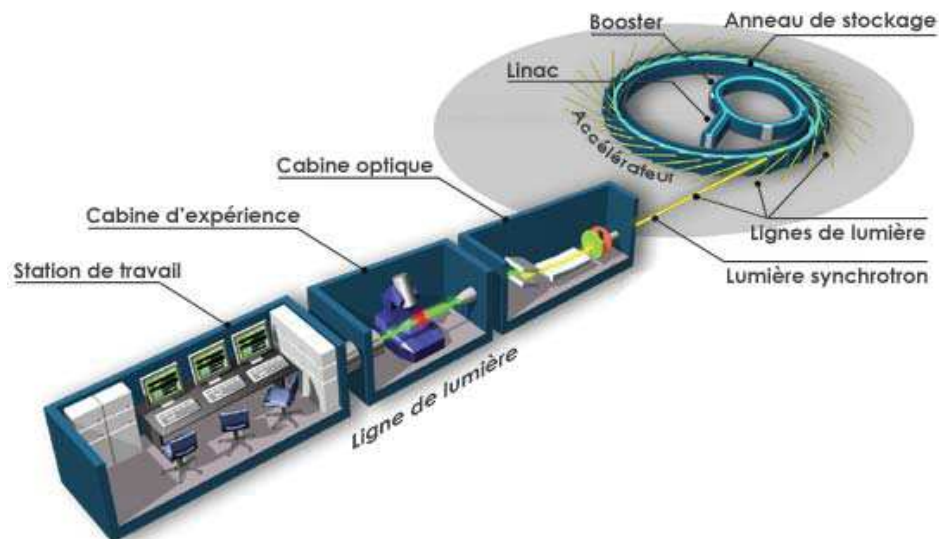


Figure II-5: Schéma d'organisation du synchrotron SOLEIL, depuis le LINAC jusqu'à une ligne de lumière. Issu du site internet du synchrotron SOLEIL.

Le synchrotron SOLEIL se compose de 29 lignes actives. Chaque ligne est définie pour des applications particulières.

### II.3.2. Spectres XANES (X-Ray Absorption Near Edge-Structure)

#### Généralités

La loi de Beer-Lambert décrit la décroissance exponentielle de l'intensité des rayons X lorsqu'ils traversent la matière :

$$I_t(E, x) = I_0(E) \times e^{(-\mu(E) \times x)}$$

où  $I_t(E, x)$  est l'intensité de la lumière transmise en fonction de l'énergie  $E$  et de l'épaisseur de l'échantillon  $x$ ,  $I_0(E)$  l'intensité du rayonnement incident,  $\mu(E)$  est l'absorbance. L'équation précédente peut également s'écrire sous la forme :

$$\mu(E) = \frac{\ln(I_t(E, x)) - \ln(I_0(E))}{-x}$$

Lorsque  $x$  est grand (échantillon épais),  $I_t(E, x)$  tend vers 0 (peu de lumière transmise), l'absorbance tend alors vers 0. Il est alors possible de mesurer l'absorbance par l'intensité de la fluorescence avec  $I_f(E)$  avec la relation :

$$\mu(E) = \frac{I_f(E)}{I_0(E)}$$

La méthode de spectroscopie d'absorption X (XAS) consiste à faire varier l'énergie du faisceau incident et suivre l'évolution de l'absorbance  $\mu(E)$  à proximité d'un seuil d'absorption. Le spectre ainsi obtenu peut se décomposer en trois domaines (Fig. II-6) : la région du pré-seuil et du seuil d'absorption qui constituent la partie XANES du spectre. Dans la région du pré-seuil l'énergie incidente est inférieure à l'énergie d'ionisation de l'élément sondé. Cependant, dans le cas de la première série des métaux de transitions, certaines transitions électroniques ont lieu depuis les niveaux de cœurs (niveau K ; orbitales 1s) vers des couches électroniques externes partiellement remplies (orbitales 3d, dans le cas du fer notamment). Ainsi, une partie des photons incidents est absorbée et conduit à la formation d'un pré-pic caractéristique. Le pré-pic renseigne en particulier sur l'état d'oxydation et la coordinence de l'élément mesuré. Lorsque l'énergie incidente augmente, elle atteint l'énergie d'excitation du seuil K du fer (dans le cas de notre étude). Le dernier domaine, non développé ici, correspond à la partie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) du spectre. Dans ce domaine, d'environ 50 eV à

1000 eV après le seuil d'absorption, l'absorbance possède une structure oscillante caractéristique.

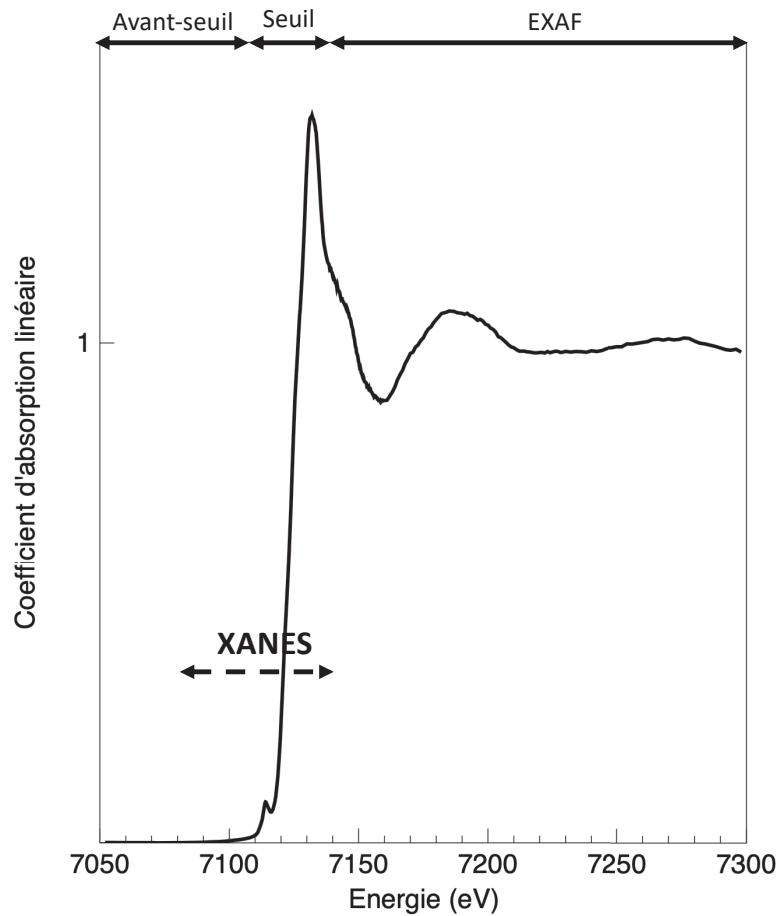


Figure II-6: Spectre d'absorption au seuil K du fer, composé de l'avant-seuil ou pré-seuil, du seuil et de la partie EXAF.

La hauteur du seuil d'absorption est dépendante de la concentration de l'élément (ici le fer) dans l'échantillon. La position du seuil de l'élément étudié est liée à la structure électronique de l'élément, et donc à sa charge électronique. La configuration électronique du  $\text{Fe}^{3+}$  lui permet d'obtenir une certaine stabilité, et donc une énergie d'ionisation plus élevée que le  $\text{Fe}^{2+}$ . Ainsi, l'état d'oxydation du fer est visible grâce au léger décalage issue de l'oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  (Fig. II-7).

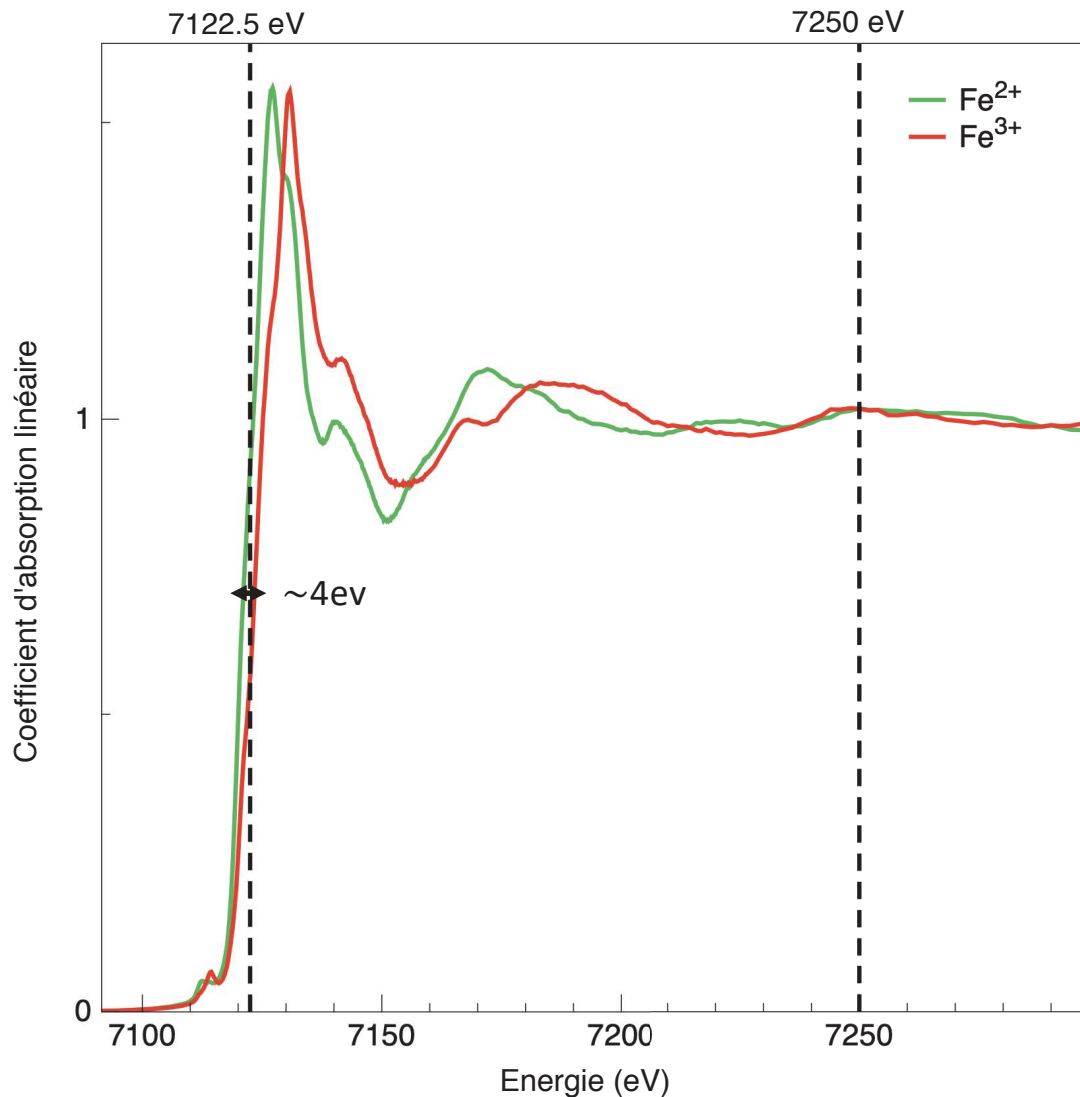


Figure II-7 : Spectres d'absorption au seuil K de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  montrant l'énergie d'ionisation du  $\text{Fe}^{3+}$  supérieure à celle de  $\text{Fe}^{2+}$ .

#### Conditions d'analyse

Pour notre étude, la ligne LUCIA (Ligne Utilisée pour la Caractérisation par Imagerie et Absorption) est utilisée (Fig. II-8). Cette dernière permet de travailler dans le domaine des rayons X dits « tendres » (0.8-8 keV) pour réaliser des expériences de spectroscopie d'absorption X (XAS) et de fluorescence (XRF) à partir d'un faisceau micro-focalisé.

La source est un onduleur de type APPLE-2. Il s'agit d'un assemblage périodique d'aimants (ici 32) permettant l'ondulation des électrons. Cette ondulation entraîne la production d'un champs horizontal et vertical permettant la polarisation du faisceau de photons dans toutes les directions. Directement après l'onduleur, un miroir sphérique permet de focaliser le faisceau en une source horizontale sur un ensemble de fentes réglables. Le faisceau est ensuite soumis à

un filtre passe-bas correspondant à deux miroirs plats avec un angle d'incidence variable. Ce filtre minimise la contamination par les hautes fréquences délivrées par l'onduleur. La convergence du faisceau est assurée par un monochromateur à double cristal en silicium Si(311). La focalisation finale du faisceau est assurée par un système de miroirs de type Kirkpatrick-Baez (KB). Il fournit une position stable du faisceau sur l'échantillon lors d'un balayage énergétique tout en donnant une distance de travail assez grande.

Les échantillons, poudres ou lames minces, sont placés sur une platine motorisée, située dans une chambre dans laquelle le vide est effectué (Fig. II-9). Pour obtenir une image optique de l'échantillon, deux microscopes (champs large et étroit) regardent à travers une fenêtre vers un miroir situé devant l'échantillon. L'intensité du faisceau incident est mesurée à l'aide d'une chambre à ions remplie d'hélium. Le détecteur de fluorescence est un FY.

Des cartes de micro-fluorescence sont tout d'abord réalisées. Les régions d'intérêt peuvent ensuite être sélectionnées afin de les analyser par XAS.

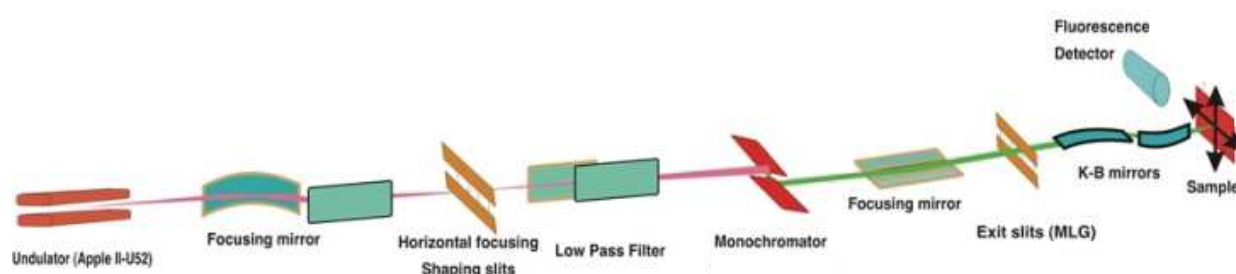


Figure II-8: Composition de la ligne LUCIA depuis la source jusqu'à la focalisation du faisceau de photons sur l'échantillon et la détection de la fluorescence.

Deux séries d'analyses, en roche totale et in situ, sont réalisées :

- Une première série en roche totale sur 30 pastilles, préparées à partir des poudres de 26 échantillons de péridotite, de 4 poudres de standards et d'une presse hydraulique. Ces analyses sont réalisées en faisceau défocalisé et permettent de déterminer la spéciation du fer en « roches totale » dans les échantillons. L'énergie du faisceau incident varie entre 7050 et 7300 eV avec une intensité de 4,77 mA et une taille de faisceau de 3,5 x 3,5  $\mu\text{m}$ .

- Une seconde série d'analyses, in situ, des zones d'intérêt définies sur 4 lames minces. Les cartes  $\mu\text{XRF}$  sont réalisées avec des pas de 3 à 20  $\mu\text{m}$  selon les zones et un temps d'acquisition de 100 ms par point. Les cartes  $\mu\text{XRF}$  obtenues sont couplées à des analyses  $\mu\text{-XANES}$  au seuil K du fer. Ces analyses permettent d'identifier la distribution du fer dans les phases primaires et secondaires mais aussi son état d'oxydation. Ces analyses sont réalisées en faisceau focalisé avec une intensité de 450 mA et une énergie de 7122.5 eV ou de 7250 eV.

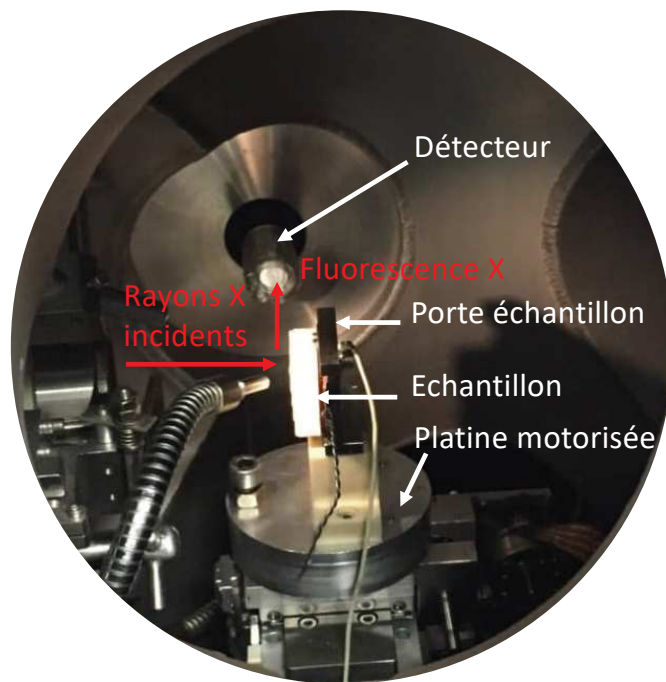


Figure II-9 : Détail de la chambre d'analyse avec un échantillon en place.

#### Traitement des données

Les spectres issus de la première série d'analyses mais également des points d'intérêts, sont normalisés à l'aide du programme XasMap (Fig. II-10; Muñoz et al., 2006; Muñoz et al., 2008). Les pré-pics sont déconvolués à l'aide de fonctions de pseudo-Voigt (somme d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne de même position et même aire), selon la méthode de Wilke et al. (2001) (Fig. II-10b). L'aire du pré-pic et la position en énergie du centroïde (centre de masse) sont ensuite calculés pour chaque spectre (en bulk et in-situ ; Fig. II-10c). Les paramètres d'aire et de centroïde permettent de déterminer respectivement la coordinence et l'état d'oxydation du fer. Le fer tétraédrique correspond à une aire plus importante que le fer octaédrique. Le fer oxydé correspond à un décalage du pré-pic vers les hautes énergies (spectre noir ; Fig. II-10).



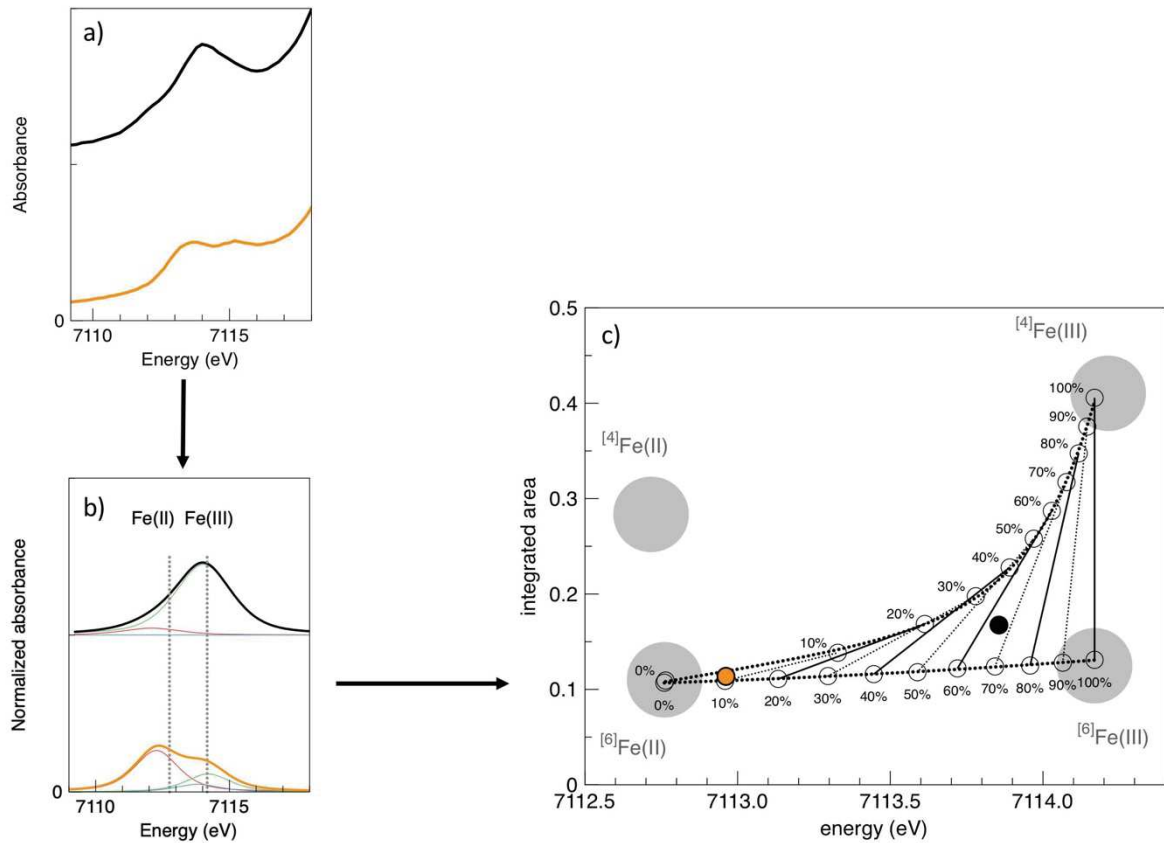


Figure II-10: Schéma de traitement des données pré-seuil depuis les données brutes non normalisées jusqu'à l'obtention des paramètres d'aire et de centroïde.

Dans les systèmes minéralogiques étudiés, le fer présente quatre pôles distincts selon son état de valence et sa coordinence. Afin de caractériser la valeur moyenne pour ces deux paramètres dans les échantillons étudiés, 4 minéraux standards sont utilisés et analysés (Fig. II-11).

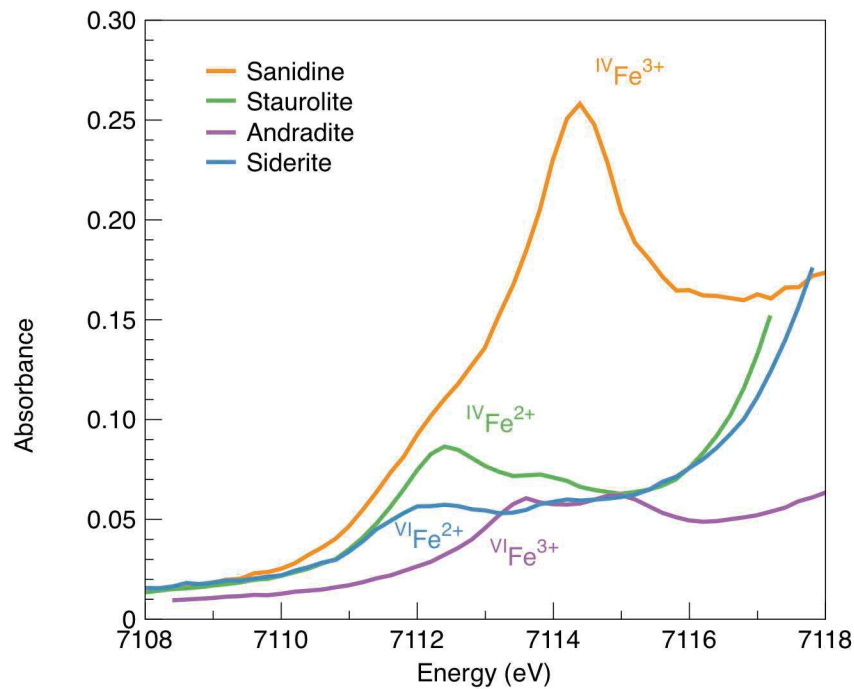


Figure II-11: Domaines du pré-seuil des spectres d'absorption au seuil K du fer des 4 standards. En bleu le staurotide, en rouge la sanidine, en vert la sidérite et en violet l'andradite.

Pour la seconde série d'analyses, 2 cartes  $\mu$ XRF par lame mince sont réalisées : une à 7122.5 eV au niveau du saut (information de l'état d'oxydation), et l'autre à 7250 eV dans la partie EXAFS (information de la concentration en fer). Les deux cartes sont corrigées de  $I_0$  (i.e., variations du faisceau incident) et du temps mort (i.e., quand le détecteur est incapable de mesurer la fluorescence) selon l'équation :

$$Fe_{7122} \text{ corrigé} = \frac{Fe_{7122} + Fe_{7122} * \frac{\text{Temps mort}}{100}}{I_0}$$

La carte corrigée à 7122.5 eV est divisée par la carte corrigée à 7250 eV pour s'affranchir de la quantité de fer. La carte obtenue est ensuite couplée à des analyses  $\mu$ -XANES (i.e., points d'intérêts) pour obtenir la carte d'oxydation du fer. Les données brutes et traitées sont visibles en annexe de l'article 2.

## II.4. Approche expérimentale

Au cours de la thèse des expériences hydrothermales sont réalisées afin de mieux contraindre les effets de la déformation, de la fugacité en hydrogène et de la pression sur la réaction de la serpentinisation. Pour cela deux types d'expériences sont menées, (1) des expériences longues (2mois et 1 an) en batch sur des carottes et des poudres issues du massif du Turon, (2) des expériences de courtes durées (maximum 1 mois) sur un micro-réacteur à fenêtre diamant afin de réaliser des expériences à faible volume mais haute pression. Les caractéristiques des appareils utilisés ainsi que le détail des expériences réalisées sont donnés ci-dessous.

### II.4.1. Expérience de serpentinisation en batch

#### Principe

L'autoclave TopIndustry (design R. Leprovost, construction TopIndustrie) est conçu pour atteindre des températures et des pressions maximales respectives de 300°C et 300 bars. Il est constitué de trois enveloppes en titane imbriquées et montées sur une structure métallique (Fig. II-12). Le titane présente une résistance mécanique élevée et une forte tenue à la corrosion, deux paramètres importants lors de nos expériences.

Le container étanche interne de volume 200 mL correspond à un tube de 20 cm de hauteur et de 3.8 cm de diamètre. Il contient les échantillons, placés dans un panier à trou en titane au contact du fluide. Le vide est effectué dans le container avec une pompe à vide pour minimiser la concentration d'oxygène dans le milieu. Le container est ensuite placé dans l'autoclave remplie d'eau, où le thermocouple fournit la donnée de température. L'ensemble est contenu dans un chauffant, reliée à une sonde qui assure la mise en température du système. La mise en pression hydrostatique du système est assurée par une pression d'azote agissant sur un multiplicateur de pression mécanique qui permet d'attendre des pressions trois fois supérieures à celle de la bouteille d'azote. Une vanne de prélèvement de volume 2.5 mL permet de récolter les gaz, dissous dans le fluide, par décompression (Fig. II-12).

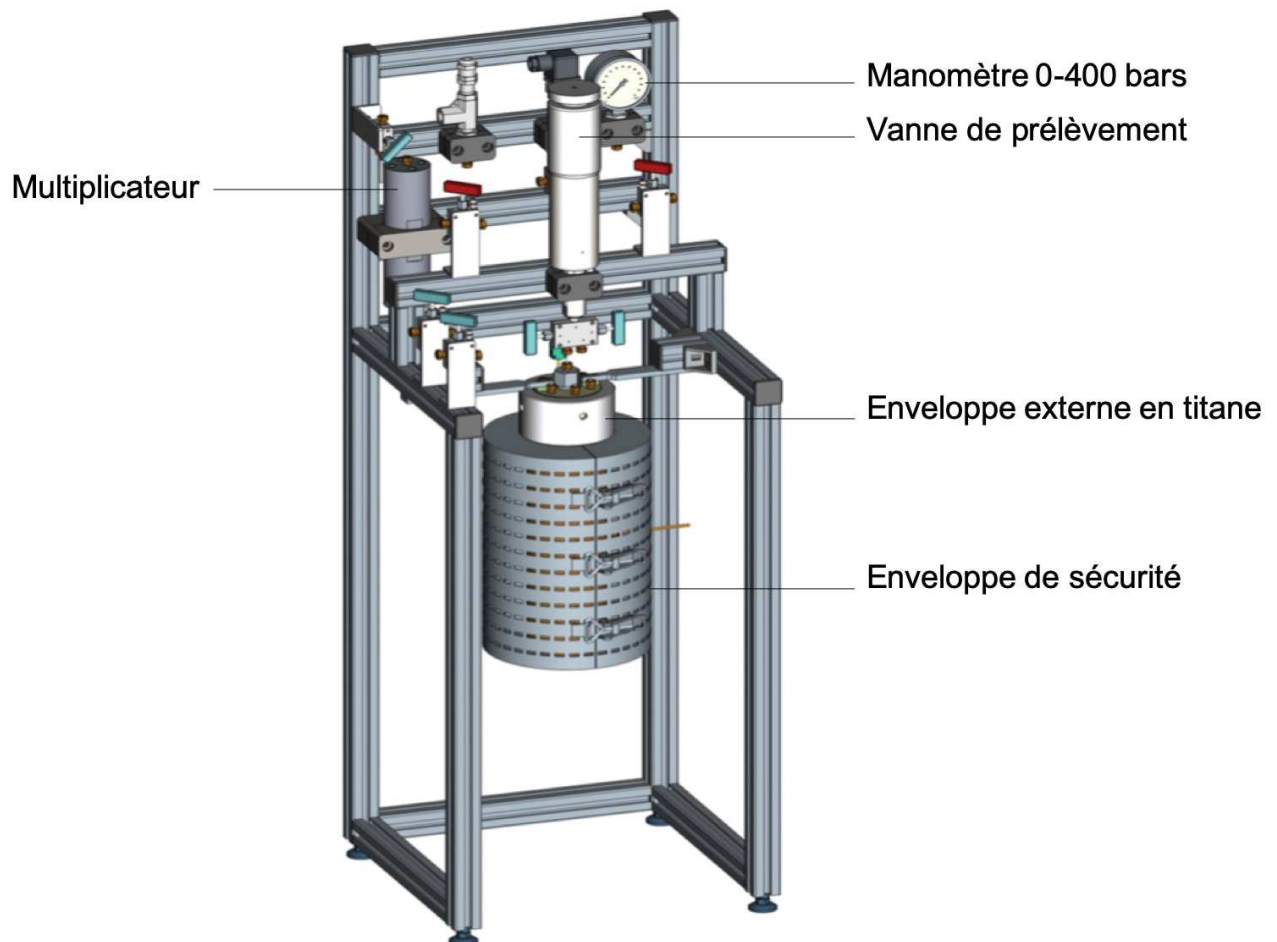


Figure II-12: Schéma de l'autoclave utilisé lors des expériences longues durées sur échantillons naturels carottés du Turon de la Técoière.

### Problèmes rencontrés

Lors des deux premières expériences, lancées respectivement en octobre 2018 et février 2019, une fuite de pression est enregistrée au niveau du joint de l'enveloppe interne. Les joints sont remplacés par des joints résistants aux hautes températures et aux interactions avec l'eau.

### Expériences

Deux principales expériences sont réalisées au cours de la thèse :

- Une expérience longue (417 jours) menée sur des échantillons naturels carottés du Turon.
- Une expérience courte (65 jours) menée sur des poudres de l'échantillon TT7 du Turon.

Les deux expériences sont menées à 230 bars et 250°C. Le fluide correspond à une eau de mer (NaCl 36g/L + eau MilliQ).

Les échantillons de la première expérience sont issus du massif de Turon. Des échantillons de péridotites non serpentinisés sont sélectionnés à partir des résultats de la partie 1 et 2 :(1)

la protomylonite TT1 et (2) la mylonite TT7. La sélection d'échantillons avec des degrés de mylonitisation différents permet également d'étudier l'impact de la déformation sur la cinétique de serpentinisation.

Chaque échantillon présente 3 préparations :

- Une carotte, de 3 mm de diamètre, préalablement analysée en microtomographie X au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs à l'UPPA à Pau. L'analyse en microtomographie est de nouveau réalisée à la fin de l'expérience. Cette technique nous permet d'imager, quantifier et comparer le réseau de fractures/fissures, la magnétite, et les minéraux primaires avant et après serpentinisation.

- Quatre carottes de 6 mm de diamètre (Fig. II-13). Les carottes sont respectivement retirées à 2, 6, 10 et 13.7 mois. Des sections polies, issues des coupes transversales des échantillons sont réalisés à l'atelier de litholamellage de Géosciences Montpellier. Une étude au microscope optique est effectuée pour déterminer les phases et les zones d'intérêt. Des cartes de phases (EBSD) sont réalisées pour quantifier les phases présentes. Une étude XANES in-situ est ensuite effectuée pour déterminer la distribution du fer dans les phases et sa spéciation.

- Une carotte, de 6 mm de diamètre, sertie afin de contraindre un écoulement transversal et déterminer les variations de volume liées à la réaction de serpentinisation.

Après 417 jours d'expérience, les carottes de la mylonite TT7 (3 et 6mm) ne présentent aucune évidence de réaction en lames minces, en EBSD, en micro-tomographie ou en spectroscopie XANES.



Figure II-13: Détail des carottes de protomylonite et de mylonite (après 6 mois de réaction).

Une seconde expérience, sur poudre de la mylonite TT7 du Turon, est réalisée. Deux granulométries sont préparées, 50-100  $\mu\text{m}$  et 125-250  $\mu\text{m}$ . Cinq mélanges (100% de chaque granulométrie, 50-50%, et 30-70%, respectivement) sont insérés dans dix tubes de 5 mm de diamètre et 7 mm de hauteur, percés de trous de 100  $\mu\text{m}$ . Les tubes sont placés aléatoirement dans un panier percé et immergé dans le fluide durant 65 jours.

### II.4.2. Expérience de serpentinsation avec OMER-HP

La cellule OMER-HP (design R. Leprovost, construction TopIndustrie) est une cellule type fenêtre diamant qui permet de suivre par méthode optique (Raman) l'évolution de la composition des phases solides et fluides lors d'expériences hydrothermales (P jusqu'à 2000 bars, T jusqu'à 400°C). Le dispositif se compose de trois éléments principaux : la cellule, le générateur de pression et le capteur de pression (Fig. II-14). Tous les éléments en contact avec le fluide, en dehors des diamants et d'un joint graphite, sont en titane.

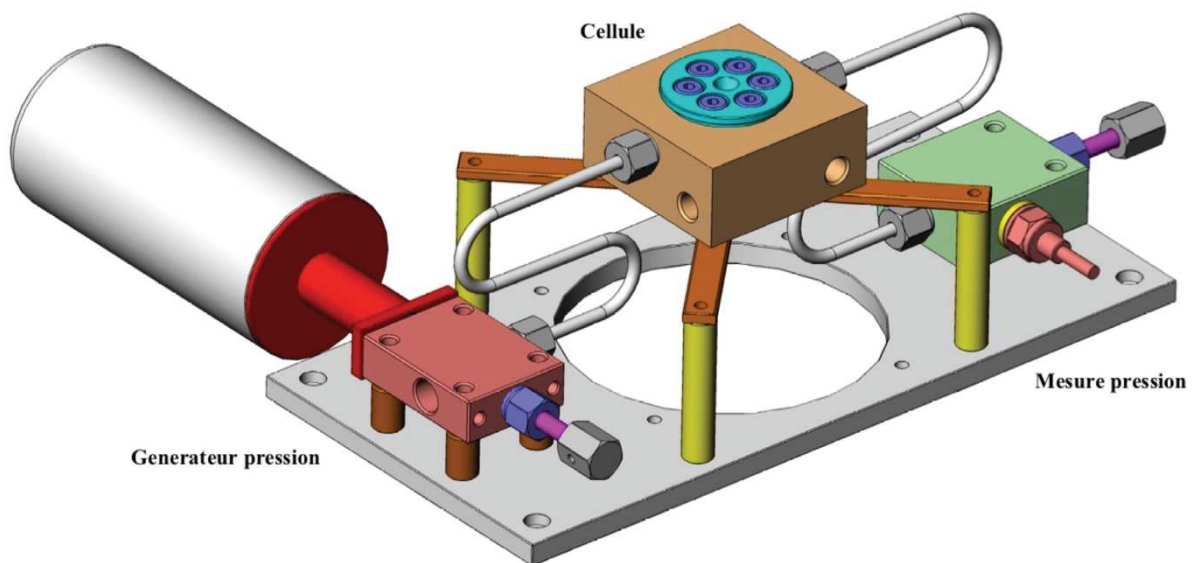


Figure II-14: Schéma du dispositif de la cellule OMER-HP.

Avant chaque expérience la cellule est nettoyée dans un bain à ultrasons, puis les diamants sont collés à leur socle grâce à une colle époxy résistante aux hautes températures. La cellule comprend deux diamants opposés qui délimitent une chambre de 0.05 mL (Fig. II-15) dans laquelle est placée le fluide, une eau salée (0.6 M NaCl), inséré à l'aide d'une seringue reliée à la vanne d'entrée de la cellule. Le diamant supérieur est enlevé pour permettre l'insertion des grains dans la chambre, au contact du fluide. Les grains sont des olivines de San Carlos déjà caractérisées et utilisées lors d'expériences d'altération hydrothermale réalisées par notre équipe (thèse de Sofia Escario, 2014-2018). Le diamant supérieur est ensuite remplacé. Le chauffage de la chambre s'effectue grâce à des cartouches chauffantes et le suivi de température est assuré par un thermocouple. Le dispositif est utilisé à 1000 bars et 280°C durant 2 à 3 semaines avec un suivi Raman en début, milieu et fin d'expérience.



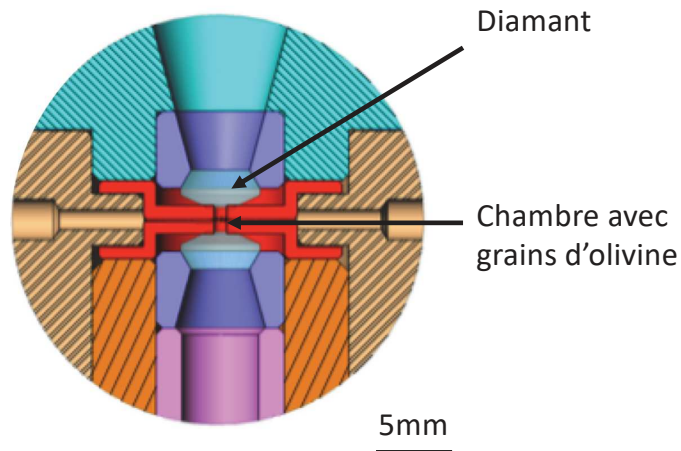


Figure II-15: Détail de la chambre à fenêtre diamant.

Des mesures Raman in-situ sont réalisées au laboratoire Charles Coulomb (Université de Montpellier). Un objectif x10 et un objectif x50 à grande focale sont utilisés pour observer les grains dans la chambre à échantillons. Les conditions du spectromètre Raman pour l'analyse sont : un laser vert à 532 nm, un temps d'acquisition de 60 s par zone spectrale (1 zone entre 100 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  et 1 zone entre 2700 et 3800  $\text{cm}^{-1}$ ), 3 acquisitions par point d'analyse, une puissance de laser entrée de 300 mW et de 4.12 mW en sortie. Un flux d'azote continu durant la prise de mesure, est mis en place à la surface de la cellule pour limiter la montée en température des objectifs et de la colonne du microscope. Une sonde de température permet de vérifier que la température ne dépasse pas les 50°C au niveau de l'objectif.

- Doebelin, N., Kleeberg, R., 2015. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *J Appl Crystallogr* 48, 1573-1580.
- Griffin, W.L., 2008. GLITTER: data reduction software for laser ablation ICP-MS. *Laser Ablation ICP-MS. In the Earth Sciences: Current practices and outstanding issues*, 308-311.
- Lagabrielle, Y., Asti, R., Fourcade, S., Corre, B., Poujol, M., Uzel, J., Labaume, P., Clerc, C., Lafay, R., Picazo, S., Maury, R., 2019. Mantle exhumation at magma-poor passive continental margins. Part I. 3D architecture and metasomatic evolution of a fossil exhumed mantle domain (Urdach lherzolite, north-western Pyrenees, France). *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 190.
- Muñoz, M., De Andrade, V., V., O., L., E., P., S., Susini, J., 2006. Redox and speciation micromapping using dispersive X-ray absorption spectroscopy: Application to iron in chlorite mineral of a metamorphic rock thin section. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7.
- Muñoz, M., Pascarelli, S., Aquilanti, G., Narygina, O., Kurnosov, A., Dubrovinsky, L., 2008. Hyperspectral  $\mu$ -XANES mapping in the diamond-anvil cell: analytical procedure applied to the decomposition of (Mg,Fe)-ringwoodite at the upper/lower mantle boundary. *High Pressure Research* 28, 665-673.
- Muñoz, M., Ulrich, M., Cathelineau, M., Mathon, O., 2019. Weathering processes and crystal chemistry of Ni-bearing minerals in saprock horizons of New Caledonia ophiolite. *Journal of Geochemical Exploration* 198, 82-99.
- Pearce, N.J., Perkins, W.T., Westgate, J.A., Gorton, M.P., Jackson, S.E., Neal, C.R., Chenery, S.P., 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter* 21, 115-144.
- Schwartz, S., Guillot, S., Reynard, B., Lafay, R., Debret, B., Nicollet, C., Lanari, P., Auzende, A.L., 2013. Pressure–temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites. *Lithos* 178, 197-210.
- Solé, V.A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, P., Susini, J., 2007. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62, 63-68.
- Ulrich, M., Muñoz, M., Guillot, S., Cathelineau, M., Picard, C., Quesnel, B., Boulvais, P., Couteau, C., 2014. Dissolution–precipitation processes governing the carbonation and silicification of the serpentinite sole of the New Caledonia ophiolite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 167.
- Vissers, R.L.M., Drury, M.R., Newman, J., Fliervoet, T.F., 1997. Mylonitic deformation in upper mantle peridotites of the North Pyrenean Zone (France): implications for strength and strain localization in the lithosphere. *Tectonophysics* 279, 303-325.
- Wilke, M., Farges, F., Petit, P.-E., Brown, G.E., Martin, F., 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An FeK-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist* 86, 714-730.

**Chapitre III : Étude minéralogique et géochimique  
de la serpentinisation en contexte de marge passive :  
étude des péridotites serpentinisées du Nord-Ouest  
des Pyrénées**

## Introduction

Une quarantaine de massifs de péridotites affleurent le long de la chaîne des Pyrénées. Ces massifs présentent des degrés d'altération contrastés avec une zonation Est/Ouest. En effet, l'Est des Pyrénées expose majoritairement des massifs peu altérés (<15 %) tandis que l'Ouest des Pyrénées se compose principalement de massifs fortement altérés (e.g., Fabriès et al., 1991). Cette variation du degré d'altération est associée à une exhumation différentielle du manteau entre l'est et l'ouest des Pyrénées (Clerc, 2012). L'exhumation du manteau sous continental pyrénéen, en lien avec l'amincissement extrême de la croûte, est datée de la fin de l'Albien (Jammes et al., 2009; Lagabrielle et al., 2010). Cependant, l'exhumation mantellique de l'est des Pyrénées se caractérise par une remontée très rapide, associée à des températures élevées, limitant le maintien de conditions optimales de serpentinisation. En revanche, les péridotites mantelliques localisées à l'Ouest des Pyrénées subissent une exhumation en deux étapes. La première étape depuis des profondeurs de 60 à 25 km (1050-950°C) est associée à l'orogénèse hercynienne. La seconde remontée s'effectue depuis des profondeurs de 25 km jusqu'à des niveaux plus froids (600°C), marqués par le développement d'une fabrique mylonitique (Fabriès et al., 1998; Vissers et al., 1997). La remontée plus lente du manteau sous continental permet le maintien des péridotites dans des conditions optimales de serpentinisation.

Pour cette raison notre étude se concentre sur les massifs de péridotites situées à l'ouest des Pyrénées. Trois massifs sont étudiés, d'ouest en est : Urdach-lès-Pernes (Urdach), Turon de la Técoûère (Turon) et Montaut. Ces massifs sont choisis pour leur localisation (proche du chevauchement frontal, proche de failles ou isolé), leur texture (à gros grains, mylonite) et leur degré d'altération variables (très serpentinisés pour Urdach et peu serpentinisé pour Turon). La première partie du chapitre se focalise sur le massif de Montaut, en particulier sur l'échantillonnage réalisé proche du chevauchement. La seconde partie se concentre sur l'étude des trois massifs, réalisée à partir d'analyses pétrologiques, minéralogiques et géochimiques, pour déterminer : (1) la nature du protolithe, (2) le nombre d'événements de serpentinisation ainsi que la variété de minéraux de serpentine, et (3) la nature des fluides impliqués dans la serpentinisation. Cette partie se présente sous forme d'un article soumis le 13/02/2021 au journal *Lithos* (accepté avec révisions, date d'envoi de la version corrigée : 13/06/2021). La version présente dans le manuscrit correspond à la version partiellement révisée. La dernière partie de ce chapitre se concentre sur l'apport des données EBSD dans l'identification des compositions chimiques des serpentines et leurs relations structurelles (entre serpentines + avec les minéraux primaires).

### III.1.Effets de la pédogénèse en bordure nord du massif de Montaut

Au Nord du massif de Montaut, le chevauchement frontal Nord-Pyrénéen place les unités de péridotites au-dessus de la série renversée de flysch du Crétacé supérieur (Labaume and Teixell, 2020). L'aménagement d'un nouveau chemin forestier permet d'observer et d'échantillonner les péridotites proches du chevauchement (MPN02-05 ; Fig. III-1).

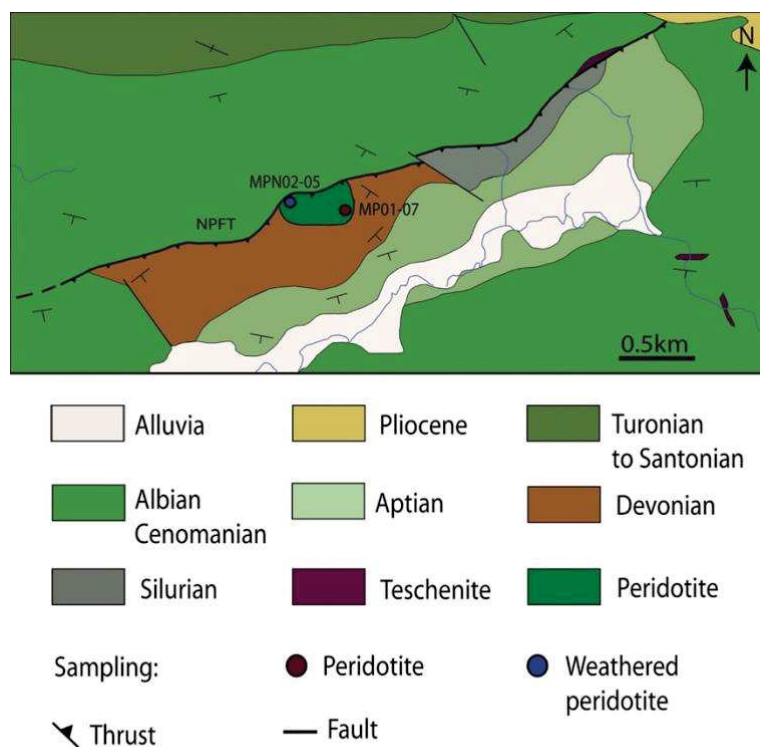


Figure III-1: Carte géologique du massif de Montaut modifiée d'après la carte géologique 1 :50000 du BRGM, avec la position des échantillons de la carrière (péridotite - rond rouge) et des échantillons au contact du chevauchement (weathered peridotite – rond bleu).

Les péridotites sont échantillonnées le long du chemin en direction du chevauchement (Fig. III-2a). Proche du chevauchement, une lentille composée de bandes cisailantes de lherzolite est observée et échantillonnée selon un profil vertical (Fig. III-2b). Les échantillons, peu consolidés et recoupés par des racines, témoignent de l'influence de la pédogénèse. L'étude des processus de serpentinisation est donc limitée pour les échantillons proches du chevauchement.



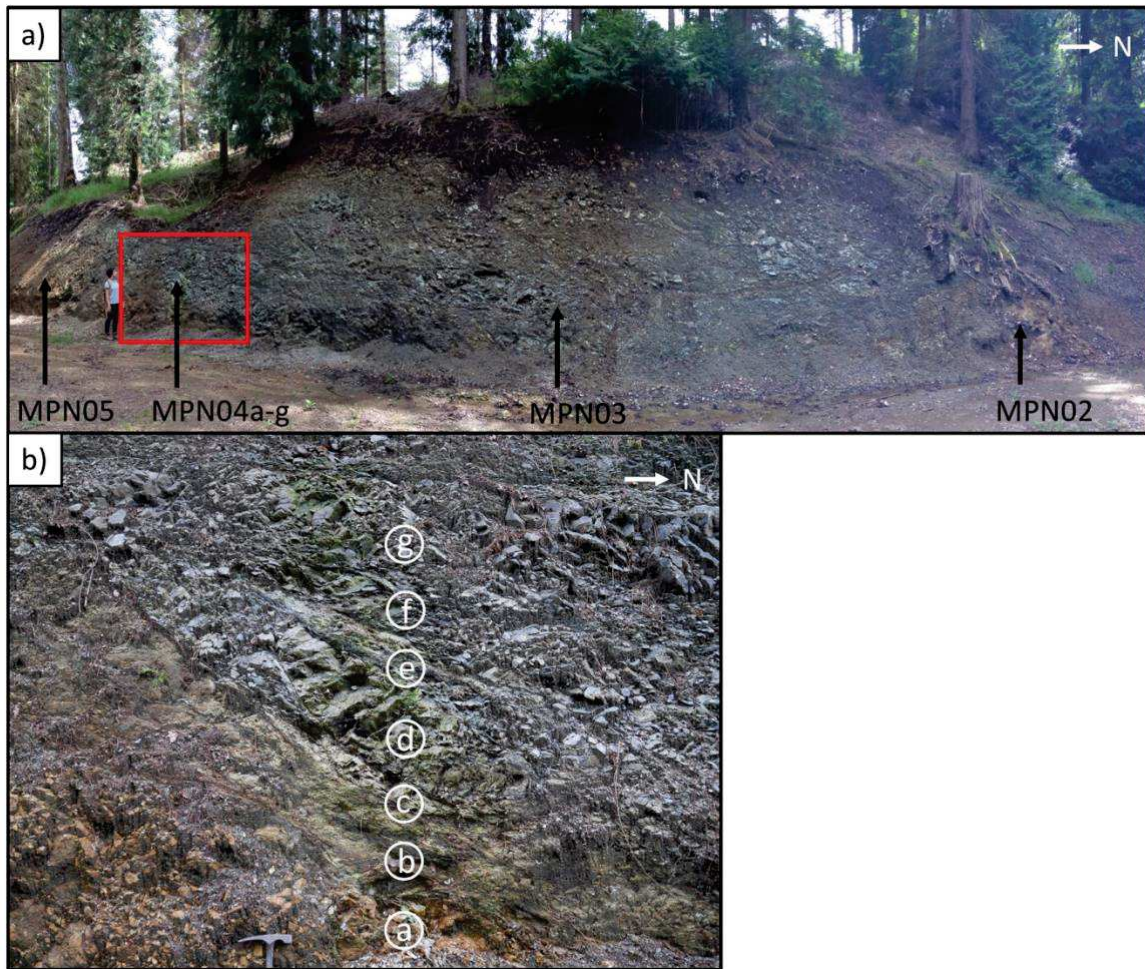


Figure III-2: Localisation des échantillons a) le long du chemin forestier en direction du chevauchement et b) le long de la lentille de lherzolite.

Une partie des échantillons est analysée par diffraction aux rayons X et sont comparés à l'échantillon MP01 de la carrière. L'analyse indique la présence de talc, de chlorite et d'argiles pour les échantillons proches du chevauchement (Fig. III-3)



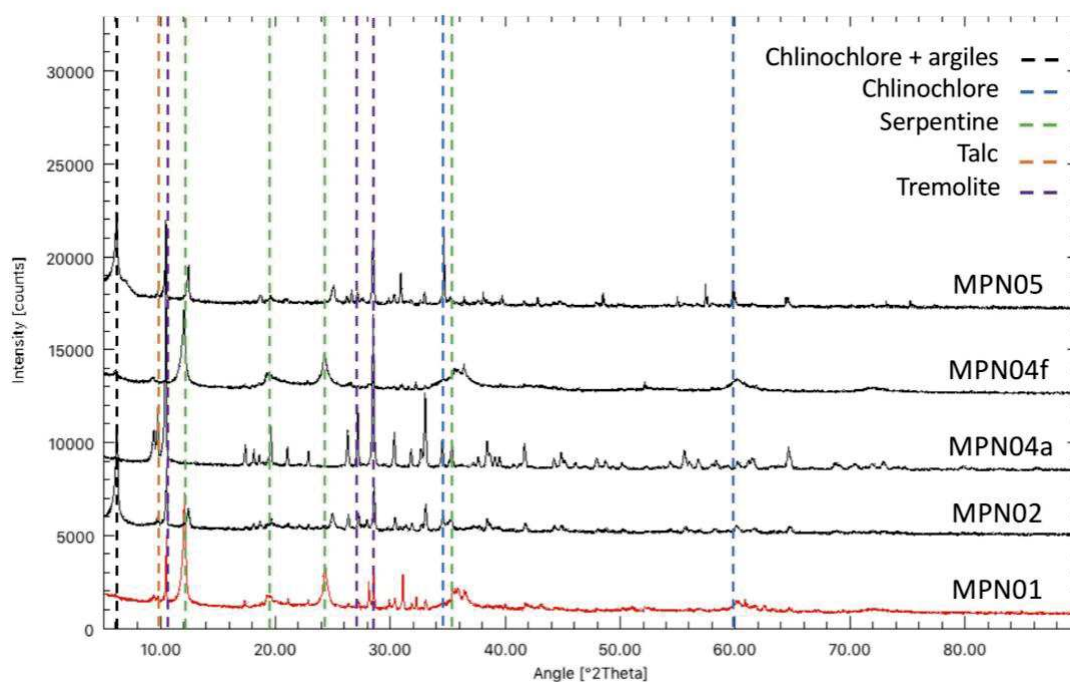


Figure III-3: Spectres DRX de l'échantillon MP01 de la carrière et des échantillons récoltés proches du chevauchement, avec l'identification des phases minérales principales.

La précipitation de talc et de chlorite au niveau de telles lentilles est typique des corps de péridotites de la zone Nord-Pyrénéenne (Saraillé and Urdach massifs, Corre et al., 2018; Lagabrielle et al., 2019a, b). La comparaison des spectres DRX indique que les pics de la phase serpentine présents sur l'échantillon MP01 diminuent fortement d'intensité lorsque le talc, le clinochlore et les argiles sont présents.

**III.2. Mineralogical and geochemical study of serpentized peridotites from the North-Western Pyrenees: new insights on serpentization along a magma-poor continental passive margin**

C. Tichadou<sup>1</sup>, M. Godard<sup>1, \*</sup>, M. Muñoz<sup>1</sup>, P. Labaume<sup>1</sup>, A. Vauchez<sup>1</sup>, E. C. Gaucher<sup>2</sup>, S. Calassou<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Géosciences Montpellier, CNRS, Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

<sup>2</sup> TOTAL, CSTJF, Avenue Larribau, 64018, Pau Cedex, France

An article submitted to Lithos

\*E-mail: Marguerite.Godard@umontpellier.fr

## ABSTRACT

The peridotite massifs from the North-Western Pyrenean belt are fragments of a short-lived mid-Cretaceous hyper-extended rift inverted by the Pyrenean orogeny. We studied the petrology, mineralogy and geochemistry of 32 hydrothermally altered peridotites from the Montaut, Turon and Urdach massifs. This study aims to bring new constraints on the nature of serpentinization processes from domains having experienced various degrees of crustal hyper-extension and mantle exhumation along passive margins, in a context analogous to non-volcanic ocean-continent transitions.

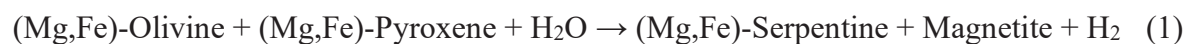
The three massifs studied are mainly composed of spinel-lherzolites, and sample the same sub-continental mantle lithosphere, as for Eastern Pyrenean refertilized-peridotite massifs. They display contrasted hydrothermal alteration degrees and serpentinization reaction paths during cooling, as shown for instance by their variable serpentine contents comprised between 14-100 wt%. The Montaut massif, located below an extremely thinned Paleozoic upper crust, records cooling from high temperature hydrothermal alteration (tremolite, talc and clinocllore;  $>500^{\circ}\text{C}$ ) to serpentinization with the formation of lizardite-chrysotile and magnetite ( $>200^{\circ}\text{C}$ ). The Turon peridotites, which remained below the detached Mesozoic pre-rift cover after complete removal of the crust, are little serpentinized and are magnetite-depleted suggesting serpentinization during the latest stages of cooling ( $<200^{\circ}\text{C}$ ). The Urdach massif comprises magnetite-bearing ophicalcites as well as magnetite-depleted serpentinites formed concurrently as mantle was exhumed to the sub-seafloor at margin toe (down to  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ). In the lack of magnetite, iron is systematically carried by Fe-rich lizardite. The formation or the lack of magnetite in peridotites cannot be tied solely to hydrothermal temperature as classically interpreted. Indeed, each massif shows selective enrichments in fluid mobile elements, in particular, Cs, Sb and Li, indicative of hydrothermal interactions with fluids deriving from neighboring sediments and continental crust, with likely mixing with seawater-derived fluids for the Urdach peridotites. Our results point to a significant role of fluid composition in the development of different reaction paths observed both from one massif to the other, and within the same massif in the case of Urdach.

The development of complex sequences of temperature-, and composition-controlled reaction paths distinguish serpentinization in the Western Pyrenees peridotites from that commonly observed in the oceanic sub-seafloor. A major outcome is the variable redistribution of iron between magnetite and serpentine minerals, that in turn likely results from redox conditions during serpentinization. These results suggest that the impacts of serpentinization on the production of hydrogen differ from passive margins to oceanic sub-seafloor.

Key words: passive margin; Pyrenees; serpentinization; iron distribution; reaction paths

### III.2.1. INTRODUCTION

Serpentinization results from the hydrothermal interaction, at temperatures below ~450°C, between aqueous fluids and the Mg-Fe-rich minerals dominant in the mantle lithosphere (olivine and pyroxenes) (e.g., Evans et al., 2013; Mével, 2003). It involves a suite of hydration and redox reactions (see examples of balanced reactions in Marcaillou et al., 2011) that can be written as:



The formation of additional hydrous phases (brucite, talc), carbonates, oxides and sulfides is commonly associated to serpentinization, depending on temperature (e.g., Evans, 2008; Klein et al., 2013; Malvoisin et al., 2012b; Mével, 2003; Seyfried et al., 2007), the respective amounts of Mg-Fe-rich mantle minerals (olivine, pyroxene; e.g., Frost and Beard, 2007; Klein et al., 2009) and the composition(s) of serpentinizing fluid(s) (e.g., Frost, 1985; Peuble et al., 2015; Schwarzenbach et al., 2013). This suite of hydrothermal reactions has important implications for plate tectonics and global (bio-)geochemical cycles (e.g., Deschamps et al., 2013; Escartín et al., 2003; Klein et al., 2015). They could also represent an alternative and natural source of carbon-free energy via dihydrogen production and CO<sub>2</sub> mineralization reactions (carbonation) (e.g., Gaucher, 2020; Kelemen et al., 2011).

Serpentinization is common where mantle is tectonically exposed along the divergent limits of tectonic plates and continents such as avolcanic oceanic spreading centres and passive margins (e.g., Evans et al., 2013; Guillot et al., 2015; Mével, 2003; Pérez-Gussinyé and Reston, 2001). It modifies the chemical and physical properties of the lithospheric mantle (e.g., Bach et al., 2004; Evans et al., 2013; Mével, 2003; Paulick et al., 2006) and by reducing the strength of peridotites to that of serpentines, it favors the development of large detachment faults (e.g., Escartín et al., 2003). These tectonic processes are considered as a major mechanism for the exhumation of deep mantle domains at ocean-continent transitions (OCT, e.g., Guillot et al., 2015; Manatschal, 2004; Pérez-Gussinyé and Reston, 2001). Extreme thinning of the continental crust and faulting allow serpentinizing fluids to infiltrate the mantle lithosphere down to depths of 10-15 km (e.g., Beslier et al., 1993; Manatschal, 2004). Yet, in spite of its importance for understanding continental break-up and incipient oceanization, serpentinization at passive margins remains poorly constrained. The main reason is the geological complexity over which hydrothermal processes can take place in these domains, from the cold and thick continental lithosphere to deep oceanic subseafloor.

Most of our understanding of the mineralogical and (bio-)geochemical processes associated to serpentinization at passive margins is based on the study of serpentinized peridotites drilled during the Ocean Drilling Program (1985-2003) along the conjugate Iberian-Newfoundland Margins. These studies have revealed that serpentinization in this most oceanward domain of a magma-poor passive margin was taking place at low temperatures (<200°C) in contrast to mid-ocean ridge serpentinizing environments (e.g., Albers et al., 2021 and references therein; Klein et al., 2015; Schwarzenbach et al., 2013). This difference in serpentinization conditions between these two oceanic domains raises the question of the

mineralogical and geochemical impact(s) of further changes in hydrothermal conditions closer to the continent. Mantle peridotites from fossil OCTs in Alpine orogenic belts expose both the continental and oceanic endmembers of fossil passive margins (e.g., Tasna, Manatschal et al., 2006; Lower Platta, Muntener et al., 2009; and Totalp, Van Acken et al., 2008 in the Alps) thus representing a unique opportunity to document these processes (e.g., Manatschal, 2004).

This study focusses on the North Pyrenean orogenic belt, that preserves relicts of subcontinental mantle exhumed in a distal margin setting during the mid-Cretaceous rifting that preceded the Pyrenean convergence (e.g., Clerc et al., 2012; Lagabrielle and Bodinier, 2008; Lagabrielle et al., 2010; Teixell et al., 2018). We present the result of a petrological, mineralogical and geochemical study of variously serpentinized peridotites from three orogenic peridotite massifs of the Chaînons Béarnais (Western Pyrenees) (Fig. III-4). The Urdach-Les Pernes (thereafter referred to as Urdach), has been interpreted as representative of the most basinward (distal) domain of the Pyrenean rift, where the mantle was exhumed to the sea-floor (e.g., Lagabrielle et al., 2019a; Lagabrielle et al., 2019b). The Turon de la Técoùère (thereafter referred to as Turon) and Montaut massifs have more proximal, continentalward positions in this system, although both belong to hyper-extended domains (Lagabrielle et al., 2010). The aim of the study was: (1) to determine the nature of the mantle protolith, (2) to identify the sequences of alteration, from rifting to convergence, and (3) the nature of the fluids involved in these processes. These results were used to discuss the conditions and reaction paths for serpentinization along magma-poor passive margins.

### III.2.2. GEOLOGICAL SETTING AND SAMPLING STRATEGY

#### *III.2.2.a. Geology of the Pyrenees*

The Pyrenean orogen is a 400 km east-west trending continental fold and thrust mountain belt (Fig. III-4a) resulting from the convergence between the Iberia and Eurasia plates during the Late Cretaceous-Cenozoic (see Teixell et al., 2018, and references therein). It followed a major episode of rifting associated with the plate motion of Iberia with respect to Eurasia during the mid-Cretaceous opening of the North Atlantic and the Bay of Biscay oceanic domains. Continental thinning and mantle exhumation occurred along the margins of the Iberia and Eurasia continental plates. In particular, hyper-extension of the distal margins locally resulted in the complete removal of the continental crust in the rift axis, with the pre-rift Mesozoic cover detached along the Upper Triassic directly resting above the exhumed mantle, or even with local outcrops of mantle rocks at the sea-floor (e.g., Clerc and Lagabrielle, 2014; Lagabrielle et al., 2019a; Lagabrielle et al., 2019b; Lagabrielle et al., 2010). The high thermal gradient resulting from mantle unroofing induced a high temperature (HT)- low pressure (LP) metamorphism of the Mesozoic sediments, with a decreasing intensity from the Eastern (500-600°C) to the Western Pyrenees (around 300-350°C, with local maxima up to close to 500°C) (e.g., Clerc et al., 2015). As the Iberia plate started converging towards the European plate (Late Santonian), the rifted domains were inverted, and peridotite bodies were pinched, into what became the North Pyrenean Zone (NPZ), an east-west trending domain limited to the south by the Axial Zone of the belt and to the north by the North Pyrenean Frontal Thrust (NPFT (e.g., Teixell et al., 2018).

Forty peridotite massifs, up to a few kilometers across, outcrop along the NPZ, embedded into Mesozoic sediments and often associated with bodies of Paleozoic crust (e.g., Fabriès et al., 1998; Fabriès et al., 1991; Fig. III-4a). The peridotites comprise dominantly spinel lherzolites associated to subordinate harzburgites, and abundant pyroxenites (see review in Bodinier and Godard, 2003). They represent dominantly the products of harzburgite refertilization by percolating basaltic melts during continental lithosphere thinning (Le Roux et al., 2007). The Eastern Pyrenees (EP) peridotites are distinguished by the occurrence of high temperature amphibole-pyroxenite dykes crosscutting metasomatized harzburgitic protoliths, in association to Cretaceous alkali magmatism, previous and/or contemporaneous to crustal thinning and mantle exhumation (e.g., Bodinier et al., 1988; Bodinier et al., 1990; Fabriès et al., 1991). The peridotites exposed in the Central and Western Pyrenees (Fig. III-4a, thereafter referred to as Western Pyrenees (WP) peridotites) are characterized by the prevalence of clinopyroxene-rich foliated spinel peridotites and the greater development of low temperature high stress textures (e.g., mylonites, Fabriès et al., 1991; Vissers et al., 1997). They comprise variously clinopyroxene-rich lherzolites often associated with spinel websterites, and rare harzburgites. Amphibole is occasionally observed associated to subsolidus re-equilibration textures as fine disseminated Ti-pargasite and plagioclase forming after spinel (e.g., Turon) or hydrothermal actinolite replacing pyroxenes (e.g., Urdach). These characteristics reveal contrasting petrogenetic pathways for the EP and WP peridotites (Fabriès et al., 1998). First, the WP peridotites record a stage of decompression (1050-950°C; 50-60km to ~25km) similar to the single decompression cooling stage associated to lithospheric thinning recorded by the EP peridotites. Then, they record a second stage of uplift and cooling (down to 600°C) and equilibrate at depths shallower than the EP peridotites (~15km to 0km for Urdach massif, Fabriès et al., 1998). This second stage of mantle exhumation recorded by the WP peridotites was likely coeval to the mid-Cretaceous rifting. The fast cooling, high-stress deformation, and tectonic denudation recorded by WP peridotites represent a sequence of processes analogous to those affecting peridotites exhumed at OCTs (Manatschal et al., 2006).



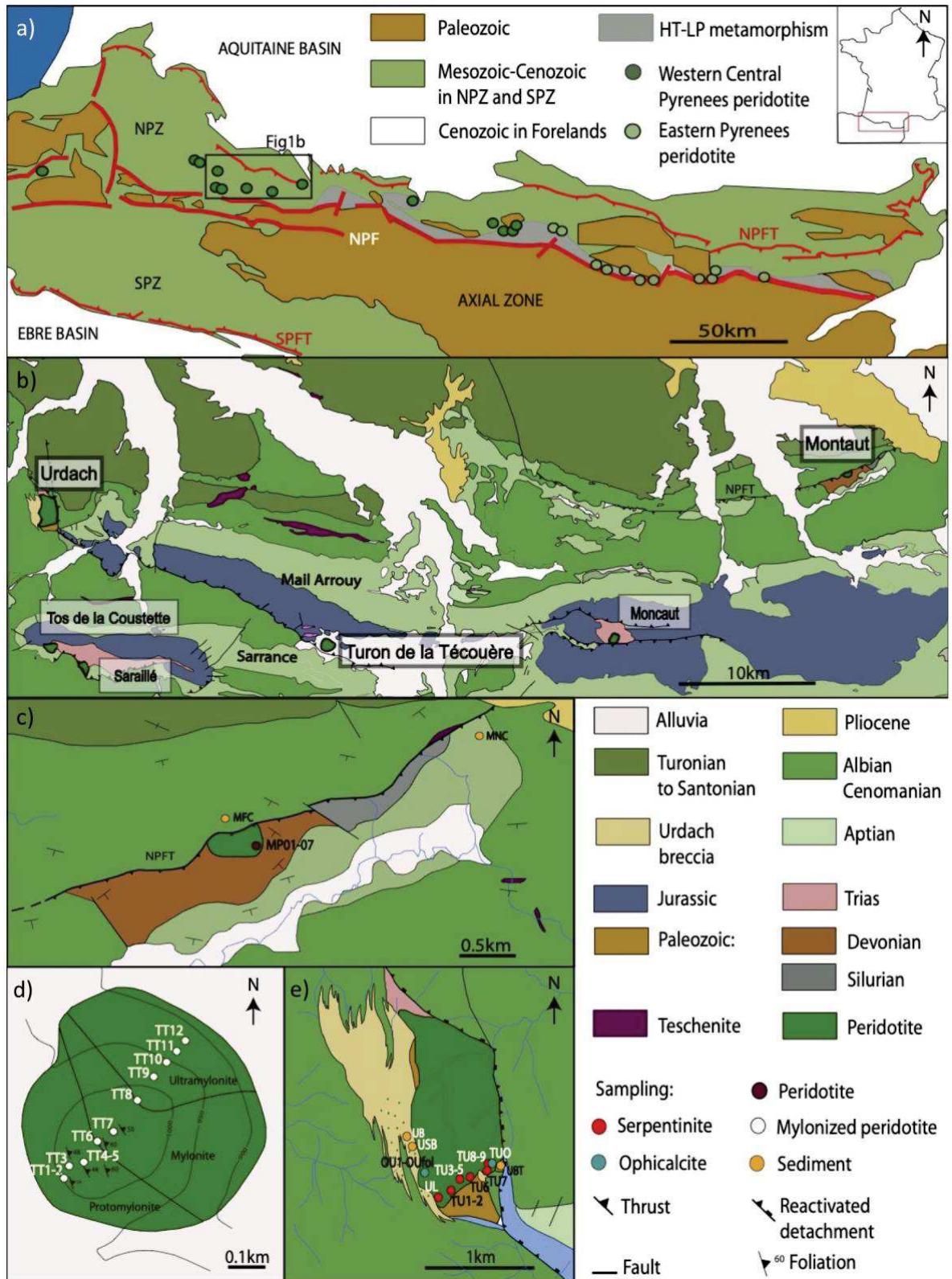


Figure III-4: a) Geological map of the Pyrenees with location of the main peridotite massifs (modified after Clerc et al. (2012)). b) Geological map of the northern part of the Chaînons Béarnais with location of the peridotite massifs after BRGM 1:50000 geological maps. Sampling locations in the c) Turon massif (after Vissers et al. (1997)), d) Montaut massif e) Urdach massif (after Lagabrielle et al. (2019b)).

*III.2.2.b. Sampling the peridotites of the Chaînons Béarnais (Western Pyrenees)*

We studied three WP massifs, Turon, Montaut and Urdach (Fig. III-4b), all part of the Chaînons Béarnais, a 50 km-long segment of the western NPZ (Fig. III-4b) constituted by a system of E-W trending Jurassic to Aptian carbonate ridges (Labaume and Teixell, 2020). The peridotite bodies occur at, or close to, the base of the Mesozoic succession and structural restoration links the studied massifs to the evolution of the European margin of the mid-Cretaceous rift system (Lagabrielle et al., 2019a; Lagabrielle et al., 2019b; Lagabrielle et al., 2010). Most of the available information on the petrology and geochemistry of these peridotite bodies results from the studies of Fabriès et al. (1991, 1998).

*i) Montaut massif*

The Montaut massif is a 0.45 km wide peridotite body located at the hanging wall of the NPFT and overlain by about 200m of Devonian schists themselves covered by Aptian limestone followed by Albian flysch (Fig. III-4b-c). The massif is thrust northward by the NPFT above an overturned series of Upper Cretaceous flysch (Labaume and Teixell, 2020) and has been little investigated before this study. It comprises dominantly highly serpentinized lherzolites (Fabriès et al., 1998; Fabriès et al., 1991). Two peridotite outcrops were selected for sampling: (1) an ancient quarry of massive and highly serpentinized peridotites (6 samples) cross-cut by pyroxenites (1 sample; Fig. III-4c); and (2) the contact with the NPFT newly exposed by a recent road clearance (7 samples). Close to the NPFT, a lenticular layer composed of shear band of talc-bearing serpentinized lherzolite was observed (see supplementary figure III-1); it is a feature common in the NPZ peridotite bodies where it is associated to chlorite precipitation (Lagabrielle et al., 2019a). However, preliminary investigations showed that the geochemistry of the NPFT peridotites has been significantly modified by acid forest soil weathering so we focused our study on the quarry samples. Two sediments were collected: one sample of Cenomanian flysch at the footwall of the NPFT, and one sample of Aptian limestone located at the east of the peridotite body (Fig. III-4c).

*ii) Turon massif*

The Turon peridotite massif, on the Bénou plateau, is a hill of about 700 m diameter, bounded by Quaternary glacial deposits (Fig. III-4b, d). It is embedded in the Upper Triassic complex (Keuper facies, carbonates and ophite) at the base of the Mail Arrouy thrust unit (Labaume and Teixell, 2020). The Turon peridotites are little to moderately serpentinized lherzolites mylonitized in the stability field of spinel or plagioclase. From the south-west to the north-east their microstructure is gradually switching from protomylonites to mylonites then ultramylonites, while spinel is progressively replaced by plagioclase, supporting that mylonitization occurred during exhumation (Vissers et al., 1997). Protomylonites and mylonites display a moderately to steeply NE-dipping foliation and a gently SE-plunging to subhorizontal lineation (Vissers et al., 1997) suggesting transtensional exhumation. Peridotites were collected along a transect from south to north: 5 protomylonites (i.e., <50% of fine-grained matrix), 2 mylonites (i.e., fine-grained matrix between 50 and 90%) and 5 ultramylonites (i.e., >90% of fine-grained matrix) (Fig. III-4d). Two samples of sedimentary rocks were collected: one from a lens of Triassic marl located 300 m north of the Turon massif, and one of Upper

Aptian limestone from the quarry located in the footwall of the Mail Arrouy thrust, 500 m south of the massif.

*iii) Urdach massif*

The Urdach massif is a 1.5 km peridotite body located at the western termination of the Mail Arrouy thrust unit (Fig. III-4b). Lagabrielle et al. (2019b) proposed that the massif is deformed by a west-vergent anticline. On its western side, the peridotite is stratigraphically overlain by a sedimentary breccia (debris flow deposits and olistolites) comprising abundant talc-bearing and serpentinized peridotites, Paleozoic continental crustal rocks and subordinate Mesozoic sediments, and showing lateral transitions to the upper Albian syn-rift flysch. Hectometer-sized lenses of Paleozoic continental crust are locally intercalated between the peridotite and the breccia (Lagabrielle et al., 2019b; Lagabrielle et al., 2010; Fig. III-4e). On its eastern side, the massif is separated from the Mail Arrouy Mesozoic series by a fault system corresponding to the merging of two major low-angle extensional shear zones now inverted by the Pyrenean orogeny: (1) the crust-mantle detachment, a deep structure located between the subcontinental mantle and Paleozoic continental crust and (2) the cover décollement, a shallow structure, located in the Upper Triassic Keuper facies at the base of the pre-rift Mesozoic sediments (Lagabrielle et al., 2019a, b; Fig. III-4e).

The Urdach massif comprises: (1) serpentinites in the central part of the massif, and (2) variously carbonated and serpentinized peridotites (ophicalcites) exposed in two quarries at the south-west and south-east limits of the massif. The presence of ophicalcites, sedimentary breccias with peridotites and Paleozoic clasts and of the breccia-flysch lateral transitions was interpreted as evidence of seafloor exposure occurring at the end of Albian (e.g., Clerc et al., 2013; Lagabrielle et al., 2010). We sampled 9 serpentinites and 4 ophicalcites along an E-W transect in the southern part of the massif (Fig. III-4e). Two brecciated peridotites from the Urdach breccia, and one sample of Cretaceous flysch were also collected to the south-east of the massif (Fig. III-4e).

### III.2.3. METHODS

The 32 peridotite/serpentinite samples were analyzed using various analytical techniques. The structure, lithology and mineralogy of the WP samples were determined from field and hand sample observations, optical microscopy, X-Ray Diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Mineral compositions were analyzed in-situ by Electron Probe Micro-Analyzer (EPMA) and Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). The bulk rock geochemistry of the samples was determined using X-Ray Fluorescence (XRF) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Sample preparation, analytical and data processing protocols are reported in Supplementary Material A1, and summarized thereafter.

XRD analyses were performed on powders with a Malvern Panalytical X-Pert PRO diffractometer (RRXG facility, Charles Gerhardt Institute, University of Montpellier, France), using a large X-ray beam emitted by a Cu- K-alpha beam with 45 kV accelerating voltage and

30 mA current. XRD data were processed using PROFEX (Doebelin and Kleeberg, 2015). Identified minerals and modal estimates are reported in Supplementary Material Table A2.

Raman spectroscopy was performed using a Renishaw Invia spectrometer (Charles Coulomb laboratory, Montpellier University, France) operating with a wavelength of 532 nm and a power of 15 mW, coupled to an open microscope equipped with 50x objective or 100x objective lens (Leica N Plan), which give a spatial resolution of approximately 1-2  $\mu\text{m}$ . The spectral region investigated was from 100 to 3800  $\text{cm}^{-1}$ . The Raman spectrometer was calibrated using the Si peak at 520  $\text{cm}^{-1}$  prior to analysis. Spectral data were identified by comparison to the RRUFF spectral database (Lafuente et al., 2015).

EPMA analyses were performed with a CAMECA SX100 equipped with five wavelength-dispersive X-ray spectrometers (Géosciences Montpellier, Montpellier University, France) using a 20 kV accelerating potential and 10 mA beam current. Point analyses were realized with 30 s counting times and elementary maps (Si, Al, Mg, Fe, Ni, Cr, Ca) with a dwell time of 50 ms and a step of 3  $\mu\text{m}$ . Detection limits are reported in Supplementary Material Table A3.

Bulk major element compositions were measured by XRF at Geoscience Laboratories (Ontario Geological Survey; Canada). The samples were first run for Loss On Ignition (LOI). The ignited samples were fused with a borate flux to produce the glass beads for analyses.

Bulk trace element concentrations (Li, Sc, Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, Pb, Th, U and Rare Earth Elements (REE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) were measured on samples prepared in the Géosciences Montpellier clean lab facility (Montpellier University, France), using an Agilent 7700X quadrupole ICP-MS (AETE-ISO, OSU OREME, France). Procedural blanks and the values obtained for certified reference materials are reported in Supplementary Material Table A4.

In-situ trace element concentrations (Li, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sb, Ba, REE, Hf, Ta, Pb, Th and U) were determined in olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, amphibole and serpentine by LA-ICP-MS, using a Element2 XR ICP-MS coupled to a Geolas automated platform with a 193 nm Excimer G2 (AETE-ISO, OSU OREME, France) and an Element XR ICP-MS coupled to a 193 nm Resonetics M50 Excimer Ar/F (LMV, University of Clermont-Auvergne, France). Values obtained for certified reference materials are reported in Supplementary Material Table A5.

Pressure was calculated using the FACE geobarometer based on the analysis of clinopyroxene-orthopyroxene-plagioclase-olivine assemblages in mantle peridotite (Fumagalli et al., 2017). This mineral association was observed only in the fine-grained matrix of the Turon peridotites. Temperatures were determined with 3 thermometers giving decreasing closure temperatures: the  $T_{\text{REE}}$  thermometer (Liang et al., 2013), and the  $T_{\text{Ca-in-Opx}}$  and  $T_{2\text{-Px}}$  thermometers (Brey and Köhler, 1990; Wells, 1977). The  $T_{\text{REE}}$  thermometer is based on the distribution of REE between orthopyroxene (Opx) and clinopyroxene (Cpx) and, due to slow



diffusion rates of trivalent cations relative to divalent cations in pyroxenes, it gives temperature estimates close to crystallization temperatures (Liang et al., 2013). The  $T_{Ca-in-Opx}$  thermometer ( $T_{Ca-in-Opx}$ ; Brey and Köhler, 1990) is calculated using the Opx Ca composition. The  $T_{2-Px}$  thermometer is based on the exchange of several elements including Ca, Na, Mg and Fe between Cpx and Opx (Brey and Köhler, 1990; Wells, 1977). The diffusion of Ca in Cpx is faster than in Opx and it results that the  $T_{Ca-in-Opx}$  thermometer gives higher equilibrium temperatures than the  $T_{2-Px}$  thermometer.

These thermometers rely on the control of temperature and pressure on the partitioning of chemical elements between Opx and Cpx ( $T_{REE}$ ,  $T_{Ca-in-Opx}$ ) or within a single Opx ( $T_{2-Px}$ ). For this study, we considered only samples in which we could identify mineral pairs in equilibrium. None were found in the highly altered Montaut and Urdach peridotites. Also, identifying minerals large enough to be analyzed was challenging in the Turon mylonites and ultramylonites, thus limiting the number of samples in which temperatures could be calculated.

### III.2.4. RESULTS

#### III.2.4.a. Petrology and mineralogy

Results are reported in Supplementary Material Table A2 and A3 and summarized in Table 1.

##### *i) Montaut massif*

The Montaut samples are coarse-grained spinel lherzolites (Fig. III-5a), including one crosscut by a pyroxenite vein (sample MP03). They are highly altered and relicts of olivine, orthopyroxene and clinopyroxene are rare. Amphibole (tremolite, 1-27 wt%) is present in all samples, commonly along the rims of clinopyroxene (Cpx). Talc (3-15 wt%) is observed forming at the expense of pyroxenes. Clinocllore (3-26 wt%) was identified in most samples. Spinel is typically altered to ferrichromite at the rim. All samples are highly serpentinized (serpentine = 50-70 wt%). Bastite replaces (the rims of) pyroxenes and amphibole (Fig. III-5a). Mesh serpentine forming after olivine is observed in all samples, in association with magnetite grains aligned along mesh veins (Fig. III-5b). It comprises a mix of lizardite-chrysotile. Brucite is not observed. We identified four types of serpentine veins, MV1, MV2, MV3 and MV4 (Fig. III-6). MV1 veins are several cm-long and large (1 to 6 mm thick) veins (Fig. III-6a-b); they have a granular texture. MV2 veins are 3 mm thick veins bordered by magnetite; they have a fiber texture. MV1 and MV2 veins are composed of lizardite-chrysotile mix. MV3 veins are 3 mm thick magnetite-rich banded veins (banding parallel to vein edges - Fig. III-6a-b). They are the only chrysotile veins identified in the Montaut samples. Their structure and morphology indicate a formation by extension or extensional shearing during serpentinization (Andreani, 2004). Veins MV1, MV2, MV3 are subparallel but MV3 locally crosscuts the MV1 and MV2 veins (Fig. III-6d-e). All are cross-cut by MV4 veins (Fig. III-6a-b). The MV4 veins were too thin (<0.5 microns) to be analyzed.

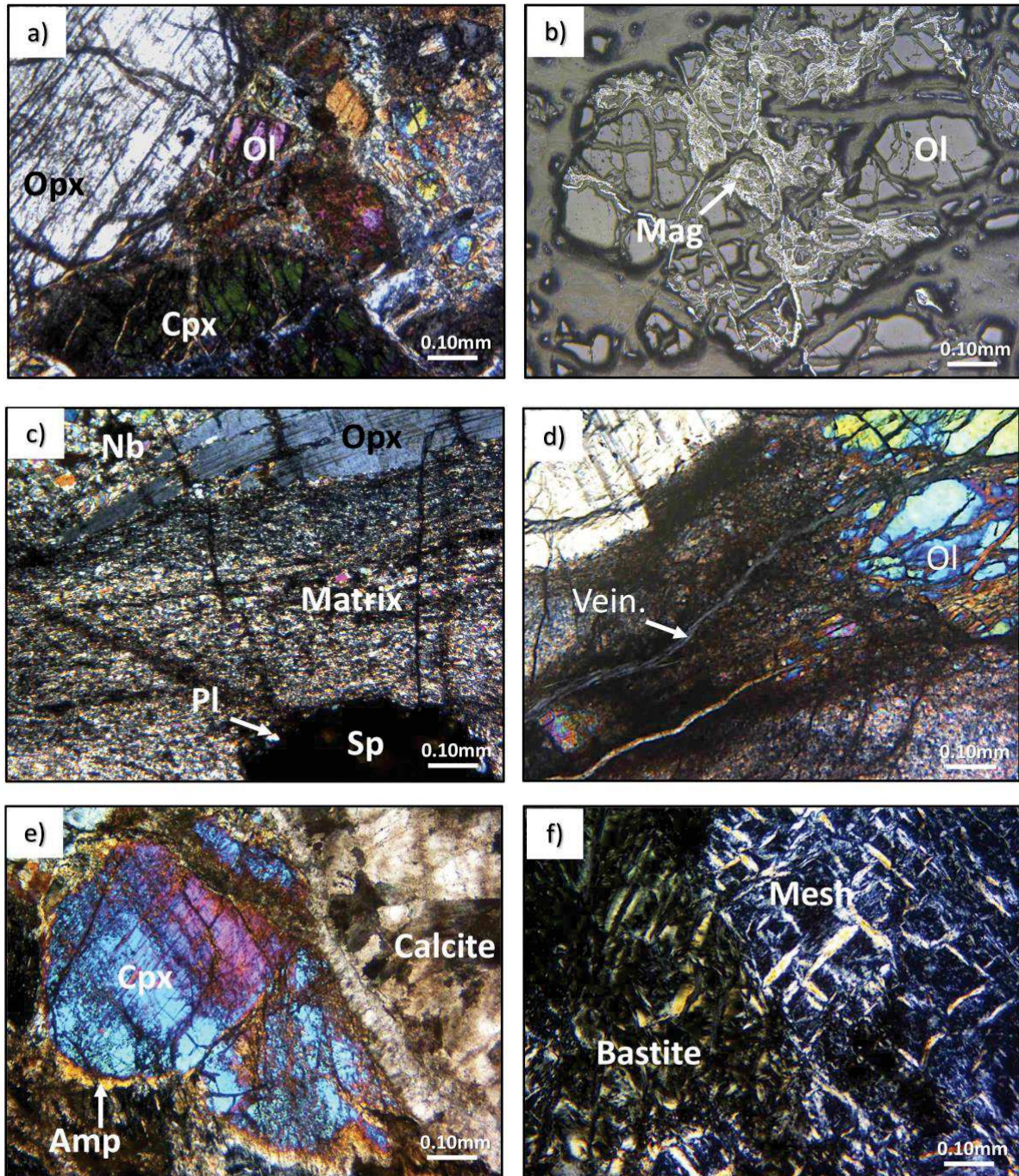


Figure III-5: Representative mineralogy and textures of the studied peridotites. a) Orthopyroxene (Opx), clinopyroxene (Cpx) and olivine (Ol) - Montaut lherzolite MP04, (crossed polars). b) Magnetite (Mag) in mesh serpentine - Montaut lherzolite MP01 (reflected light). c) Turon mylonite TT6, (crossed polars) with elongated Opx porphyroclasts and associated neoblasts (Nb) and partially altered spinel (Sp) in plagioclase (Pl). Minerals in the fine-grained matrix (Matrix) are non-identifiable using microscopy. d) Mesh serpentine with olivine relics (Ol) and serpentine veins (Vein.), Turon protomylonite TT5, (crossed polars). e) Clinopyroxene (Cpx) with amphibole aureole (Amp) - Urdach opicalcite OU1, (crossed polars). f) Typical mesh serpentine and bastite textures - Urdach serpentinite TU6 (crossed polars).



Olivine has forsterite contents of  $89.8 \pm 0.3$  and NiO concentrations of  $0.38 \pm 0.03$  wt%. Orthopyroxene (Opx) is enstatite with Mg# ( $\text{Mg\#} = 100 \times \text{cationic Mg} / (\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ ) of  $89.6 \pm 0.1$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  concentrations of  $3.3 \pm 0.2$  wt%. Cpx is Cr-diopside ( $0.74 \pm 0.06$  wt%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) with compositions in CaO, Na<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub> of  $22.6 \pm 0.1$  wt%,  $1.14 \pm 0.04$  wt% and  $0.10 \pm 0.01$  wt%. Spinel is Cr-poor ( $\text{Cr\#} (100 \times \text{cationic Cr} / (\text{Cr} + \text{Al})) = 13.6 \pm 1.4$ ). This relatively narrow range of compositions overlaps with the compositions of WP fertile peridotites. Amphibole is Ti-rich tremolite ( $\text{TiO}_2 = 1.90$  wt%). Mesh serpentines and bastites have variable and iron depleted compositions compared to the primary minerals after which they formed. Mesh serpentines and bastites have Mg# of 91.9-97 and 94.6-97.6 respectively. Bastites are distinguished from mesh serpentine by their high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content ( $>1.19$  wt% and  $<0.47$  wt% respectively) (Fig. III-7a). The composition of vein serpentines overlaps that of the mesh serpentines and bastites but is more variable (Fig. III-7b). The MV1 and MV2 veins have high Mg# values ( $94.8-97.7$  and  $92.9-97.7$  respectively) compared to mesh serpentines and bastites, and the MV3 chrysotile veins display the highest Mg# values ( $95.5-98.0$ ). MV1 veins are characterized by high and scattered  $\text{Al}_2\text{O}_3$  concentrations ( $0.21-9.07$  wt%) compared to mesh serpentines and bastites, and to MV2 and MV3 veins ( $0.03-0.65$  wt% and  $0.10-0.68$  wt% respectively).

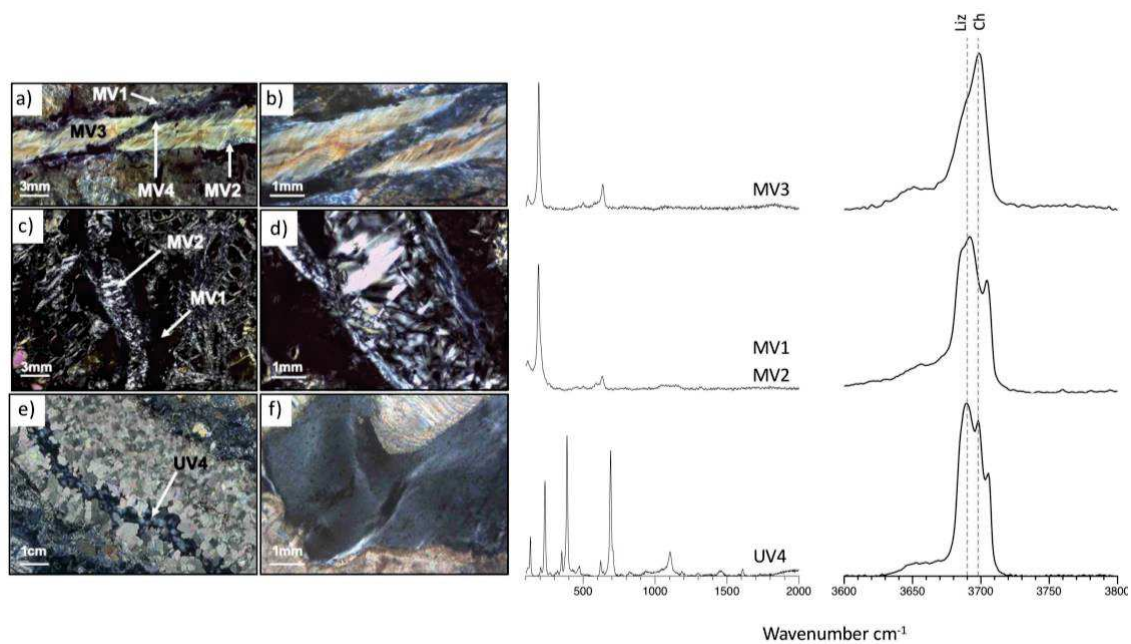


Figure III-6: Serpentine veins from the Montaut massif and Urdach ophicalcite (crossed polars) with associated Raman spectra a) Veins MV1 to MV4 with cross-cutting relationships- lherzolite MP01, Montaut. b) Zoom on MV3 and MV4 veins. MV3 corresponds to banded veins and is parallel to MV1 and MV2. c) Veins MV1 and MV2 observed in lherzolite MP05, Montaut. MV1 displays a granular texture and presents magnetite. MV2 is parallel to MV1. d) Zoom on MV2 and its fibers texture. f) UV4 vein, cross-cutting a calcite vein - ophicalcite OU1, Urdach. g) Zoom on UV4. On Raman spectra Liz is for lizardite and Ch is for chrysotile.

## ii) Turon massif

The Turon peridotite mylonites are spinel and plagioclase bearing lherzolites with the exception of amphibole-bearing harzburgite TT11 (2 wt% Cpx). The mylonitic direction of foliation is N140-160 (Fig. III-4d). It is defined in the field by elongated porphyroclasts of Opx, Cpx and spinel and by dark bands of fine-grained matrix in thin sections (Fig. III-5c). Plagioclase fraction increases with increasing mylonitization (2 wt% in protomylonites up to 7 wt% in ultramylonites). The occurrence of plagioclase is limited to spinel rims in protomylonites (Fig. III-5c) while bands of plagioclase are observed in the fine-grained matrix of ultramylonites (Fig. III-8). The Turon lherzolites are poorly to moderately serpentinized (2-32 wt% serpentine), with mesh serpentine developing after olivine (Fig. III-5d). The fraction of serpentine depends primarily on the olivine content of the protolith. In the three mylonitic domains, we observed ubiquitous 10  $\mu\text{m}$  thick microfractures oriented nearly perpendicular to foliation (Fig. III-5d). They display a fringe geometry corresponding to serpentine phase infiltrating lateral fine-grained matrix (Fig. III-8). Mesh and vein serpentines are composed of mixed lizardite-chrysotile. Bastite, magnetite, and brucite are not observed.

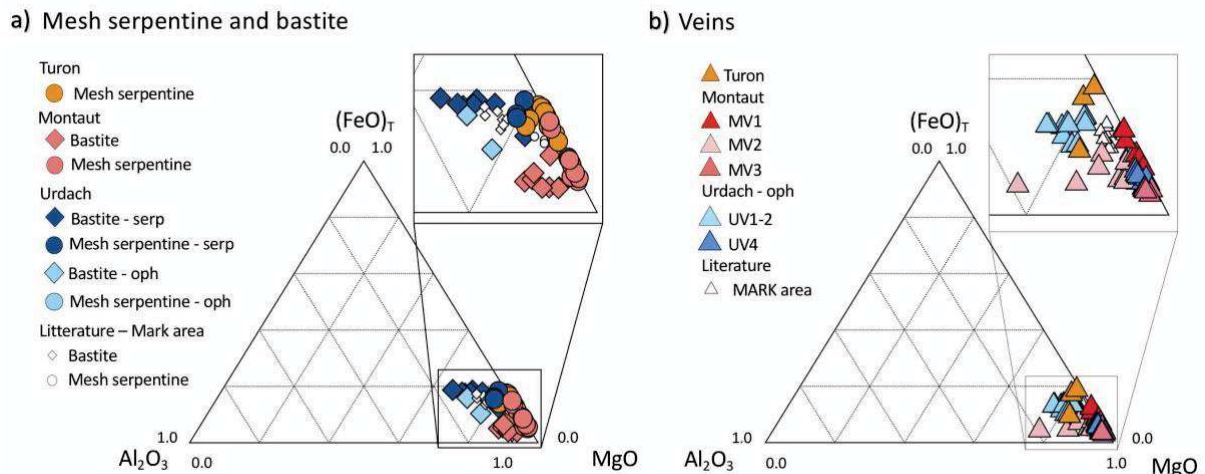


Figure III-7:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}$ - $\text{MgO}$  normalized ternary diagrams with the compositions of a) mesh serpentine and bastite, and b) serpentine veins. All Fe is reported as FeO. Data from the oceanic MARK area are reported for comparison, after Andreani et al. (2007).

Olivine has a forsterite content of  $\text{Fo } 89.5 \pm 0.3 \%$  and NiO concentrations of  $0.37 \pm 0.06 \text{ wt}\%$ , similar to Montaut samples. In contrast, the composition of pyroxenes varies significantly at the sample scale. Opx is enstatite with Mg# decreasing from  $89.7 \pm 0.2$  in porphyroclasts to  $89.2 \pm 0.2$  in neoblasts, Opx  $\text{Al}_2\text{O}_3$  composition also decreases, from core to rim in porphyroclasts ( $5.1 \pm 0.3 \text{ wt}\%$  to  $3.8 \pm 0.6 \text{ wt}\%$ ) to neoblasts ( $0.7 \pm 0.3 \text{ wt}\%$ ). Opx  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  compositions show similar trends. Cpx is Cr-diopside with CaO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  compositions ranging within 20.2-24.1 wt%, 0.54-2.49 wt% and 0.64-1.28 wt% respectively, the highest Cr and Ti values being in neoblasts. Cpx  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  compositions decrease progressively from porphyroclasts cores ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.3\text{-}7.6 \text{ wt}\%$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 1.6\text{-}2.1 \text{ wt}\%$ ) to rim ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.7\text{-}7.0 \text{ wt}\%$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 1.3\text{-}2.2 \text{ wt}\%$ ) to neoblasts ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.4\text{-}4.3 \text{ wt}\%$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 0.8\text{-}$

1.9 wt%). Spinel is Cr-rich ( $Cr\# = 27.8-32.2$ ) compared to the Montaut samples. The composition of plagioclase is An<sub>45</sub> with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 0.14-0.43wt%. The distinctive compositions of Opx and Cpx neoblasts, in particular their low Na and Al contents, is associated to the sub-solidus reaction of spinel replacement by plagioclase (Fabriès et al., 1998).

Serpentines are Fe-rich compared to the Montaut mesh serpentines with Mg# values of 89.9-93.2 in mesh serpentines and 88.4-94.6 in veins (Fig. III-7a). The composition of veins varies with the crosscut lithologies. In particular, the composition of serpentine becomes Al-rich (blue-colored parts in Fig. III-8b) when cross-cutting plagioclase bands, with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentrations up to 3.75wt% compared to 0.01-1.85 wt% in mesh serpentines.

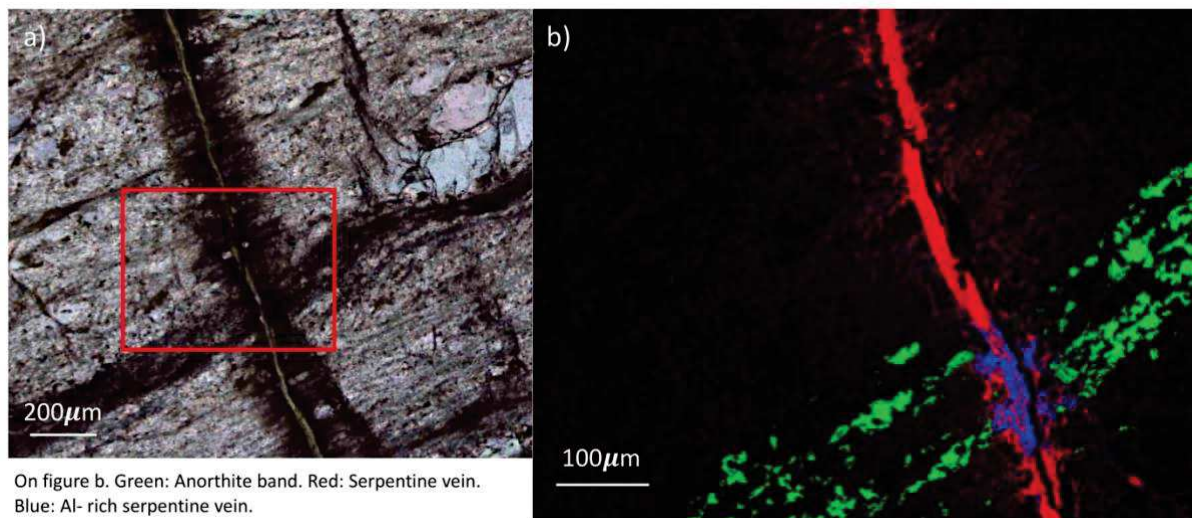


Figure III-8: a) Serpentine vein of the Turon massif (crossed polars). The red frame corresponds to the area used for EPMA mapping. b) Serpentine vein (in red and blue) and plagioclase (in green) phase map, reconstructed after EPMA analyses and Matlab process (Muñoz et al., 2008). The rim of the serpentine vein displays a fringe geometry. The vein displays two geochemical compositions. The blue vein is observed where plagioclase is cross-cut.

### iii) Urdach massif

Urdach samples are dominantly spinel lherzolites. They underwent high degrees of serpentinization and locally carbonation. Two domains are distinguished: the completely serpentinized peridotites (100 wt% serpentine) outcropping at the center of the massif and ophicalcites (50-55 wt% serpentine). Only ophicalcites preserve the primary coarse-grained texture of peridotites and rare relics (~ 0.5 mm) of olivine, orthopyroxene and clinopyroxene.

In ophicalcites, mesh serpentine and bastite develop after olivine and pyroxenes respectively. Mesh serpentine is marked by a distinct alignment of magnetite along mesh veins (1-4 wt% magnetite). Brucite is not observed. Pyroxenes are less altered than olivine; they show fresh cores with bastite rims (Fig. III-5e). Spinel rims are altered to ferrichromite. Amphibole (actinolite) forming after pyroxenes is observed in ophicalcite OU1 (Fig. III-5e). Four serpentine vein types are distinguished in ophicalcites: veins UV1, UV2, UV3 and UV4. The

first three types are identical in texture and morphology to Montaut veins MV1, MV3 and MV4. Vein UV4 grows parallel to a thick calcite vein (~3 cm in width; Fig. III-6e-f) and its thickness varies along the calcite vein (1 mm to 2 cm). It exhibits undulating extinction between crossed polars. It is composed of submicroscopic serpentine, identified as a mix of chrysotile and lizardite, with rare isolated calcite grains (Fig. III-6). Serpentinites comprise mesh serpentine and subordinate bastite. They have no magnetite and no veins (Fig. III-5f).

Pyroxenes from ophicalcites overlap in composition with the Turon porphyroclasts (cores and rims). Opx is enstatite with Mg# of  $89.7 \pm 0.3$  and variable  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents (3.23–5.60 wt%). Cpx is Cr-diopside of variable compositions in CaO (18.75– 23.85 wt%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6.19 – 7.92 wt%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (1.29 – 1.87 wt%),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0.75 - 1.23 wt%) and  $\text{TiO}_2$  (0.46-1.50). Chromium spinel is Cr-poor ( $\text{Cr}\# = 9.7$ ) compared to Turon and Montaut. Actinolite measured at pyroxene rims has variable  $\text{TiO}_2$  contents (0.58-4.2 wt%).

Mesh serpentines and bastites in ophicalcites have variable compositions comparable to Montaut and Turon with Mg# in the range of 91.3-95.9 and 89.3-93.8 respectively, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents of 0.68-4.61 wt% and 5.49-5.56 wt% respectively (Fig. III-7a). Mesh serpentines and bastites in serpentinite are slightly Fe-rich compared to neighboring ophicalcites with Mg# in the range of 89.4-90.4 and 88.1-92.8 respectively (Fig. III-7a), but they have similar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  compositions (1.06-2.14 wt% and 2.41-7.85 wt% respectively). Serpentine veins UV1 and UV2 have similar compositions, overlapping that of mesh serpentine and bastite ( $\text{Mg}\# = 90.7-92.9$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.87-4.61$  wt%; Fig. III-7). Serpentine veins UV4 are Fe- and Al-depleted compared to mesh serpentine, bastites and the other serpentine veins ( $\text{Mg}\# = 96.4-97.6$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.60-0.68$  wt%; Fig. III-7b).

Table III-1: Serpentine content and characteristics in the three massifs.

	Serp content (wt.%)		Serp type	Serp pseudomorph	#Mg	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (wt.%)	Magnetite
	Mean	Std dev					
<b>Montaut</b>	60	8.9					
			Mesh serp	Ctl-Lz mix	95.0	0.18	□
			Bastite	Ctl-Lz mix	96.3	2.35	□
			MV1	Ctl-Lz mix	96.7	2.09	□
			MV2	Ctl-Lz mix	96.1	0.26	□
			MV3	Ctl	96.9	0.4	□
<b>Turon</b>	14	11.8					
			Mesh serp	Ctl-Lz mix	90.9	0.41	□
			Serp vein	Ctl-Lz mix	91.0	1.95	□
<b>Urdach oph</b>	50	1.3					
			Mesh serp	Ctl-Lz mix	92.6	2.59	□
			Bastite	Ctl-Lz mix	90.9	5.54	□
			Serp veins	Ctl-Lz mix	92.0	3.61	□
			UV4	Ctl-Lz submicroscopic	97.0	0.48	□
<b>Urdach serp</b>	99	0.9					
			Mesh serp	Ctl-Lz mix	90.0	1.76	□
			Bastite	Ctl-Lz mix	89.4	5.19	□

Ctl = Chrysotile; Lz = Lizardite



*III.2.4.b. Bulk-rock geochemistry*

Results are reported in Supplementary Material Table A4.

*III.2.4.b.i. Major elements*

The studied samples overlap in composition with previously analyzed WP and EP peridotites, as illustrated on Fig. III-9. They plot close to the differentiation array on the MgO/SiO<sub>2</sub> versus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> diagram (Jagoutz et al., 1979), generally toward its most fertile end-member, close to Primitive Mantle (PM) values (Fig. III-9b) They are distinguished by their scattered and overall high LOI (Fig. III-9a) compared to EP peridotites (LOI 0-5 wt%).

Montaut peridotites have LOI of 6.5-13 wt%, consistent with their high degrees of alteration. Sample MP07 with the highest LOI display among the highest serpentine (65 wt%) and chlorite (27 wt%) contents. Montaut peridotites have fertile compositions consistent with their lherzolitic protolith with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 1.37-3.68 wt% (Fig. III-9a), TiO<sub>2</sub> of 0.06-0.15 wt% (Fig. III-9c) and MgO/SiO<sub>2</sub> ranging between 0.64 for pyroxenite-bearing lherzolite MP03, and 0.80-0.96 for lherzolites (Fig. III-9b). Amphibole-rich lherzolites MP01, MP02 and MP03 have the highest Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> contents. Montaut peridotites display extremely variable CaO (0.2 wt% for weathered sample MP07 and 6.4 wt% for pyroxenite-bearing sample MP03; Fig. III-9d). CaO shows no correlation to immobile elements classically used to quantify magmatic processes (e.g., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>).

The Turon peridotites have the lowest LOI (0-6.3 wt%), with the highest value for the most serpentinized sample, harzburgite TT11 (Fig. III-9a). Three groups of peridotites are distinguished: harzburgites (only TT11) with high Mg# (90.5) and low Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> values (0.04) and TiO<sub>2</sub> contents (0.05wt%), lherzolites with Mg# values of 89.4-90, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> of 0.06-0.08, and TiO<sub>2</sub> of 0.10-0.15wt%, and pyroxenite-bearing lherzolites TT5 and TT12 having low Mg# values (88.3-89.5), and with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> higher than PM values (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> = 0.10-0.11; TiO<sub>2</sub> = 0.22-0.23wt%; Fig. III-9b-c). The same trend is observed for CaO (Fig. III-9d).

Urdach samples have high LOI in the range of 13.7-14.7 wt% for serpentinites and 10.2-19.1 wt% for ophicalcites (Fig. III-9a), that reflect their high and variable fractions of serpentine and carbonate. Ophicalcite OU1 that has the highest LOI has also the highest calcite content (31 wt% XRD). The variously carbonated and serpentinized Urdach samples (Fig. III-9b) overlap in composition with the Turon lherzolites (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> = 0.06-0.07; Mg# = 89.1-90.7; TiO<sub>2</sub> = 0.05-0.09 wt%), except for ophicalcite OU1 that has more fertile compositions overlapping with that of the Turon pyroxenite-bearing lherzolites (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> = 0.09; Mg# = 89.3; TiO<sub>2</sub> = 0.25 wt%; Fig. III-9b-c). We observe strong variations in calcium with high CaO in ophicalcites (4.20-14.28 wt%) and low CaO in serpentinites (0.04-0.64 wt%; Fig. III-9d).

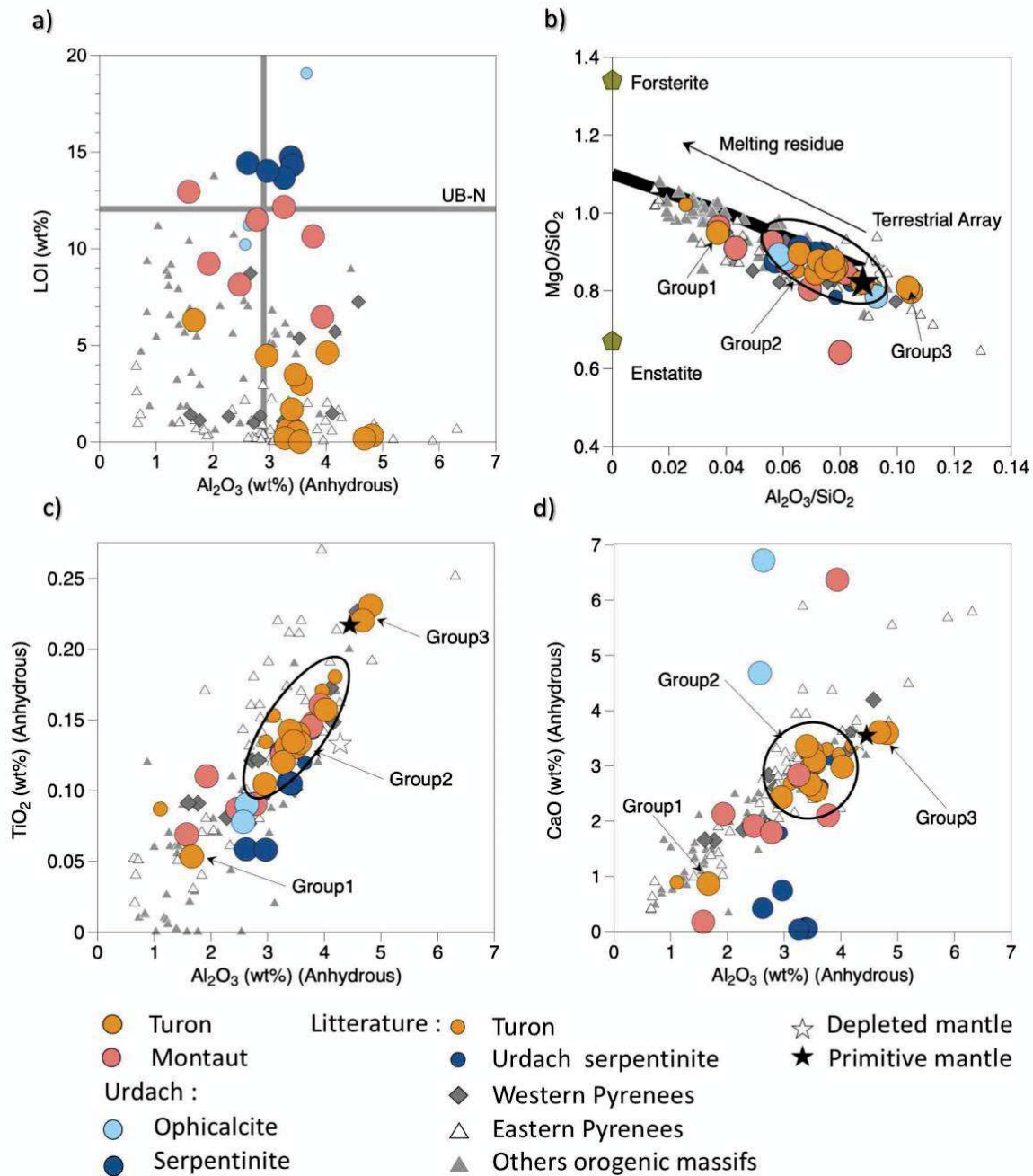


Figure III-9: Bulk rock composition of the Turon, Montaut and Urdach samples reported on: a) LOI versus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (wt% anhydrous) b)  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  versus  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  and compared to bulk silicate Earth “terrestrial array” (black line; Hart and Zindler, 1986; Jagoutz et al., 1979). c)  $\text{TiO}_2$  (wt% anhydrous), and d)  $\text{CaO}$  (wt% anhydrous) versus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (wt% anhydrous). UB-N composition is from Georem (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>). Estimated composition of the depleted mantle (blank star) is from Salters and Stracke (2004) and of the primitive mantle (black star) is from McDonough and Sun (1995). Literature data for Turon and Urdach massifs, and other Pyrenean peridotite massifs are after Bodinier et al. (1988) and Fabriès et al. (1998). Literature data for other orogenic peridotite massifs are from Bodinier et al. (1988), Gueddari et al. (1996) and Van der Wal and Bodinier (1996).



## III.2.4.b.ii. Trace elements

The normalized REE and trace element patterns of the Montaut, Turon and Urdach peridotites and pyroxenites are presented in Figure III-10 and in Supplementary figure III-3. Similar to previously analyzed Pyrenean peridotites (e.g. Bodinier and Godard, 2003; Fabriès et al., 1998), the WP peridotites have bulk rock compositions close to PM values for heavy REE (HREE, e.g.,  $Yb_N = 0.8 - 3$ ; N = normalized to C1-chondrite; McDonough and Sun, 1995). The three massifs are distinguished however by selective fractionations and enrichments in highly incompatible and fluid mobile elements.

The Montaut lherzolites are characterized by strong enrichments in Light REE (LREE) relative to Heavy REE (HREE) ( $Yb_N = 0.74-3.16$ ;  $(La/Yb)_N = 7-23.3$ ; Fig. III-10a) and positive Eu anomalies ( $(Eu/Eu^*) = 1.23-1.77$ ). Their REE concentrations increase with increasing fraction of Cpx and amphibole: the most enriched sample being amphibole- and Cpx-rich lherzolite MP03. They have patterns similar to that of amphibole-bearing peridotites from the Eastern Pyrenees (Bodinier et al., 1988). All samples are also particularly enriched in Ba ( $Ba/Th = 1.9-18xPM$ ; PM values from McDonough and Sun, 1995), Pb ( $Pb/Ce = 9-39xPM$ ), and to a lesser extent in U ( $U/Th = 0.07-4xPM$ ). Zr/Hf is slightly fractionated ( $19.3-24.7$ ;  $PM=36.2$ ) in contrast to Nb/Ta ( $64 - 115$ ) that deviates significantly from PM values ( $17.4$ ; see Supplementary Figure III-3).

Turon lherzolites have LREE-depleted patterns typical of fertile lherzolites ( $Yb_N = 1.66-3.08$ ;  $(La/Yb)_N = 0.21-0.57$ ; Fig. III-10b), except for lherzolites TT1 and TT10 that show selective enrichments in LREE ( $(La/Nd)_N = 1.50-1.59$ ). TT11 harzburgite is HREE depleted compared to lherzolites and display a relatively flat pattern ( $Yb_N = 0.35$ ;  $(La/Yb)_N = 1.93$ ). All samples are selectively enriched in Rb and Ba ( $Rb/Th = 1.1-42xPM$ ;  $Ba/Th = 0.96-365xPM$ ), Pb ( $Pb/Ce = 17-129xPM$ ) and to a lesser extent in U and Sr ( $U/Th = 1.3-16xPM$ ,  $Sr/Ce = 1.2-4.7xPM$ ). Zr/Hf and Nb/Ta are low to comparable to PM values ( $27-31.9$  and  $6.4-18$  respectively; see Supplementary Figure III-3).

Urdach lherzolites are characterized by flat HREE segments and variable LREE fractionation ( $Yb_N = 1.21-2.25$ ;  $(La/Yb)_N = 0.06-4.2$ ; Fig. III-10c). LREE-enriched samples comprise opicalcite OU1 ( $(La/Yb)_N = 4.2$ ) and west quarry serpentinites ( $(La/Sm)_N = 1.6-4$ ). Serpentinites are distinguished from opicalcites by their variable Eu anomalies ( $Eu/Eu^* = 0.56 - 1.32$ ). All samples show a particular enrichment in Rb and Ba ( $Rb/Th = 0.4 - 445xPM$ ;  $Ba/Th = 1.6-94xPM$ ), Pb ( $Pb/Ce = 2 - 200xPM$ ) and U and Sr ( $U/Th = 9.2-131xPM$ ,  $Sr/Ce = 0.2-20xPM$ ; see Supplementary Figure III-3). The highest Sr values were measured in opicalcites. Zr/Hf overlaps with the Turon peridotite values ( $20-31.9$ ). In contrast, Nb/Ta is highly variable, with values close to PM in opicalcites ( $14.5-18.3$ ) and highly scattered in serpentinites ( $6.4-107.6$ ).

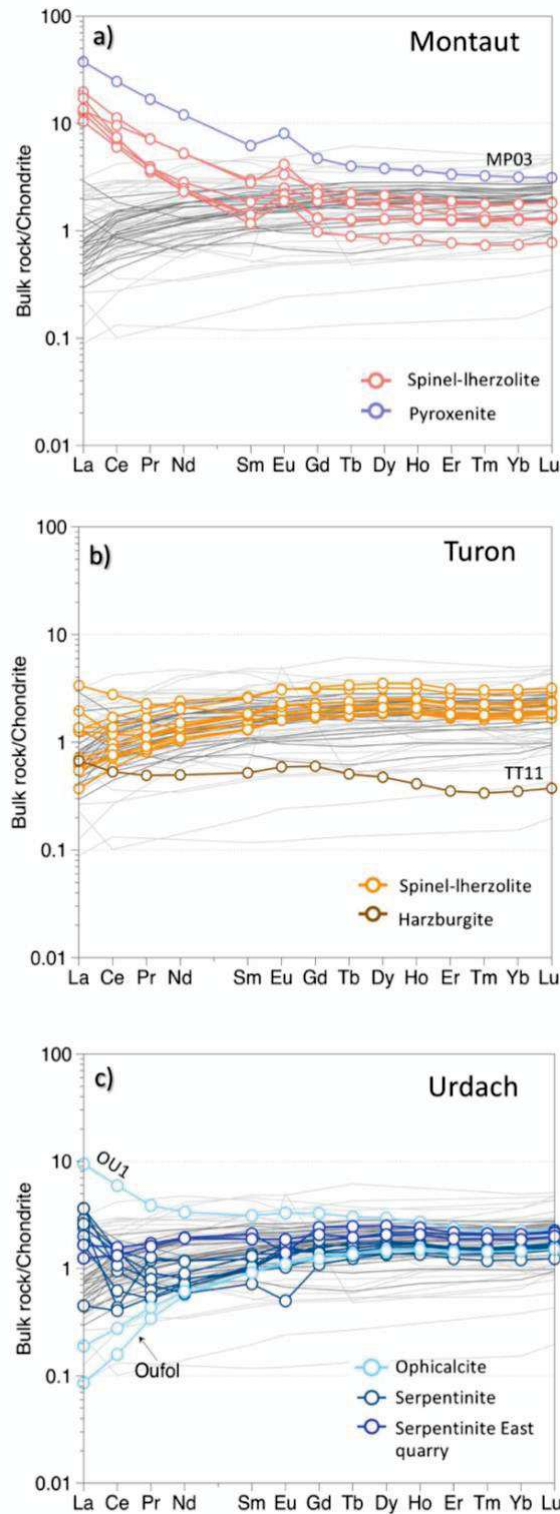


Figure III-10: Bulk rock REE compositions of peridotites from a) the Montaut massif, with pyroxenite sample pattern in purple and b) Turon massif, with harzburgite sample in brown and c) Urdach massif with blue patterns representing opicalcite samples and dark blue representing serpentinite samples. Dark grey and light grey patterns are from other Western and Eastern Pyrenees massifs, respectively (data are after Bodinier et al., 1988, and Fabriès et al., 1998). Chondrite normalizing values are after McDonough and Sun (1995).

*III.2.4.c. Trace element composition of serpentine phases*

Results are reported in Supplementary Material Table A5. The compositions measured in mesh serpentine and bastite for elements commonly considered as fluid immobile (e.g., REE) are comparable to that of the primary minerals after which they were formed such as olivine, pyroxenes and probably also amphibole for the Montaut samples (e.g., Fig. III-11). The mesh serpentine of Turon and Urdach massifs is characterized by flat patterns with a slight depletion in LREE. Mesh serpentine of Montaut massif is characterized by LREE-enriched patterns, identical to primary minerals and amphibole patterns. Urdach bastites have intermediate compositions between Opx and Cpx and REE patterns similar to mesh serpentine. The composition of vein serpentines is generally similar to that of mesh serpentines, attesting of low element mobility at the sample scale during serpentinization. Only the late UV4 veins in Urdach ophicalcites have distinctive compositions, with low values in REE and highly to moderately incompatible elements (Fig. III-11f). Mesh serpentine, bastite and vein serpentine display more variable compositions in elements considered as fluid mobile (FME), such as Rb, Ba, Pb, Sb, Sr or Li, sometimes overlapping in compositions with olivine, pyroxenes and, when present, amphibole.

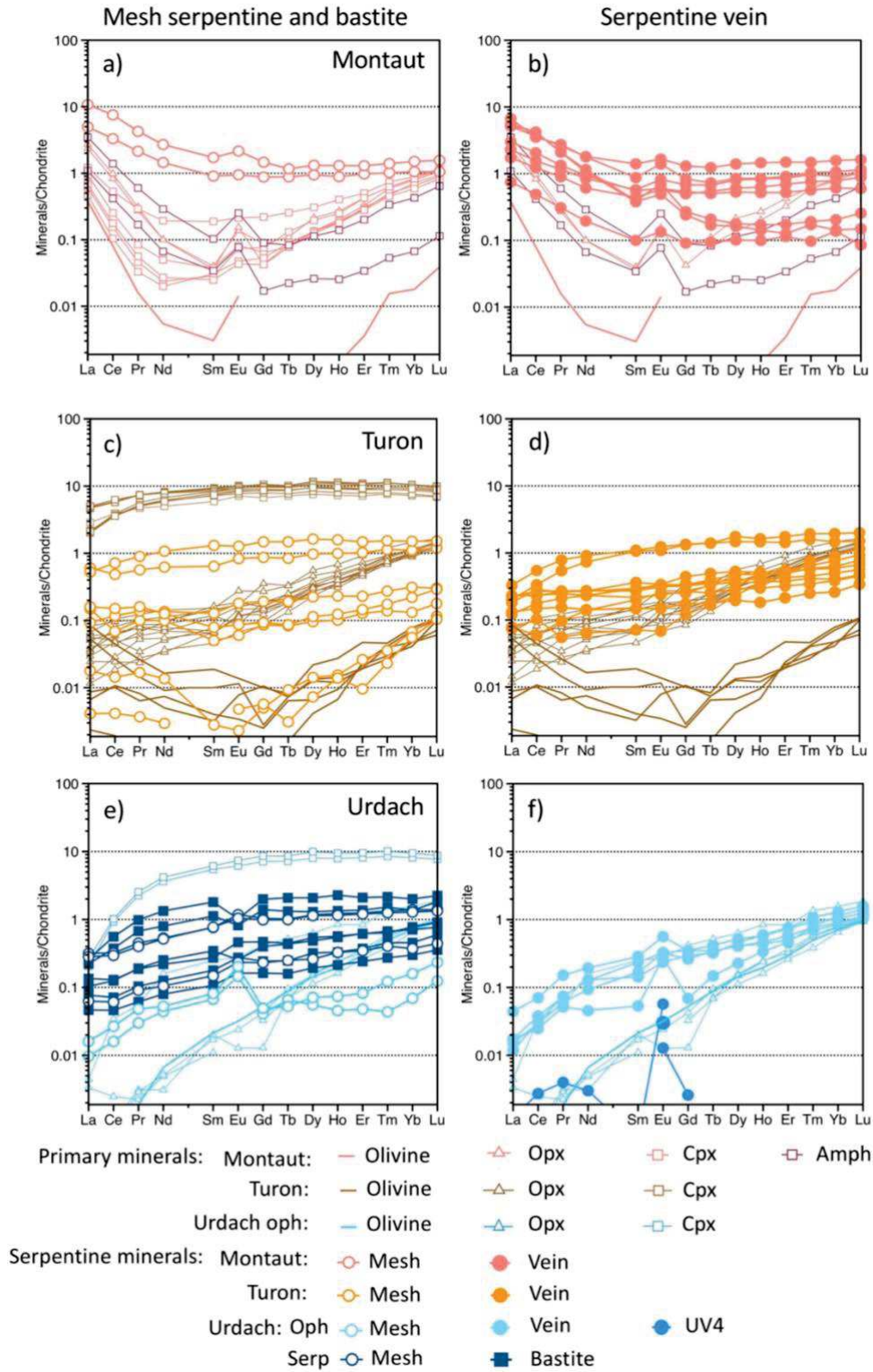


Figure III-11: REE patterns for serpentine phases after olivine (mesh serpentine), pyroxene (bastite), and in serpentine vein for a) and b) Montaut massif, c) and d) Turon massif and e) and f) Urdach massif. Primary minerals, i.e., olivine, amphibole, orthopyroxene and clinopyroxene REE patterns are represented.

## III.2.4.d. Geothermobarometry

Results of temperature calculations are reported in Supplementary Material Table A6 and summarized in Table 2. The equilibration pressure and temperatures of the Turon peridotites were calculated in two protomylonite samples. The calculated pressure is  $500 \pm 0.06$  MPa; it is consistent with the previous estimates by Fabriès et al (1998) and Vissers et al. (1997). Temperatures were determined in the porphyroclast cores and in the neoblasts. The calculated temperatures for porphyroclasts are in the range of 911-1120°C, 921-1065° and 737-860°C using the  $T_{REE}$ ,  $T_{Ca-in-Opx}$  and  $T_{2-Px}$  thermometers respectively. The calculated temperatures for neoblasts are lower than for porphyroclast cores with values of 700-849°C and 826-832°C using the  $T_{Ca-in-Opx}$  and  $T_{2-Px}$  thermometers respectively. The calculated temperatures using the three thermometers overlap suggesting a progressive cooling of the Turon peridotite. The decrease of crystallization temperatures from porphyroclasts to neoblasts is interpreted by Fabriès et al (1998) and Vissers et al. (1997) as evidence that mylonitization occurred during this cooling history, likely in association to tectonic exhumation.

Because of their high degree of alteration of the Montaut and Urdach samples, we used only the  $T_{Ca-in-Opx}$  thermometer to calculate equilibrium temperatures. Based on the results of Fabriès et al (1998), the equilibration pressure was set at 1 GPa for these calculations. Temperatures were determined on two Montaut peridotites and two Urdach ophicalcites. The calculated temperatures are in the range of 820-925°C for the Urdach ophicalcites and 794-898°C for the Montaut peridotites. These values are consistent with previous temperature estimates from these two peridotite massifs (Fabriès et al., 1998).

Table III-2: Summary of the temperature estimates for the three massifs.

	Texture	TCa in Opx <sup>1</sup> (°C)			T two pyroxene <sup>2</sup> (°C)			T in REE <sup>3</sup> (°C)		
		#	Range	std dev.	#	Range	std dev.	#	Range	std dev.
<b>Montaut</b>										
MP04	Core	n=9	794 - 934	42	-	-	-	-	-	-
MP05	Core	n=4	798 - 898	48	-	-	-	-	-	-
<b>Turon</b>										
TT1	Porphyroclast core	n=2	954 - 1003	35	n=2	848 - 860	8	n=2	1043 - 1120	54
	Neoblast	n=2	765 - 779	10	n=2	826 - 832	4		-	-
TT3	Porphyroclast core	n=4	921 - 1065	67	n=1	737	-	n=1	911	
	Neoblast	n=4	700 - 849	67	-	-	-		-	-
<b>Urdach</b>										
OU	Core	n=2	871 - 913	30	-	-	-	-	-	-
Oufol	Core	n=9	820 - 925	38	-	-	-	-	-	-

<sup>1</sup> Brey and Kholer (1990)

<sup>2</sup> Wells (1977) and Brey and Kholer (1990)

<sup>3</sup> Liang et al. (2013)



### III.2.5.DISCUSSION

#### *III.2.5.a. The Western Pyrenees peridotite massifs: sampling the transition from continental lithosphere to mantle exhumed at a distal passive margin*

The variously serpentinized peridotites from the Montaut, Turon and Urdach massifs preserve part of their primary petrographic and geochemical mantle signatures, thus providing some insights on the nature of their mantle protoliths. It should be noted however, that the high degree of hydrothermal alteration of the samples from the Montaut and Urdach massifs hindered a comprehensive study of primary textures and mineral compositions to determine precisely the petrogenetic processes undergone by the three massifs, in particular their geothermobarometric paths.

The peridotites of the three massifs are lherzolites and Cpx-rich and/or pyroxenite-bearing lherzolites, with minor harzburgite (one Turon sample). Except for fluid mobile and highly incompatible elements (for which there is little data for comparison), their major and trace element bulk and mineral compositions plot within the compositional fields defined by the previously analyzed WP and EP peridotites (e.g., Fig. III-9-10) (Bodinier et al., 1988; Fabriès et al., 1991; Fabriès et al., 1998). Available analyses, although limited, indicate that (Cpx-rich) lherzolites were formed by refertilization as proposed by Le Roux et al. (2007) for the peridotites of the Lherz massif, one of the most studied EP massifs. First, the studied suite of (Cpx-rich) lherzolites shows the same covariations in major, minor and trace element compositions as the refertilized Lherz lherzolites. Second, when it could be measured, Ti content of clinopyroxene was constant when Ti bulk rock compositions varied (Fig. III-12), a geochemical signature typical of refertilization reactions. These results are consistent with the hypothesis that the WP peridotites sampled the same protolith as the EP peridotites, which was likely a variously refertilized subcontinental lithospheric mantle (e.g., Bodinier and Godard, 2003). However, as first emphasized by Fabriès et al (1998), the WP peridotites are distinguished by a predominance of fertile lithologies compared to the EP peridotites. This difference is interpreted as related to their two-step uplift and cooling history during Cretaceous extension (e.g., Fabriès et al., 1998; Lagabrielle et al., 2019a; Lagabrielle et al., 2019b). During the first stages of lithospheric thinning and tectonic exhumation, isothermal decompression favored extensive melt-rock interactions at the upward moving lithosphere-asthenosphere boundary (e.g., Le Roux et al., 2007). The late fast cooling episode associated to mantle uplift and exhumation to shallow depths (up to the seafloor) resulted in trapping of infiltrating melts and the development of melt impregnation textures, a common feature in peridotites from fossil and active OCTs (e.g., Iberian margin, Hébert et al., 2001; Australian-Antarctic OCT, McCarthy et al., 2020; Lower Platta, Muntener et al., 2009). These complex uplift and cooling processes produce variable petrogenetic pathways for peridotites, depending on their localization along the thinning, fractured exhumed lithospheric mantle (e.g., Fabriès et al, 1998), as shown by the differences in structure, mineralogy and geochemistry recorded by Montaut, Turon and Urdach peridotites.



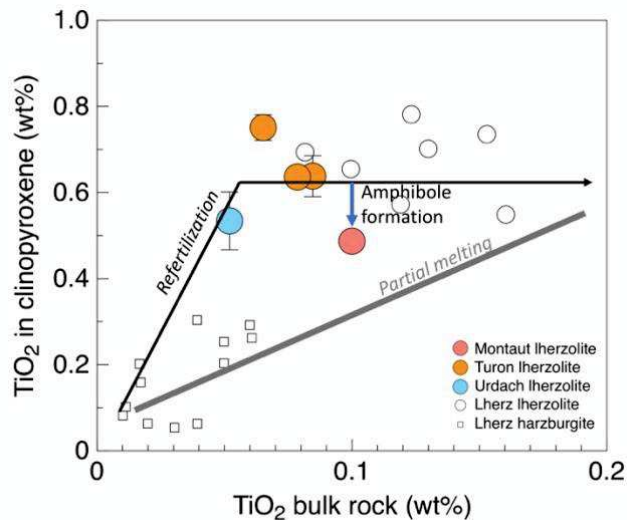


Figure III-12:  $\text{TiO}_2$  concentrations in clinopyroxene versus bulk rock  $\text{TiO}_2$  of lherzolites. Error bars indicate the variation in clinopyroxene composition in a sample. White circles correspond to lherzolites data from Lherz while white squares correspond to harzburgites data from Lherz.

The Montaut peridotites display equilibration temperatures similar to those reported for the subcontinental mantle lithosphere in the EP and WP peridotites ( $\sim 900^\circ\text{C}$   $\sim 1\text{GPa}$ ; e.g., Fabriès et al., 1998; Fabriès et al., 1991). They are distinguished by abundant mineralogical and geochemical evidences of fluid-rock interactions taking place over a broad range of temperatures. The abundance of tremolite, talc, serpentine and clays and the selective bulk enrichments in FME indicate that these reactions were dominantly hydrothermal to weathering reactions as discussed in chapter 5.2. However, these hydrothermal processes cannot account for the characteristic Ti- and LREE-rich compositions of the Montaut peridotites and, in particular, their strong Nb-Ta fractionation. These compositions are similar to those observed in the metasomatized EP peridotites close to high temperature amphibole dikes (e.g., typically Ti-pargasite, Downes et al., 1991), that reveal interactions with alkali basalts and volatile-rich melts during the earliest stages of continental thinning (e.g., Downes et al., 1991). These geochemical characteristics suggest that the Montaut peridotites underwent a similar episode of mantle metasomatism, previous to hydrothermal alteration and weathering.

The Turon peridotites preserve evidence of high stress mylonitic deformation, occurring during the second stage of uplift that distinguishes the WP peridotite massifs from their EP counterparts. Geothermobarometry indicates cooling from more than  $1000^\circ\text{C}$  (protomylonites) down to  $600^\circ\text{C}$  (ultramylonites) and the presence of subsolidus plagioclase at the rim of spinels indicates tectonic exhumation (This study; Fabriès et al., 1998; Vissers et al., 1997). In spite of their equilibration at relatively shallow depths ( $\sim 0.5\text{GPa}$ ) compared to the peridotites from the Montaut massif, the Turon peridotites were little to not modified by hydrothermal alteration (no evidence of amphibole, low degree of serpentinization).

The Urdach peridotites are highly altered: they comprise mainly serpentinites and opicalcites. They preserve too little relics of primary minerals to reconstruct their petrogenesis before hydrothermal alteration but structural reconstructions provide evidence that the massif

was exhumed onto the seafloor during the mid-Cretaceous extension before burial below syn- and post-rift sediments (e.g., Clerc et al., 2013; Lagabrielle et al., 2010). Serpentinites and opihalcites are exposed along a complex system of extensional detachment faults inverted during the Pyrenean compression (Lagabrielle et al., 2019b). These structural features probably acted as main fluid pathways during mantle exhumation and tectonic emplacement.

The contrasted structural and petrological characteristics of the Montaut, Turon and Urdach massifs reflect their geological environment along the passive margin during mid-Cretaceous extension and lithosphere thinning (Lagabrielle et al., 2010), with the Urdach peridotites directly exposed to the seafloor in the most distal (basinward) domain whilst the Montaut peridotite massif remained below a 200 m-thick unit of continental upper crust (Devonian metasediments) and thus correspond to a more internal domain. The Turon peridotites, which occur directly below the Mesozoic pre-rift cover, would represent an intermediate domain in this extensional system. Thereafter, we combine our mineralogical observations on secondary minerals and our new geochemical dataset with structural considerations to better constrain the mechanisms driving the hydrothermal reactions modifying the WP peridotites and the geological environments in which they occurred.

#### *III.2.5.b. Differences in serpentinization conditions in the Western Pyrenees peridotites*

##### *i) Turon massif*

The peridotites from the Turon massif comprise mainly primary mantle minerals: they are the least serpentinized of the WP peridotites. They contain minor amounts of serpentine and no magnetite. Serpentinization is a hydration reaction and it requires the development of fluid pathways from the massif to the mineral scale to allow fluid access at the mineral interfaces (e.g., Escario et al., 2018; Godard et al., 2013; Malvoisin et al., 2012a). The Turon massif was emplaced along a diapiric zone of Upper Triassic Keuper facies reactivated as a thrust during tectonic inversion but no faults and fractures are observed to crosscut the massif thus limiting fluid infiltration, and therefore serpentinization. A few fine crack-filling veins, perpendicular to foliation and crosscutting the most serpentinized samples (Fig. III-8) are characterized by a fringe geometry with serpentine infilling “infiltrating” the fine-grained matrix of the vein wall over a few microns to mm. These fine veins likely acted as the main fluid pathways for serpentinizing fluids in Turon peridotites. However, serpentine has a composition influenced by the surrounding primary minerals (Fig. III-8) attesting of low fluid flow conditions. By limiting precipitation of the low-density serpentines, these low permeability conditions during the onset of serpentinization limited the development of reaction-driven cracking (e.g., Plümper et al., 2012), commonly envisaged as an important process maintaining permeability during serpentinization.

In spite of their limited degree of alteration, the bulk rock composition of the Turon peridotites is characterized by selective enrichments in FME (Li, Sb, As, Cs, Rb, Ba and Pb) when compared to the EP peridotites (here represented by the Lherz massif, the only EP peridotite massif for which the trace element database is complete, Fig. III-13a) and to Depleted Mantle (DM) and PM values (Fig. III-14a). This chemical signature suggests interactions with

fluids but it differs from that of oceanic serpentinites, that is characterized by strong U enrichments produced by interactions with oxidizing seawater-derived fluids (Deschamps et al., 2012; Deschamps et al., 2013; Kodolányi et al., 2012; Paulick et al., 2006; Peters et al., 2017). The FME composition of the Turon peridotites overlaps that of neighboring metasediments (Li, As, Sb, Pb) or is intermediate between Primitive Mantle values and sediment compositions (Cs) and, except for Ba, they are mostly hosted by serpentine (Fig. III-14a). This suggests that the FME-rich fluids triggering serpentinization in the Turon peridotites derived mainly from neighboring sediments or from lithologies having similar compositions.

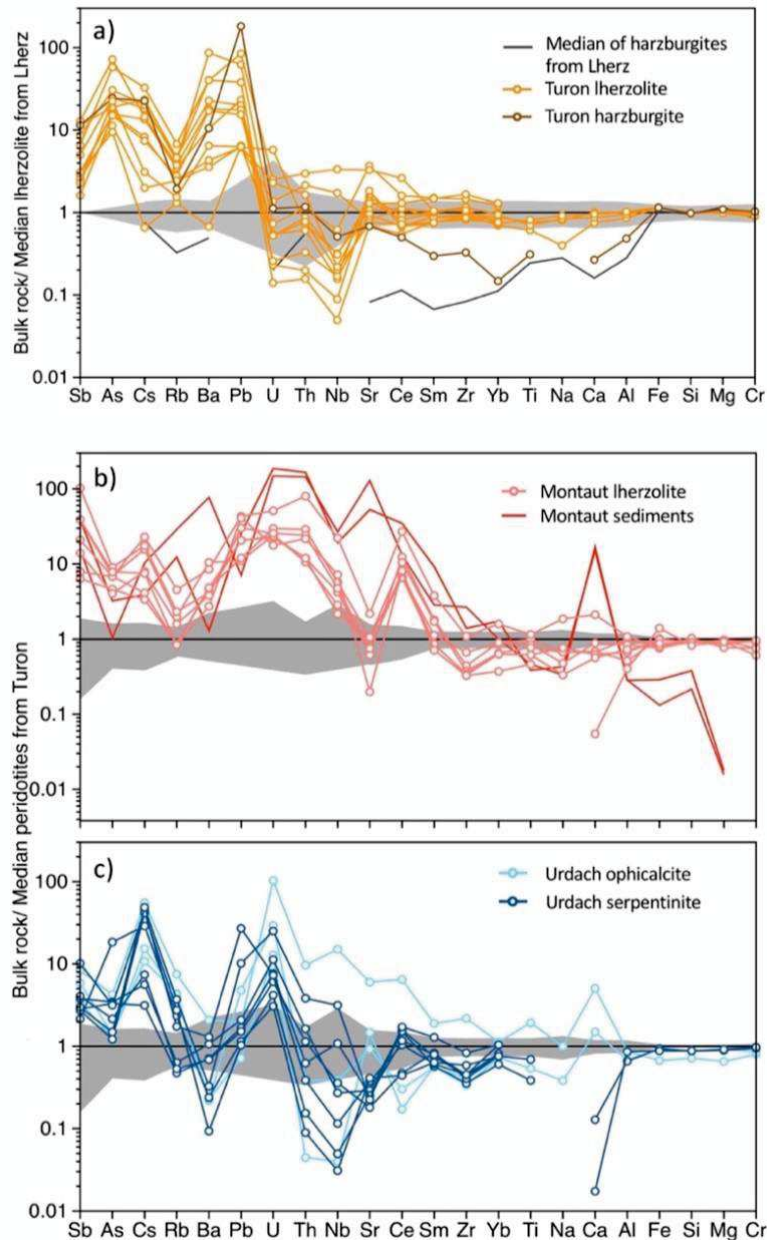


Figure III-13: Major, minor and trace element patterns of a) Turon lherzolites normalized to the median of Lherz lherzolites after Le Roux et al. (2007). The black solid line represents the median of harzburgites from Lherz normalized to the median of Lherz lherzolites. The grey box represents the median  $\pm$  the median absolute deviation of Lherz lherzolites. b) Montaut lherzolites normalized to the median of Turon lherzolites. Red solid lines represent the associated sediments. The grey box represents the median  $\pm$  the median absolute deviation of Turon lherzolites. c) Urdach lherzolites (i.e., serpentinites in dark blue and ophicalcites in light blue) normalized to the median of Turon lherzolites. The grey box represents the median  $\pm$  the median absolute deviation of Turon lherzolites.

*i) Montaut massif*

The Montaut peridotites record successive episodes of hydrothermal alteration over a broad range of decreasing temperatures. The first stage of the hydrothermal alteration is characterized by the formation of the tremolite, talc and chlorite assemblage; it is closely

associated to the presence of serpentine and magnetite. Similar mineral assemblages are observed along slow spread lithosphere detachment faults (e.g., Atlantis Massif); they form as a result of high temperature serpentinization in fertile mantle domains (<450°C; Bach et al., 2004; Rouméjon et al., 2018). All the Montaut samples are crosscut by successive generations of serpentine veins, with textures indicative of formation in extension or extensional shearing conditions, these features being the most prominent in the late banded veins (Andreani et al., 2004) (Fig. III-6a-b). These veins record also changes in chemistry indicating an evolution in serpentinization conditions over time (temperature, fluid flow and/or composition; Fig. III-7b). The extensive alteration of the Montaut peridotites was probably facilitated by their proximity to a major fault system, the NPFT, that likely inverted an extensional detachment of the rift system. This fault may have acted as a major fluid pathway from the earliest stages of cooling during tectonic exhumation.

The Montaut peridotites are characterized by strong enrichments in FME compared to the EP and Turon peridotites (Fig. III-13b), and to depleted and primitive mantle values (Fig. III-14b), thus indicating intense hydrothermal activity (e.g., Deschamps et al., 2013). The Montaut peridotites overlap in composition with neighboring sediments for LREE (Fig. III-13b) and for most FME (e.g., Li, As, Sb, Ba, Cs, Sr, Pb; Fig. III-14b). Li, Sb and U are carried by serpentine (Fig. III-14b). Other FME (Ba, Pb) and metals (Co, Ni, Zn, Sn) are not carried by serpentine and point to a possible role of sulfide and oxide microphases in the redistribution of these elements (Deschamps et al., 2012). Another characteristic is the occurrence of Eu positive anomalies in the absence of plagioclase. This anomaly typically develops in reducing conditions during serpentinization when triggered by low pH, high temperature (>300°C), and high chlorinity fluids (e.g., Paulick et al., 2006). Serpentinization likely resulted from interactions with fluids derived from neighboring sediments, with possible changes in salinity and pH associated with fluid-rock interactions.

### iii) *Urdach massif*

The peridotites from the Urdach massif are almost completely altered to opicalcites (serpentine, calcite and magnetite) and serpentinites (dominantly serpentine). Previous studies (Clerc et al., 2013; Lagabrielle et al., 2019b; Lagabrielle et al., 2010) have substantiated that the serpentinization and carbonation reactions occurred as the cooling hyperextended mantle was tectonically exposed at or near the seafloor. The formation of calcite veins characterizes the final stages of this process; it occurred in a still hot (200-230°C) environment and reveal chemical interactions with seawater-derived hydrothermal fluids (Corre et al., 2018; DeFelipe et al., 2017). The formation of submicroscopic Mg-rich - REE-depleted serpentine veins is commonly associated to these veins (Fig. III-6e) suggesting that serpentinization and carbonation reactions were contemporaneous even at low temperatures.

The Urdach serpentinites and opicalcites are enriched in FME, including U as expected for oceanic serpentinization (Fig. III-13c). They show also high Cs, Pb, As and Sb concentrations similar to that of neighboring sediments deposited above the peridotite massif, suggesting interactions also with sediment-derived fluids. Most of the FME are concentrated in serpentine and have similar compositions in serpentinites and opicalcites, except for Li that is

selectively enriched in serpentinites (6-17 ppm in ophicalcites and > 25 ppm for serpentinites), suggesting a stronger siliciclastic component in the fluid source (Fig. III-14c). The studied serpentinites and ophicalcites are further distinguished by their complementary Sr and Ca anomalies: these elements are depleted in serpentinites and enriched in ophicalcites, reflecting the abundance of carbonates in the ophicalcites (Fig. III-13c-14c). The kinetics of serpentinization and carbonation reactions are strongly dependent on temperature, with serpentinization most efficient between 250°-350°C and carbonation below 200°C (e.g., Kelemen et al., 2011) but structural and textural evidences suggest that the Urdach serpentinites and ophicalcites are likely contemporaneous. The Urdach peridotite massif is associated with two main tectonic features, a crust-mantle detachment and a cover décollement (Lagabrielle et al., 2019b) that likely acted as efficient fluid pathways for seawater-derived hydrothermal fluids and for alkali rich fluids originating from the Paleozoic continental crust and the Triassic sole. Serpentinite and ophicalcite having the same lherzolite protolith, we propose that the development of the two lithologic domains reflect mainly heterogeneous mixing of fluids from these different sources, with a compositional control on reaction paths (Frost and Beard, 2007), as suggested by recent reactive transport experiments (e.g., Escario et al., 2018; Godard et al., 2013; Peuble et al., 2015; Tutolo et al., 2018) serpentinization is favored in presence of Si-bearing fluids (e.g., Tutolo et al., 2018) as expected from crust derived fluids, and carbonation by high pH fluids as expected from serpentine-derived fluids and mixing with seawater-derived fluids (e.g., Beard and Hopkinson, 2000; Schwarzenbach et al., 2021). The development of this complex suite of compositionally controlled reaction paths distinguish seafloor serpentinization at mid-ocean ridges from that observed in the Urdach peridotites.



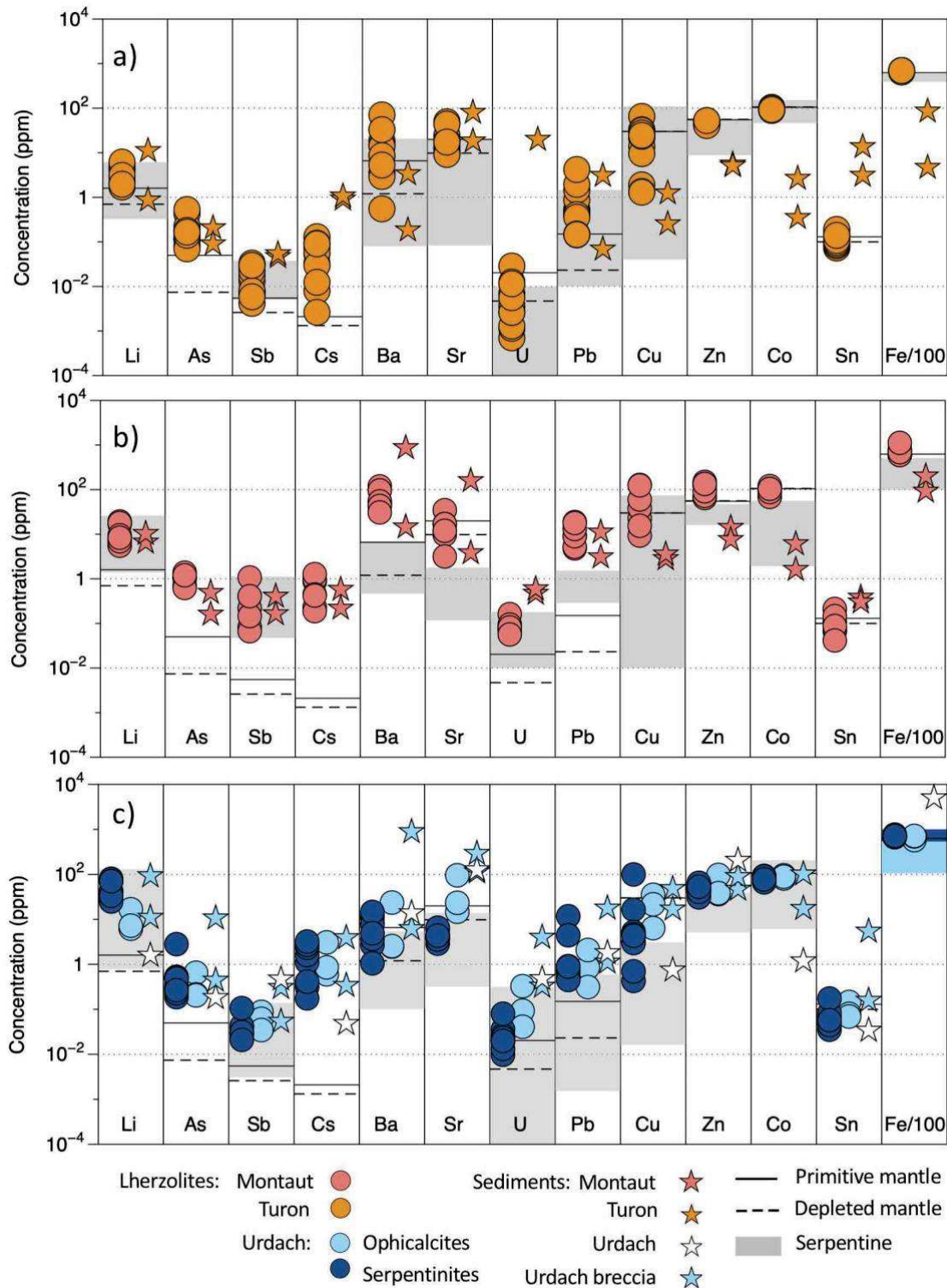


Figure III-14: Plots of concentrations of selected fluid-mobile elements (Li, As, Sb, Cs, Ba, Sr, U, and Pb), metals (Cu, Zn, Co and Sn) and Fe/100 of peridotites and associated sediments from a) Turon, b) Montaut and c) Urdach. Solid lines represent primitive mantle (McDonough and Sun, 1995) and dotted lines represent depleted mantle (Salters and Stracke, 2004). Grey boxes represent the range of each fluid-mobile element measured in our serpentine phases for corresponding massifs. Light blue box in the Fe/100 column represents the range of Fe/100 measured in serpentine phases of Urdach ophicalcites while dark blue box represents the range of Fe/100 measured in serpentine phases of Urdach serpentinites.

*III.2.5.c. Serpentinization and partitioning of iron*

Serpentinization generally leads to oxidation of the ferrous iron liberated by the dissolution of olivine and pyroxene into magnetite (see equation 1) and also into hydrous phases, serpentine and/or brucite (Klein et al., 2009; Marcaillou et al., 2011; Seyfried et al., 2007). In the Montaut, Urdach and Turon peridotite massifs, it follows different pathways depending on temperature and on the renewal and composition of reacting fluids. These different serpentinization pathways control also the iron redistribution between hydrous phases and magnetite and therefore the local redox. Two groups of serpentinized peridotites are distinguished: (1) the Montaut serpentinized peridotites and Urdach ophicalcites have abundant magnetite (up to 4%) and low iron content in serpentines (< 5 wt%) and; (2) the Turon peridotites and Urdach serpentinites are characterized by the lack of magnetite and high iron content in serpentines (> 5 wt%).

There is abundant evidence of Fe-bearing serpentine in oceanic serpentinites (e.g., Andreani et al., 2013; Bach et al., 2006), but rare evidence for magnetite-depleted samples. To our knowledge, magnetite-poor serpentinized peridotites similar to the WP serpentinized peridotites have been reported only at two sites: the Mariana trench forearc and along the Iberia continental margin (Albers et al., 2021; Klein et al., 2013). Our understanding of serpentinization during retrograde metamorphism is based mainly on studies of peridotites sampled along (ultra-)slow spreading ridges where serpentinization is triggered at relatively high temperatures (250-350°C) by the infiltration of seawater-derived fluids during mantle exhumation (e.g., Andreani et al., 2007; Bach et al., 2004; Beard et al., 2009; Paulick et al., 2006). This bias in sampling may have led to underestimating the development of different reaction paths for serpentinization characterizing different geodynamic settings (e.g., Peters et al., 2017). Here, we posit that the heterogeneous distribution of magnetite in the studied peridotites is related to differences in the serpentinization conditions recorded by the WP massifs.

Based on theoretical and experimental studies, the lack of magnetite is primarily interpreted as evidence for low temperatures of serpentinization (Beard et al., 2009; Evans et al., 2009; Frost and Beard, 2007; Klein et al., 2013; Klein et al., 2009; Seyfried et al., 2007). Different serpentinization temperatures are a likely hypothesis for distinguishing the Turon and the Montaut massifs. The Montaut peridotites record a succession of metasomatic and alteration sequences indicating the continuous presence of fluids, and the onset of serpentinization likely occurred when the temperature conditions became favorable (<400°C; Bach et al., 2004). In contrast, the lack of magnetite in the serpentinized Turon peridotites is likely related to the lack of brittle faults providing deep fluid pathways, and thus the late penetration of fluids, when peridotites had cooled down to temperatures <200 °C. However, the processes controlling the distribution of magnetite in the Urdach massif are probably more complex. The different reaction paths forming the magnetite-depleted serpentinite and the magnetite-bearing ophicalcite were not associated with different cooling rates, and elemental transport throughout the peridotite basement was efficient during serpentinization and carbonation. In this context, local changes in fluid-rock compositions suggested by trace element distribution may have

impacted also the formation of magnetite (Bach et al., 2006; Frost and Beard, 2007; Klein et al., 2009; Syverson et al., 2017): at low pH and high silica activity, the stability of magnetite is limited. We posit that magnetite-poor serpentinites formed mainly after crust-derived fluids, whilst mixing between the resulting high pH and Ca-Sr rich fluids and seawater favored the coupled carbonation - serpentinization reactions forming magnetite-bearing ophicalcites along the massif surface. Further studies are needed to test this scenario.

Our results suggest strong linkages between the development/occurrence of large trans-lithospheric faults and serpentinization in the WP massifs: these faults acted as efficient pathways for the infiltration of hydrothermal fluid(s) into the cooling peridotites, thus controlling the onset of serpentinization and its efficiency. As a result, the little fractured Turon massif show almost no evidence of serpentinization whilst the Urdach and Montaut massifs, both associated to complex major fault systems, are characterized by high degrees of hydrothermal alteration. A recent publication (Lefevre et al., 2021) shows the occurrence of hydrogen gas seepages along NPFZ, close to the studied massifs, suggesting that H<sub>2</sub>-production continued during Pyrenean orogeny and that it is still active until today. The studied peridotite massifs display little evidence of these late orogenic serpentinization processes that probably affects deeper peridotite bodies: the latest evidences for serpentinization in our samples is the formation of extension veinlets (Montaut, Urdach) and low temperature alteration consists mostly in soil weathering and/or the formation of clays (Montaut). This large scale fault network is associated, and contributed, to lithospheric thinning and mantle tectonic exhumation during mid-Cretaceous continental extension (e.g. Lagabrielle et al., 2019). We posit that the differences in serpentinization pathways from one WP peridotite massif to the other are related mainly to their position along the progressively stretched transition from sub-continental (Montaut, Turon) to seafloor (Urdach) environments during this process, thus providing a unique overview of the mechanisms driving serpentinization derived H<sub>2</sub>-production along magma poor passive margins.

### III.2.6. SUMMARY AND CONCLUSIONS

We studied the petrology, mineralogy and geochemistry of 32 variably serpentinized peridotites from three Western Pyrenean peridotite massifs, interpreted as sampling segments of a fossil hyper-extended domain. They are mainly fertile peridotites, similar to the refertilized subcontinental mantle lithosphere exposed in the EP peridotite massifs, although the WP peridotites show higher degree of hydrothermal alteration than EP peridotites (Fabriès et al., 1998). The three massifs display contrasted hydrothermal alteration with strong heterogeneities in the abundance and nature of secondary minerals and in the distribution of fluid mobile and highly incompatible elements. We highlighted three types of serpentinization associated with the different structural context of the three massifs:

- (1) The Montaut massif records a sequence of hydrothermal alteration with the formation of tremolite, talc and chlorite together with serpentine and magnetite. These mineral assemblages suggest that hydrothermal alteration occurred at temperatures ranging between

~450°C and 200°C (Klein et al., 2013; Rouméjon et al., 2018). It attests of the continuous presence of fluids during cooling probably transported through a major fault system that acted as an extensional detachment before its inversion as the NPFT.

(2) The Turon peridotites comprise mainly mylonites. They record the localization of deformation during mantle extension. They are the least serpentinized of the studied WP peridotites. They comprise <14wt% serpentine and no magnetite. The lack of magnetite may result from the low degree of serpentinization or from a serpentinization temperature <200°C. Turon shows little evidences of brittle faulting and fractures that would have favored the penetration of fluids and we propose that it is the lack of such flow paths that limited serpentinization in this massif.

(3) The Urdach massif records mantle exhumation at the seafloor along two main extensional detachments (later inverted as thrusts) that acted also as main fluid pathways during this process. It comprises magnetite-depleted serpentinites and magnetite-rich ophicalcites, the latter being located close to the massif surface. Previous studies indicate that hydrothermal alteration occurred down to 200°C. There is no evidence for different cooling history between the serpentinite-dominated and ophicalcite-dominated domains. Furthermore, cross-cutting relationships of serpentine and calcite veins and the peridotite basement support that serpentinization and carbonation reactions were likely contemporaneous, suggesting a dominant control of the availability of fluid pathways and fluid composition in the development of serpentinite-dominated and ophicalcite-dominated domains at Urdach.

All Western Pyrenean peridotites display selective enrichments in FME compared to EP peridotites as expected from their higher degree of hydrothermal alteration. The compositions of these elements for hydrothermally altered peridotites overlap with that of neighboring dominantly siliclastic sediments suggesting that serpentinizing fluids were mostly derived from, and/or interacted with crustal lithologies. The differences of reaction paths and geochemistry between oceanic serpentinization and the trends observed in the three studied massifs can be related to the coupling of temperature, fluid infiltration and fluid composition, and these parameters vary from one massif to the other, depending of their structural position along the fossil Pyrenean passive margin: the Montaut massifs remained below a few hundred of meters of continental crust and pre-rift sediments and the Turon massif was directly in contact with the pre-rift, while the Urdach massif was directly exposed to the seafloor. This structural configuration directly influences the source of hydrothermal fluids with the most basinward peridotites reflecting mixing with seawater and the most continent-ward peridotites showing sediment-derived fluids.

The development of complex hydrodynamic, temperature and compositional pathways for serpentinization has potential consequences for the evaluation of the redox budget of serpentinization along passive margins when compared to oceanic serpentinites. Iron oxidation and redistribution in secondary minerals control the local redox with direct consequences on H<sub>2</sub> production (Andreani et al., 2013; Klein et al., 2009; Marcaillou et al., 2011) and the formation of H<sub>2</sub> seepages, springs and hydrothermal vents (e.g., Fruh-Green et al., 2003;

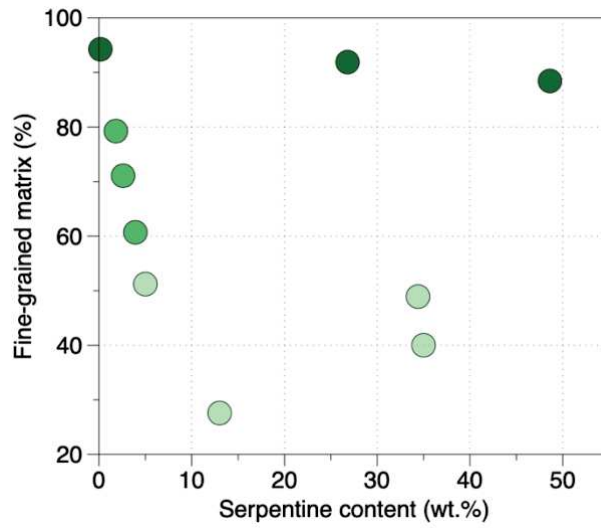
Gaucher, 2020; Lefeuvre et al., 2021). A better understanding of these mechanisms is required to estimate their potential for H<sub>2</sub> production and assess possible differences between geodynamic environments.

### **Acknowledgments**

We thank Guillaume Barré for his assistance and discussions during field work. We thank C. Nevado and D. Delmas for thin section preparation and F. Barou and R. Lafay for their help during EBSD and EPMA analyses at Géosciences Montpellier. We thank also O. Bruguier and T. Michel for their support for LA-ICPMS (AETE-ISO, OSU OREME, U. Montpellier) and RAMAN (Laboratoire Charles Coulomb, U. Montpellier) analyses respectively and J.-L. Devidal for the complementary LA-ICPMS measurements realized at the Laboratoire Magmas et Volcans facility (U. Clermont Auvergne, France) during the COVID-19 crisis.

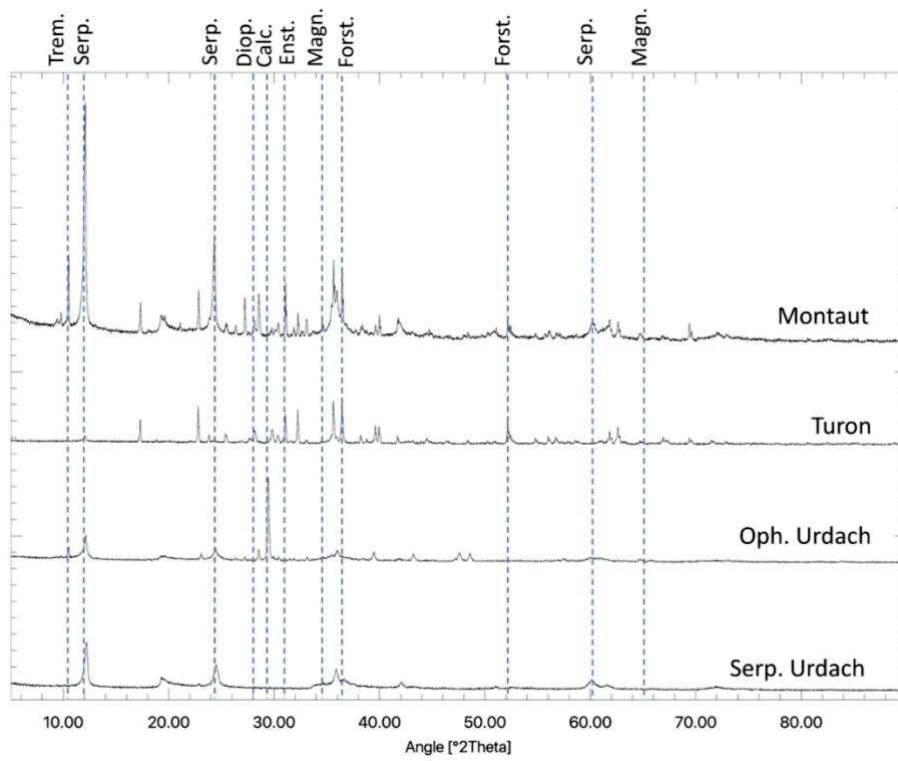
This work was supported by TOTAL E&P Recherche Developpement (grant number TOTAL FR00009409/U. Montpellier 170371/ CNRS 162592).

Supplementary Figure III-1: Fine-grained matrix proportions versus serpentine content (%). Fine-grained matrix quantification is done by counting of porphyroclasts on a representative area of samples with Image J. Serpentine content (%) is estimated with DRX.

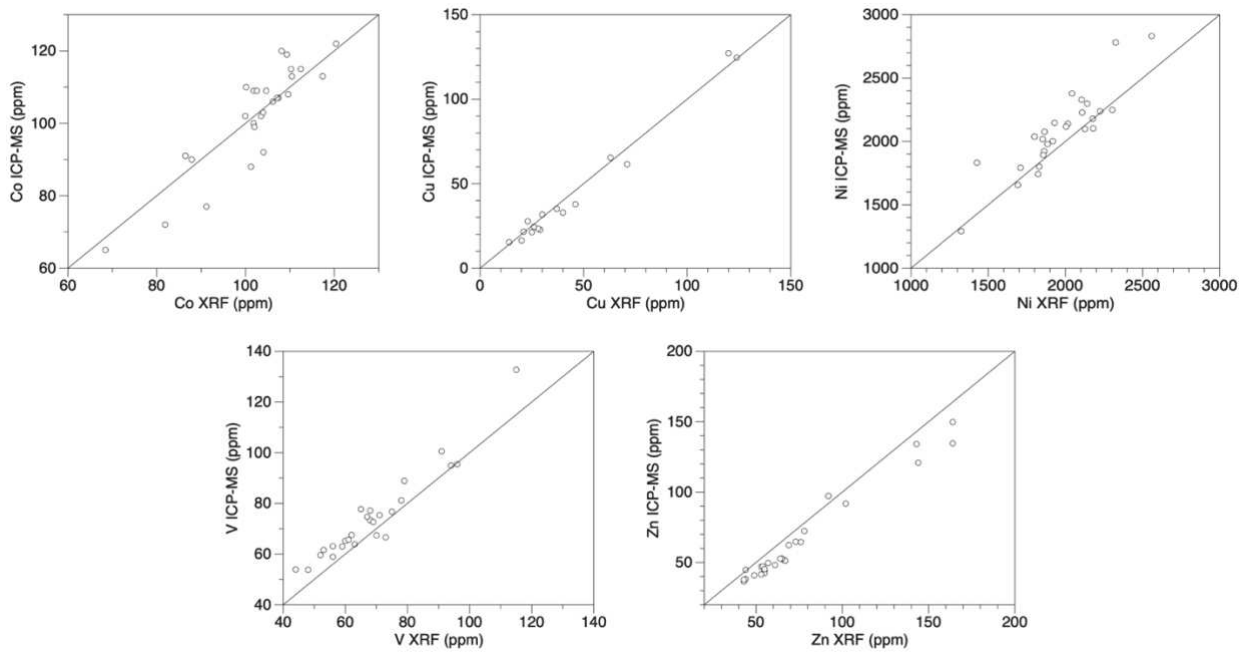




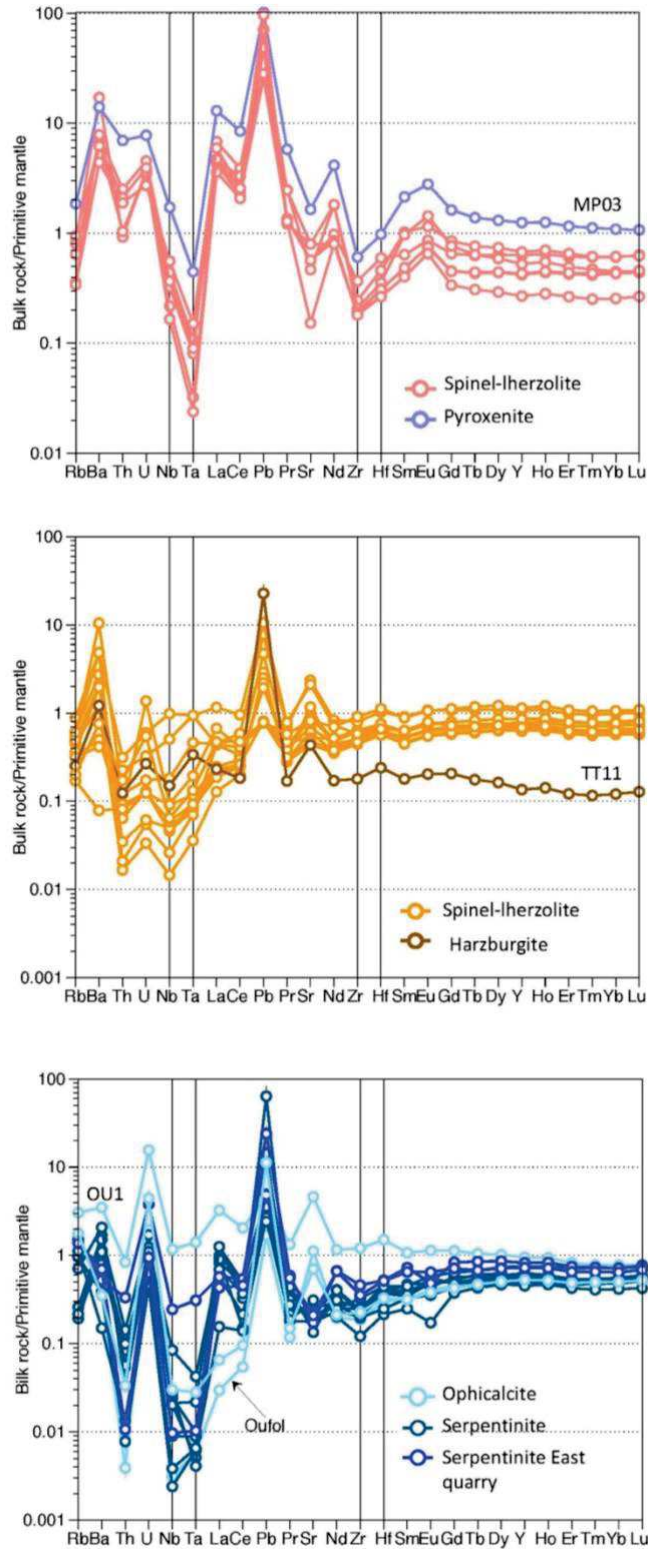
Supplementary Figure III-2: XRD spectra of representative samples from the 3 studied massif with identification of main minerals phases.



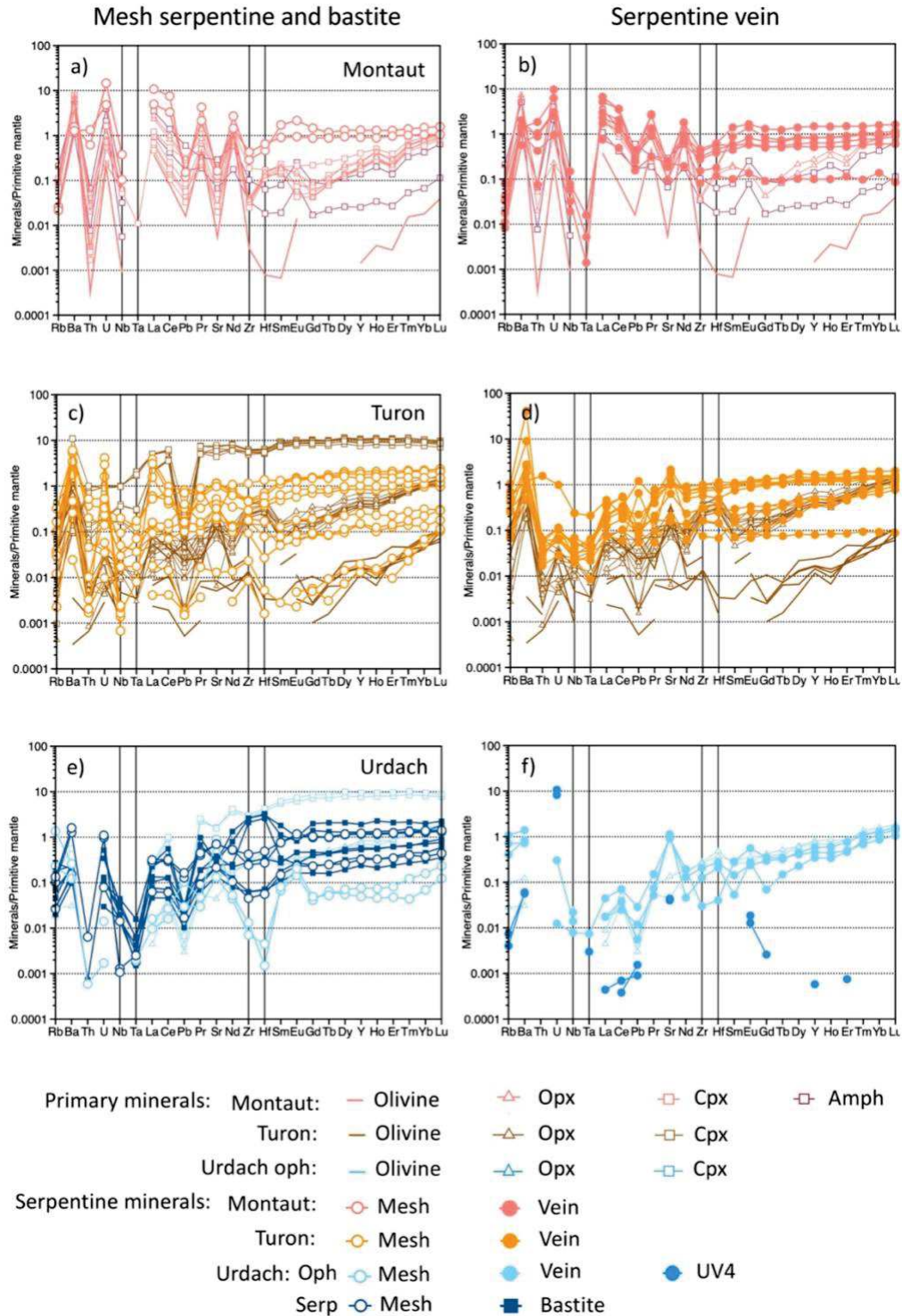
Supplementary Figure III-3: Comparison of bulk trace elements obtained by XRF and ICP-MS methods.



Supplementary Figure III-4: Extended trace element patterns for samples from a) Montaut massif b) Turon massif and from Urdach massif. Primitive mantle normalizing values are after McDonough and Sun (1995).

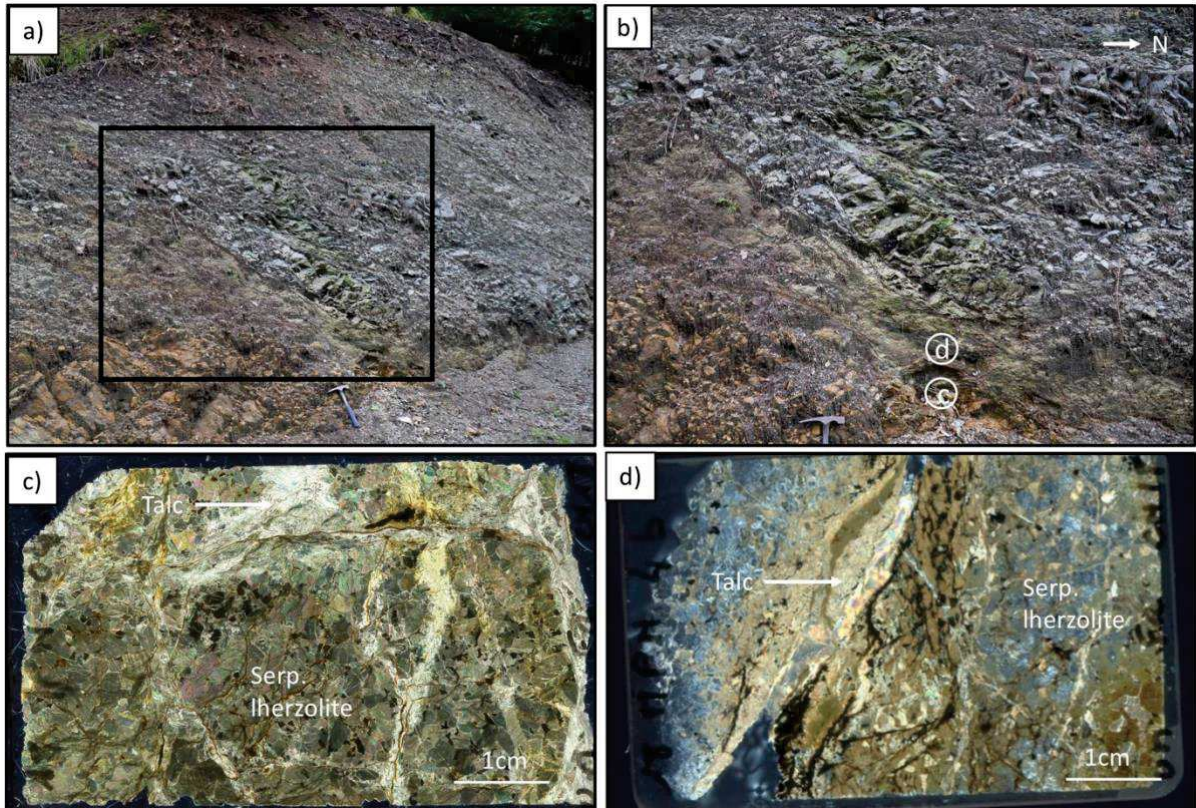


Supplementary Figure III-5: Extended trace element patterns for serpentine phases after olivine (mesh serpentine), pyroxene (bastite), and in serpentine vein for a) and b) Montaut massif, c) and d) Turon massif and e) and f) Urdach massif. Primary minerals, i.e., olivine, amphibole, orthopyroxene and clinopyroxene extended trace element patterns are represented. Primitive mantle normalizing values are after McDonough and Sun (1995).





Supplementary Figure III-6: a) Lenticular layer of the Montaut massif, located along the North-Pyrenean Frontal Thrust and b) a zoom with the location of two thin sections. c) and d) Photographs showing the thin sections located at the lower part of the lenticular layer and comprising talcified serpentized lherzolites.



### III.3. Relation entre structure et serpentinisation : Apport des données EBSD

Les cartes élémentaires obtenues par EBSD sont utilisées pour calculer les cartes de phases, notamment la serpentine non indexée par EBSD, selon la méthode décrite dans le chapitre IV méthodes. Les cartes de phases ainsi obtenues sont soit :

- Quantifiées (quantification surfacique) et comparées à la quantification des phases obtenue par DRX (quantification en roche totale). Cette comparaison permet d'estimer la représentativité des zones sélectionnées en lame mince par rapport à la roche.
- Représentées en couleurs rouge-vert-bleu (RVB). Cette carte, nommée carte RVB, permet de distinguer les phases de serpentine selon leur chimie, mais également d'étudier les relations structurelles entre la serpentine et les autres minéraux. La cohérence de la carte RVB est définie par comparaison avec la carte de phases EBSD.

#### III.3.1. Massif du Turon

##### Protomylonite TT4

Les cartes élémentaires (Al, Ni, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, O, S et Si) présentées ci-dessous sont utilisées pour reconstituer les phases primaires et secondaires de la lame mince TT4 (Fig. III-15). Le standard de l'olivine est défini à partir de sa composition en magnésium (et de la composition des autres éléments associé à ce pixel de magnésium), le clinopyroxène à partir de la carte du calcium, l'orthopyroxène à partir de la carte de la silice, le spinel et le plagioclase à partir des variations observées au niveau de la carte aluminium, et la serpentine à partir de la carte de l'oxygène.

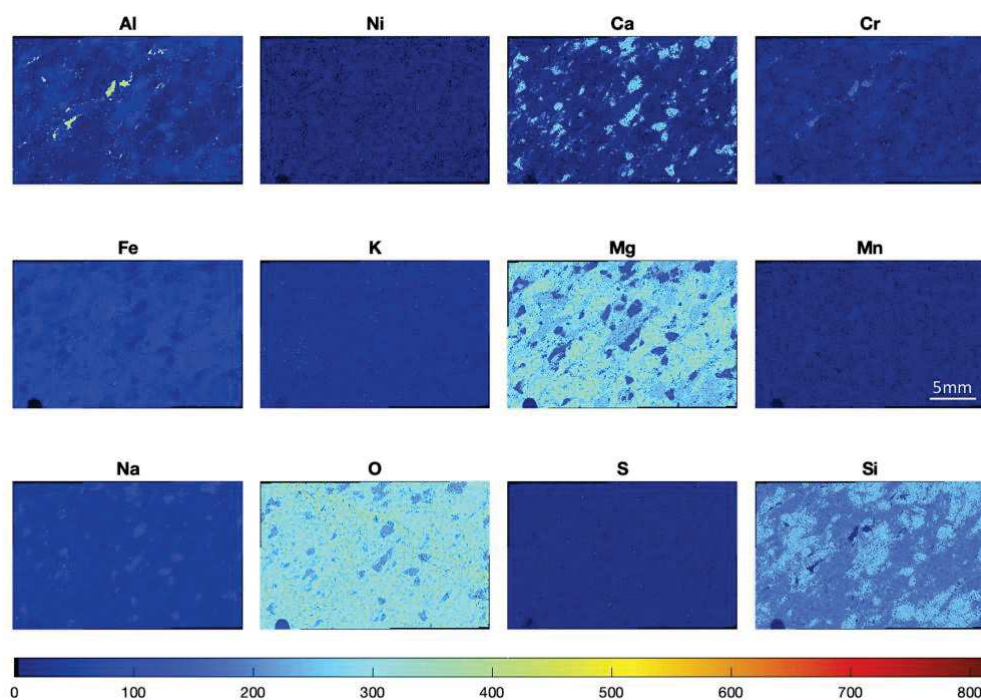


Figure III-15: Cartes élémentaires Al, Ni, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, O, S, Si, en nombre de coups, de la protomylonite TT4.



La carte de phases obtenue par EBSD (Fig. III-16a), contenant de l'olivine (en rose), de l'orthopyroxène (en bleu), du clinopyroxène (en vert), du spinelle (en marron) et du plagioclase (en rouge en bordure des spinelles), est comparée à la carte RVB (Fig. III-16b). La carte RVB, comprend les phases olivine (en vert), orthopyroxène (en bleu) et serpentine (en rouge). La carte RVB est cohérente avec la carte de phases EBSD pour les phases primaires olivine et orthopyroxène. Une seule chimie de serpentine est mise en évidence à cette échelle. La serpentine est présente sous forme d'un maillage après altération des olivines. Ce maillage se développe à partir de veines sub-perpendiculaires à la foliation (Fig. III-16b). Les pyroxènes sont également traversés par les veines mais ne sont pas altérés (Fig. III-16b).

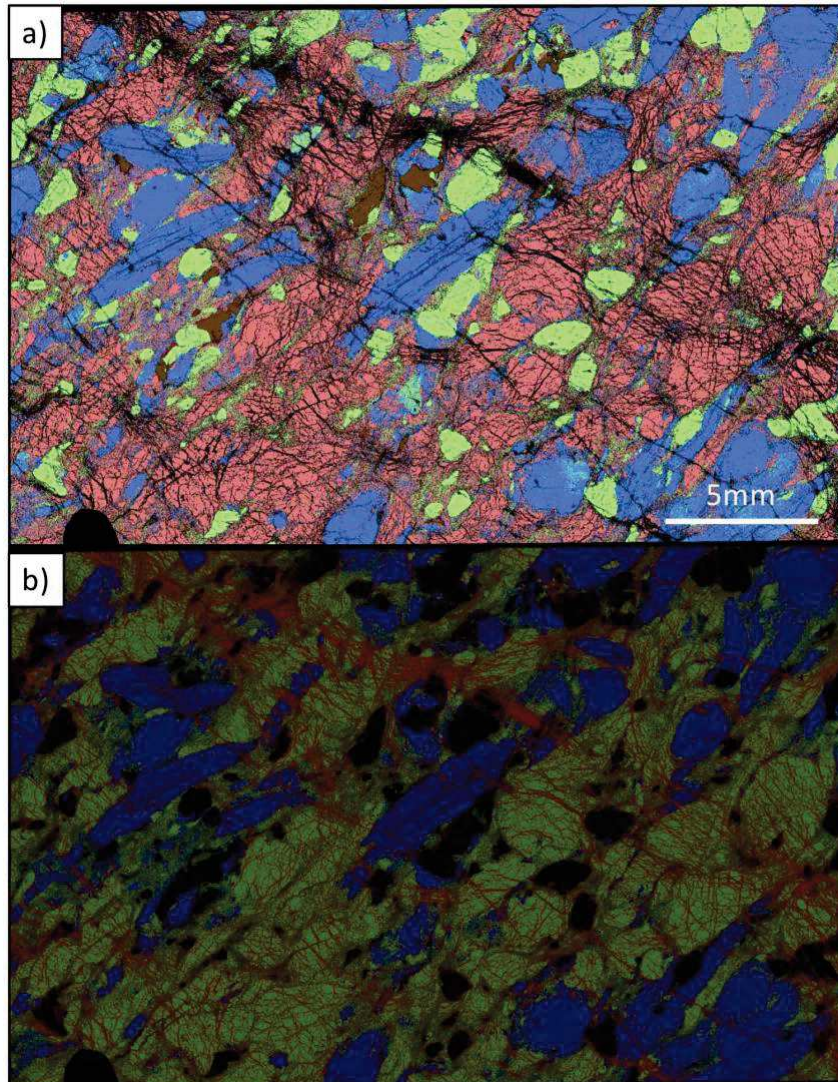


Figure III-16: (a) Carte de phases de la protomylonite TT4 obtenues par EBSD. Les phases olivine (rose), orthopyroxène (bleu), clinopyroxène (vert), spinelle (marron) et plagioclase (en rouge) sont obtenues. La serpentine et les autres potentielles phases non indexées par EBSD, apparaissent en noir. b) Carte de phases RVB de la protomylonite TT4. Les phases olivine (vert), orthopyroxène (bleu) et serpentine (rouge) sont obtenues. Les phases clinopyroxène et spinelle ne sont pas représentées et apparaissent en noir.

La quantification des phases sur roche totale obtenue par DRX est comparée à celle obtenue en 2D à partir de la carte RVB (Tableau III-3). Les deux méthodes donnent des résultats cohérents, notamment pour la phase serpentine (27.84 wt% à partir de la carte RVB et 26 wt% à partir de la DRX ; Tableau III-3). Les écarts les plus importants sont enregistrés pour les minéraux primaires d'olivine et de clinopyroxène (3 wt% d'écart entre les deux méthodes ; Tableau III-3). Ces résultats témoignent d'une sélection en lame mince d'une zone représentative de la roche TT4.

Tableau III-1: Quantification des phases de la protomylonite TT4, à partir de la carte RVB (Calc) et de la DRX.

TT4 (wt%)	Ol	Opx	Cpx	Sp	Amp	Clc	Tlc	Plg	Cal	Srp	Mag	Total
Calc	38,09	21,55	7,80	3,00				1,92		27,84		100
DRX	35	23	11	3	-	-	-	2	-	26	-	100

### Mylonite TT6

Les cartes élémentaires (Al, Ni, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, O, S et Si) présentées ci-dessous sont utilisées pour reconstruire les phases primaires et secondaires de la lame mince TT6 (Fig. III-17). Les phases olivine, orthopyroxène, clinopyroxène, spinelle, plagioclase et serpentine sont reconstituées selon le même procédé que TT4.

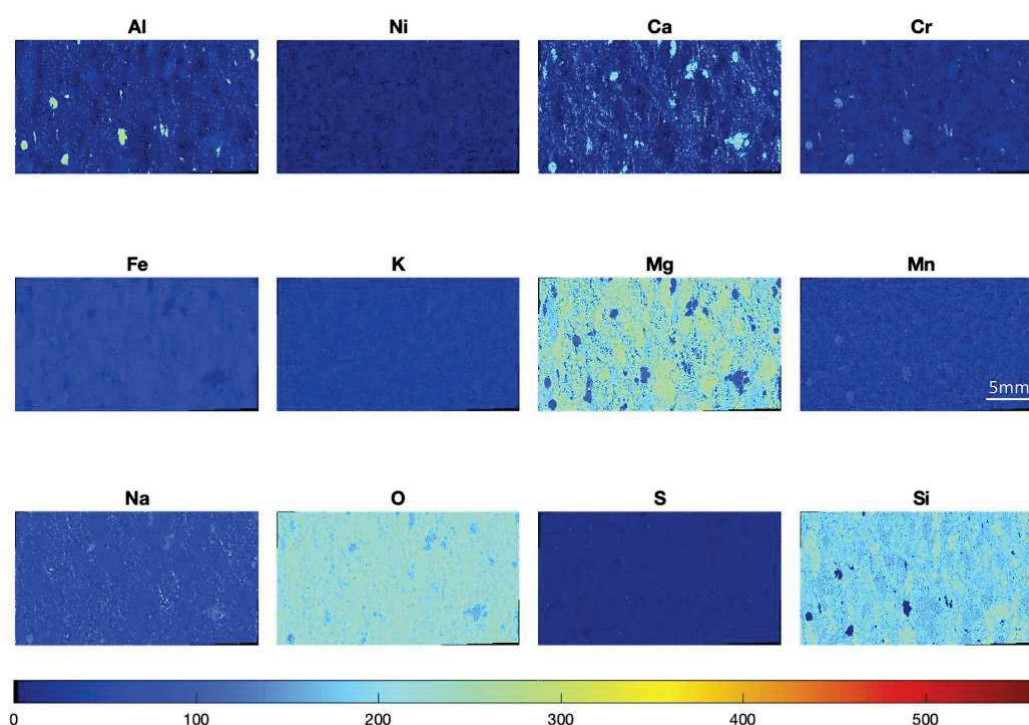


Figure III-17: Cartes élémentaires Al, Ni, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, O, S, Si, en nombre de coups, de la mylonite TT6.

La carte de phases obtenue par EBSD (Fig. III-18a), contenant de l'olivine (en rose), de l'orthopyroxène (en bleu), du clinopyroxène (en vert), du spinelle (en marron) et de l'anorthite



(en violet en bordure des spinelles), est comparée à la carte RVB (Fig. III-18b). La carte RVB, comprend les phases olivine (en vert), orthopyroxène (en bleu) et serpentine (en rouge). La carte RVB est cohérente avec la carte de phases EBSD pour les phases primaires olivine et orthopyroxène. La phase serpentine n'est pas observée sur la carte RVB car elle est présente en trop faible quantité (Fig. III-18b).

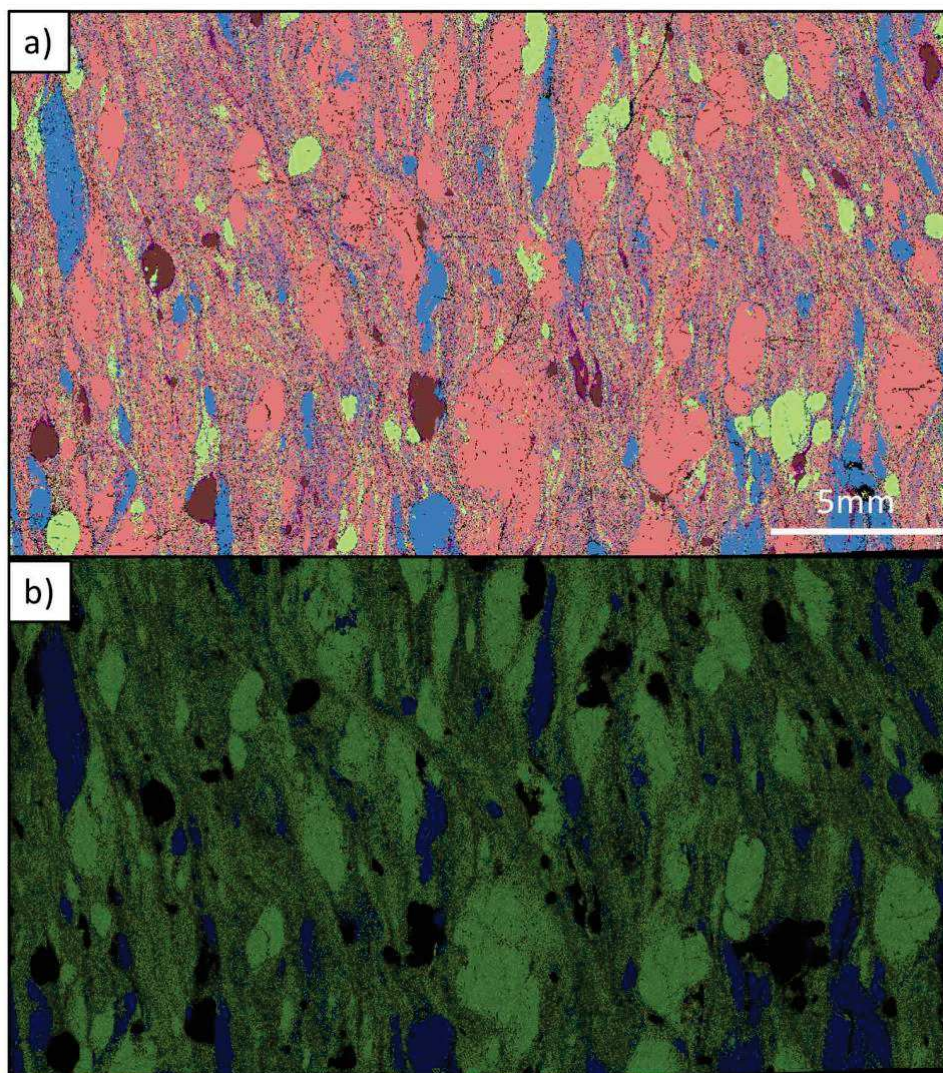


Figure III-18: (a) Carte de phases de la mylonite TT6 obtenue par EBSD. Les phases olivine (rose), orthopyroxène (bleu), clinopyroxène (vert), spinelle (marron) et plagioclase (violet) sont obtenues. La serpentine et les autres potentielles phases non indexées par EBSD, apparaissent en noir. b) Carte de phases RVB de la mylonite TT6. Les phases olivine (vert), orthopyroxène (bleu) et serpentine (rouge) sont obtenues. La phase serpentine, présente en faible quantité, n'est pas visible sur cette carte. Les phases clinopyroxène, spinelle et plagioclase ne sont pas représentées et apparaissent en noir.

La quantification des phases sur roche totale obtenue par DRX est comparée à celle obtenue en 2D à partir de la carte RVB (Tableau III-5). Les deux méthodes donnent des résultats cohérents notamment pour la phase serpentine (4.62 wt% à partir de la carte RVB et 5 wt% à partir de la DRX ; Tableau III-5). Les écarts les plus importants sont enregistrés pour la phase clinopyroxène (4.3 wt% d'écart entre les deux méthodes ; Tableau III-4). Ces résultats

témoignent d'une sélection en lame mince d'une zone représentative de la roche TT6. Ces résultats, comparés à ceux de TT4, montrent également des variations importantes du contenu en serpentine entre deux échantillons d'un même massif mais présentant des textures différentes (respectivement protomylonite et mylonite).

Tableau III-2: Quantification des phases de la mylonite TT6, à partir de la carte RVB (Calc) et de la DRX.

TT6 (wt%)	OI	Opx	Cpx	Sp	Amp	Clc	Tlc	Plg	Cal	Srp	Mag	Total
Calc	56,32	22,37	9,70	4,87	-	-	-	2,12	-	4,62	-	100
DRX	55	20	14	3	-	-	-	3	-	5	-	100

Ultramylonite TT9

L'ultramylonite TT9 présente de nombreuses veinules de serpentine avec une texture en peigne (décrite dans le Chapitre I). Des cartes élémentaires (Al, Ni, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, O, S et Si) sont réalisées et centrées sur une veinule traversant la matrice à grains fins présentant des minéralogie différentes (voir cartes Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Na et Si pour la composition de la matrice à grains fins ; Fig. III-19). Ces cartes sont utilisées pour reconstruire les phases primaires et secondaires de la lame mince TT9. Les phases olivine, orthopyroxène, clinopyroxène, spinelle, plagioclase et serpentine sont ainsi reconstituées selon le même procédé que TT4.

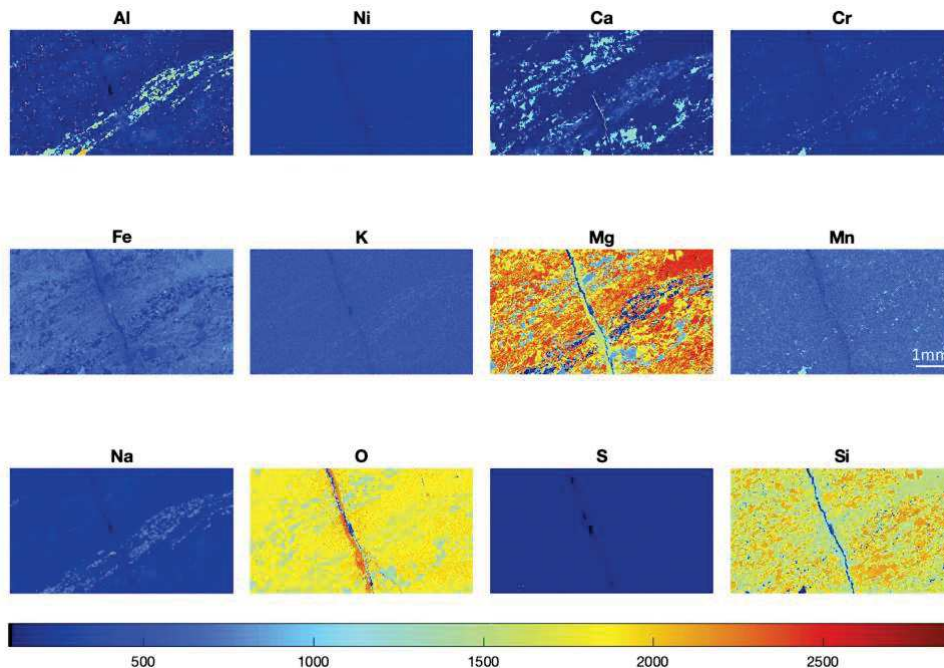


Figure III-19: Cartes élémentaires Al, Ni, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, O, S, Si, en nombre de coups, de l'ultramylonite TT9.



Trois cartes RVB sont réalisées (Fig. III-20). Elles permettent de distinguer :

- La veine de serpentine en rouge (Fig. III-20).
- Le changement de composition de la veine de serpentine, marquée par un enrichissement en aluminium (en bleu) au niveau du banc de plagioclase (en vert ; Fig. III-20a).
- La propagation de la serpentine dans la matrice à grains fins au niveau des changements de minéralogie, ici orthopyroxène (bleu) -olivine (vert ; Fig. III-20b,c).

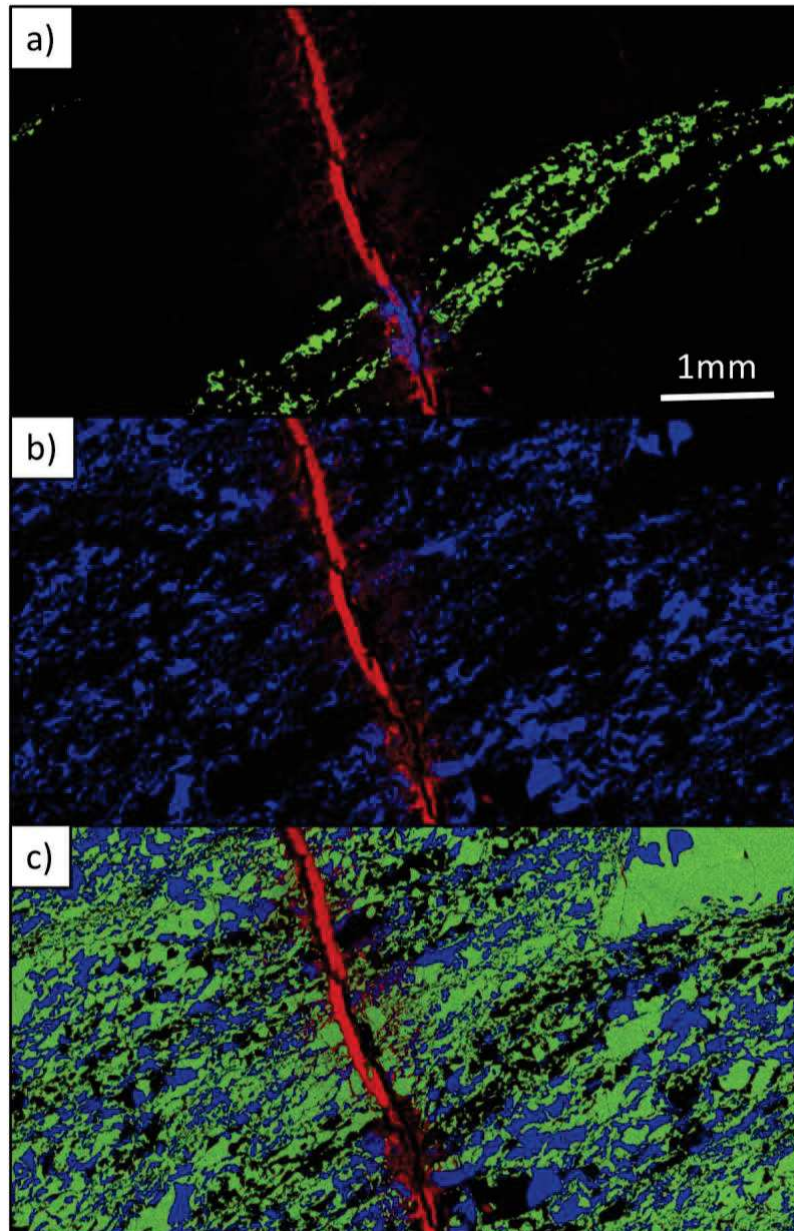


Figure III-20: Cartes de phases RVB de l'ultramylonite TT9 avec a) la phase serpentine (rouge) et son enrichissement en aluminium (bleu) au niveau d'un banc de plagioclase (vert), b) les phases serpentine (rouge) et orthopyroxène (bleu) et c) les phases serpentine (rouge), orthopyroxène (bleu) et olivine (vert).

Ces résultats témoignent d'un changement de composition de la phase serpentine selon la minéralogie traversée. Il en résulte que la composition de la serpentine, même dans les veines, est directement influencée par la composition des minéraux primaires adjacents, témoignant d'un faible renouvellement du fluide dans les veines.

### III.3.2. Massif de Montaut

#### Pyroxénite MP03

Les cartes élémentaires (Al, Ni, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, O, S et Si) suivantes sont utilisées pour reconstruire les phases primaires et secondaires de la lame mince MP03 (Fig. III-21). Les phases olivine, orthopyroxène, clinopyroxène, spinelle, magnétite et plusieurs générations de serpentines (distinguées selon leur composition chimique) sont ainsi reconstituées. Le standard de l'olivine est défini à partir de sa composition en magnésium (et de la composition des autres éléments associé à ce pixel de magnésium), le clinopyroxène et l'amphibole à partir des variations d'intensité observées au niveau de la carte du calcium, l'orthopyroxène à partir de la carte de la silice, le spinel à partir de la carte d'aluminium, la magnétite à partir de la carte du fer et la serpentine à partir de la carte de l'oxygène.

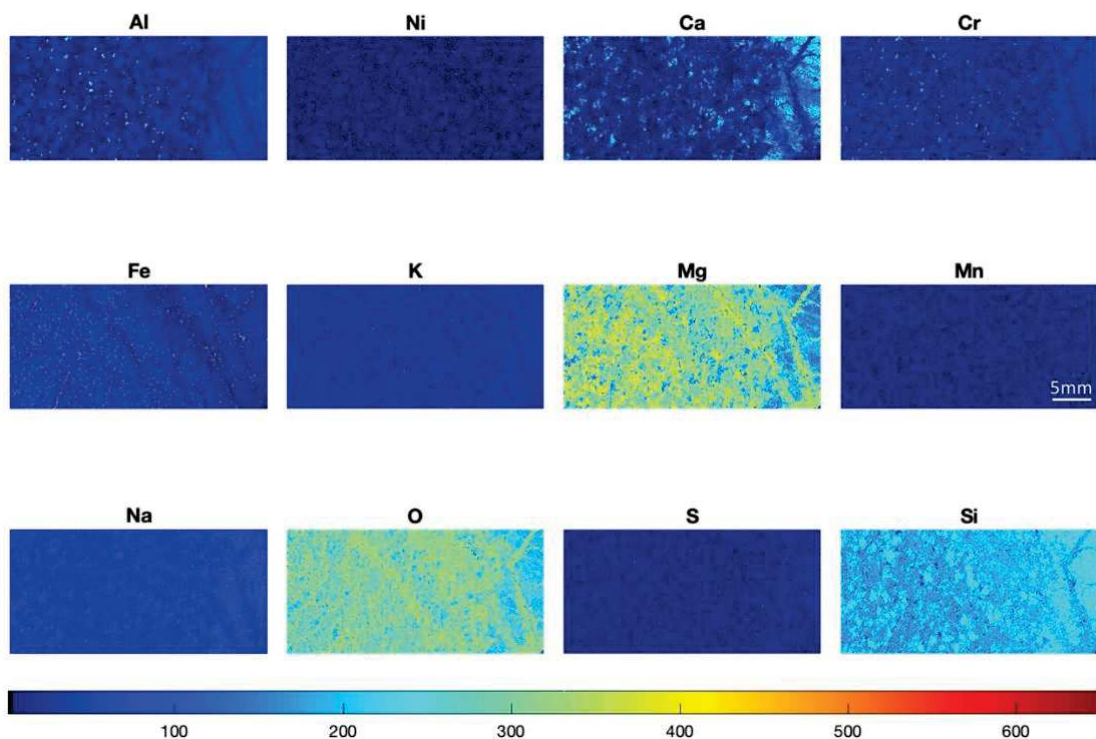


Figure III-21: Cartes élémentaires Al, Ni, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, O, S, Si, en nombre de coups, de la pyroxénite MP03.

La carte de phases obtenue par EBSD (Fig. III-22a), contient de l'olivine (en rose), de l'orthopyroxène (en bleu foncé), du clinopyroxène (en vert), de l'amphibole (en bleu clair), du spinelle (en marron) et de la magnétite (en bleu foncé). La carte de phase obtenue par EBSD



permet notamment d'observer l'amphibole en périphérie du clinopyroxène (bleu clair et vert ; Fig. III-22a). La carte RVB (Fig. III-22b) qui ne contient que des minéraux secondaires (magnétite et serpentine), n'est pas comparée à la carte EBSD. La carte RVB témoigne d'un fort degré de serpentinisation de la pyroxénite, principalement au niveau de la transition péridotite-pyroxénite (haut de la carte ; Fig. III-22). La serpentine est présente sous forme d'un maillage issu de l'altération des olivines. Ce maillage se développe à partir d'un réseau de veines qui s'étend subperpendiculairement depuis des veines plus larges (Fig. III-22b). Les deux générations de veines MV1 (riche en fer) et MV2 (riche en aluminium) identifiées dans le chapitre I par microscopie optique et EPMA sont identifiées sur la carte RVB (MV1 en rouge et MV2 en bleu). MV2 réutilise le même chemin que MV1 et est associé à de la magnétite (en vert – Fig. III-22b).

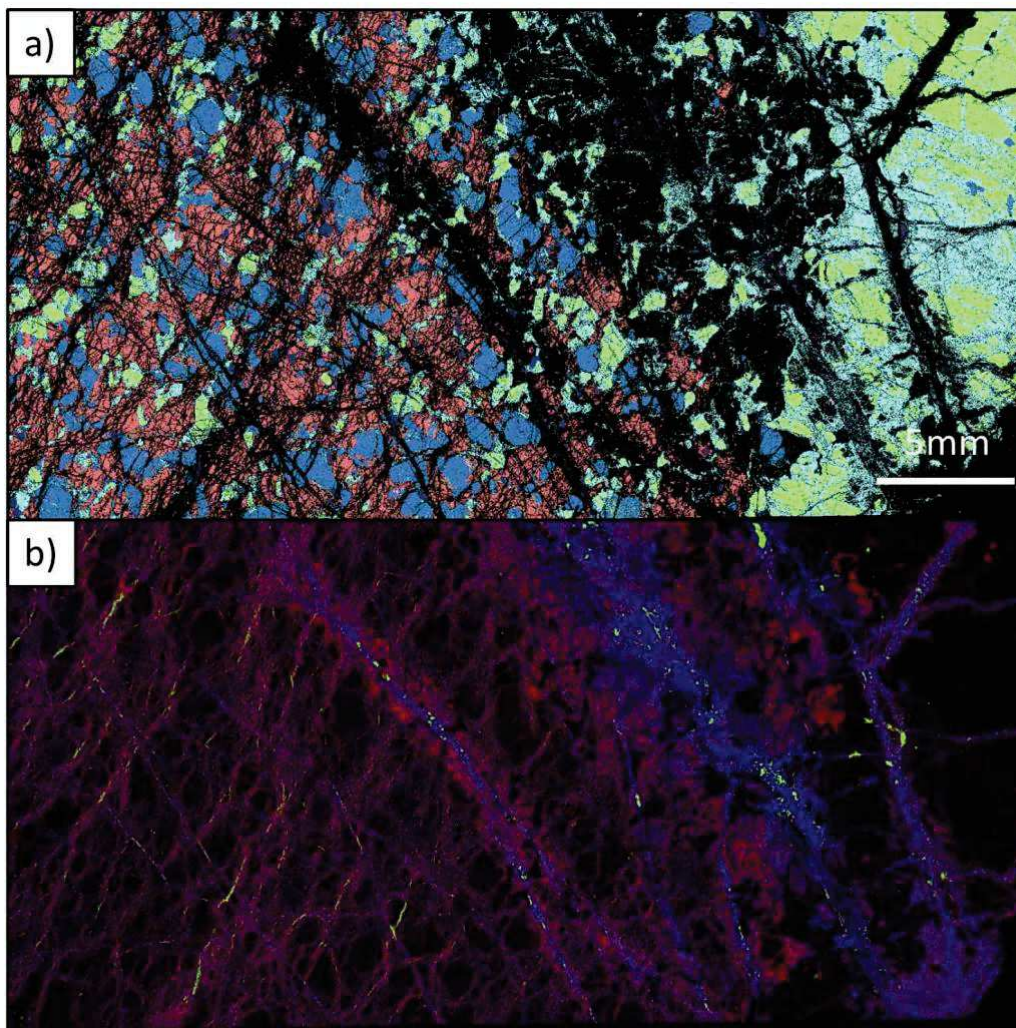


Figure III-22: (a) Carte de phases de la pyroxénite MP03 obtenues par EBSD. Les phases olivine (rose), orthopyroxène (bleu), clinopyroxène (vert), amphibole (bleu clair) et spinelle (marron) sont obtenues. La serpentine et les autres potentielles phases non indexées par EBSD, apparaissent en noir. b) Carte de phases RVB de la pyroxénite MP03. Les deux générations de serpentine sont représentées en bleu et en rouge, tandis que la phase magnétite est représentée en vert.

La quantification des phases sur roche totale obtenue par DRX est comparée à celle obtenue en 2D à partir de la carte RVB (Tableau III-5). Les deux méthodes donnent des résultats contrastés notamment pour la phase serpentine (40.16 wt% à partir de la carte RVB et 34 wt% à partir de la DRX ; Tableau III-5), la phase olivine et amphibole. Ces écarts sont issus de la sélection en lame mince de la transition péridotite-pyroxénite, tandis que la roche totale est caractérisée par la pyroxénite et l'altération du clinopyroxène en amphibole.

Tableau III-3: Quantification des phases de la pyroxénite MP03, à partir de la carte RVB (Calc) et de la DRX.

MP03 (wt%)	OI	Opx	Cpx	Sp	Amp	Clc	Tlc	Plg	Cal	Srp	Mag	Total
Calc	20,49	6,84	10,61	3,47	11,11		5,31			40,16	2,03	100
DRX	3	8	8	1	27	6	12	-	-	34	1	100

### Lherzolite MP05

Les cartes élémentaires (Al, Ni, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, O, S et Si) suivantes sont utilisées pour reconstruire les phases primaires et secondaires de la lame mince MP05 (Fig. III-23). Les phases olivine, orthopyroxène, clinopyroxène, spinelle, magnétite et plusieurs générations de serpentines (distinguées selon leur composition chimique) sont ainsi reconstituées selon le même procédé que MP03.

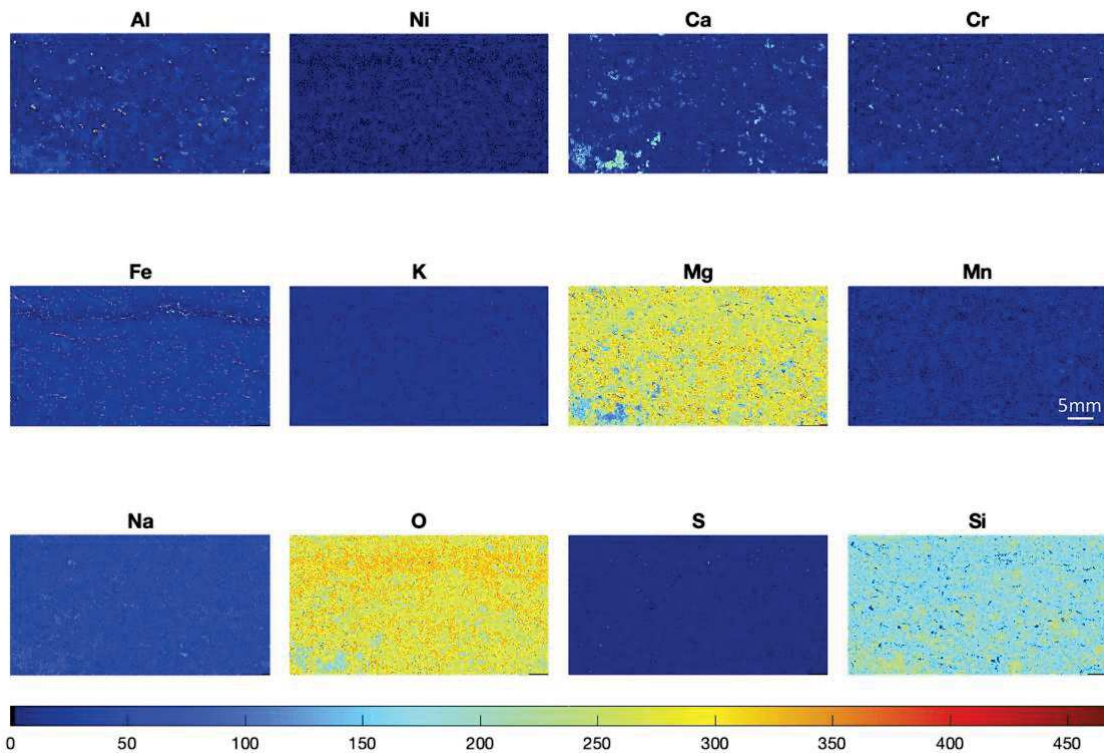


Figure III-23: Cartes élémentaires Al, Ni, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, O, S, Si, en nombre de coups, de la lherzolite MP05.



La carte de phases obtenue par EBSD (Fig. III-24a), contient de l'olivine (en rose), de l'orthopyroxène (en bleu), peu de clinopyroxène (en vert) et d'amphibole (en bleu clair), du spinelle (en marron) et de la magnétite (en bleu foncé). La carte EBSD n'est pas comparée à la carte RVB (Fig. III-24b) qui ne contient que des minéraux secondaires (magnétite et serpentine). La carte RVB témoigne d'un fort degré de serpentinisation de la lherzolite. Les résultats obtenus pour MP05 sont identiques à ceux de MP03 pour la phase serpentine: (1) la serpentine se présente principalement sous forme d'un maillage issu d'un réseau de veines qui se développe subperpendiculairement à partir d'une veine centrale (2) deux générations de veines sont distinguées selon leur composition chimique et utilisent le même chemin, (3) MV2 est associée à de la magnétite (Fig. III-24b).

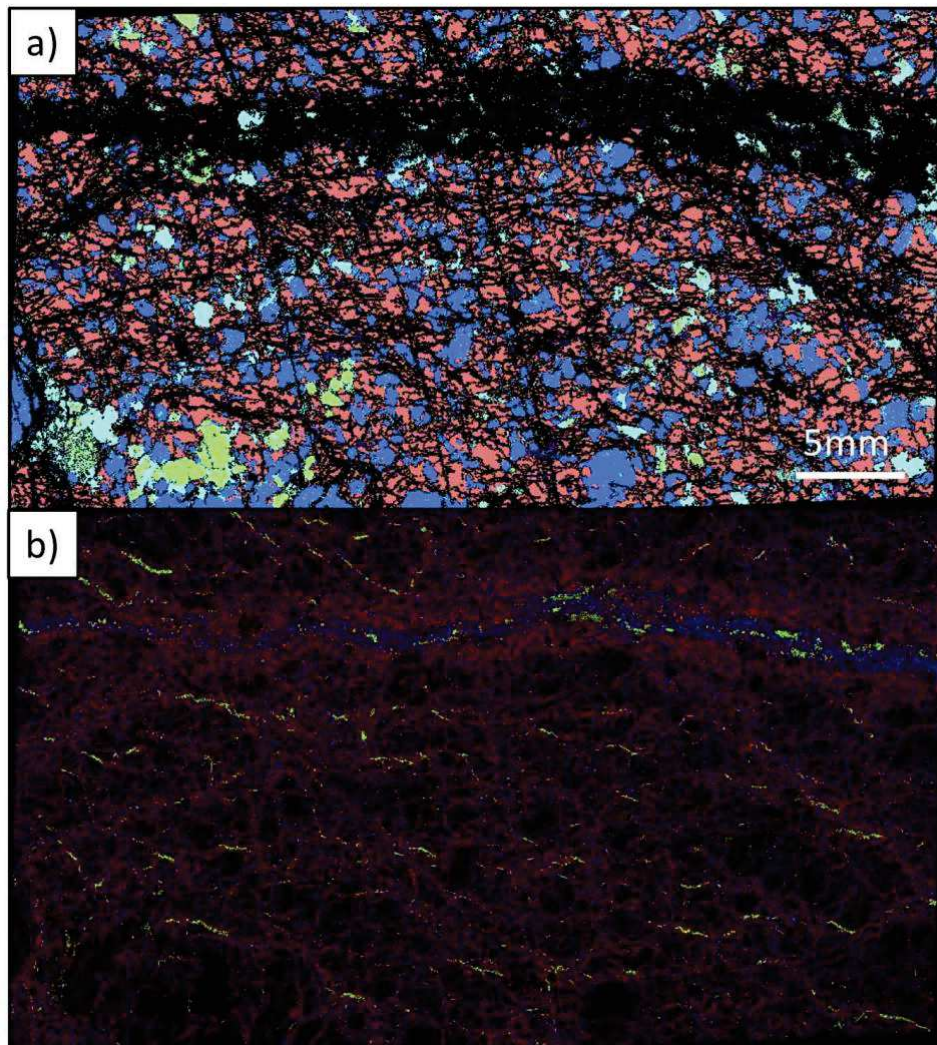


Figure III-24: (a) Carte de phases de la lherzolite MP05 obtenues par EBSD. Les phases olivine (rose), orthopyroxène (bleu), clinopyroxène (vert), amphibole (bleu clair) et spinelle (marron) sont obtenues. La serpentine et les autres potentielles phases non indexées par EBSD, apparaissent en noir. b) Carte de phases de la lherzolite MP05 obtenues Les deux générations de serpentine sont représentées en rouge (1<sup>ère</sup> génération) et en bleu (2<sup>nd</sup>e génération), tandis que la phase magnétite est représentée en vert.

La quantification des phases sur roche totale obtenue par DRX est comparée à celle obtenue en 2D à partir de la carte RVB (Tableau III-4). Les deux méthodes donnent des résultats

cohérents notamment pour la phase serpentine (46.38 wt% à partir de la carte RVB et 50 wt% à partir de la DRX ; Tableau III-6). Les écarts les plus importants sont enregistrés pour la phase olivine (6.46 wt% d'écart entre les deux méthodes ; Tableau III-6) et amphibole (5.59 wt% d'écart entre les deux méthodes ; Tableau III-6). Ces résultats témoignent d'une sélection en lame mince d'une zone représentative de la roche MP05. Ces résultats montrent également des variations importantes du contenu en serpentine entre deux échantillons d'un même massif mais présentant des protolithes différents (respectivement pyroxénite et lherzolite).

Tableau III-4: Quantification des phases de la lherzolite MP05, à partir de la carte RVB (Calc) et de la DRX.

MP05 (wt%)	OI	Opx	Cpx	Sp	Amp	Clc	Tlc	Plg	Cal	Srp	Mag	Total
Calc	27,46	4,00	2,75	2,39	2,59		12,74			46,38	1,88	100
DRX	21	6	2	1	8	-	10	-	-	50	1	100

### III.3.3. Massif d'Urdach

#### Ophicalcite OU1

Les cartes élémentaires (Al, Ni, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, O, S et Si) suivantes sont utilisées pour reconstruire les phases primaires et secondaires de l'ophicalcite OU1 (Fig. III-25). Les phases orthopyroxène, clinopyroxène, calcite, spinelle, et plusieurs générations de serpentines (distinguées selon leur composition chimique) sont ainsi reconstituées. Le standard de l'orthopyroxène est défini à partir de la carte de la silice, le clinopyroxène et l'amphibole à partir des variations d'intensité observées au niveau de la carte du calcium et du sodium, la calcite à partir de la carte du calcium, le spinel à partir de la carte d'aluminium, la magnétite à partir de la carte du fer et la serpentine à partir de la carte de l'oxygène et du magnésium.

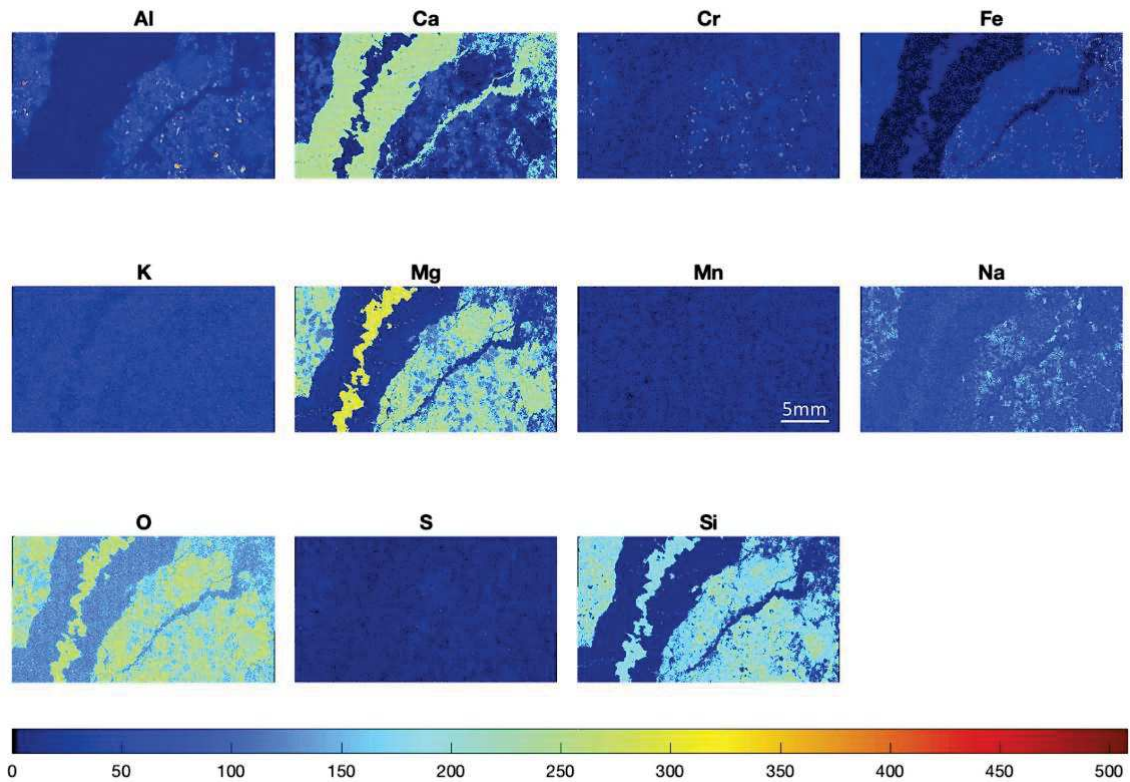


Figure III-25: Cartes élémentaires Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, O, S, Si, en nombre de coups, de l'opicalcite OU1.

La carte de phases obtenue par EBSD (Fig. III-26a), contient de l'orthopyroxène (en bleu), du clinopyroxène (en vert), de l'amphibole (en bleu clair), du spinelle (en marron), de la calcite (en orange) et de la magnétite (en bleu foncé). La carte EBSD n'est pas comparée à la carte RVB (Fig. III-26b) qui ne contient que des minéraux secondaires (magnétite et serpentine). La carte RVB témoigne d'un fort degré de serpentinisation de la lherzolite. Deux phases serpentines sont identifiées : (1) une serpentine pervasive qui affecte la péridotite (en rouge) et est associée à de la magnétite (en vert ; Fig. III-26b), (2) une serpentine localisée au niveau de la veine de calcite (en bleu ; Fig. III-26b). Ces deux veines présentent des chimies très contractées comme en témoigne le diagramme ternaire en Figure III-26c, issue des données EPMA sur la phase serpentine de l'opicalcite. La veine qui affecte la serpentine est plus riche en fer et en aluminium (triangles rouges ; Fig. III-26c), que la serpentine localisée au niveau de la veine de calcite, principalement magnésienne (triangles bleus ; Fig. III-26c).



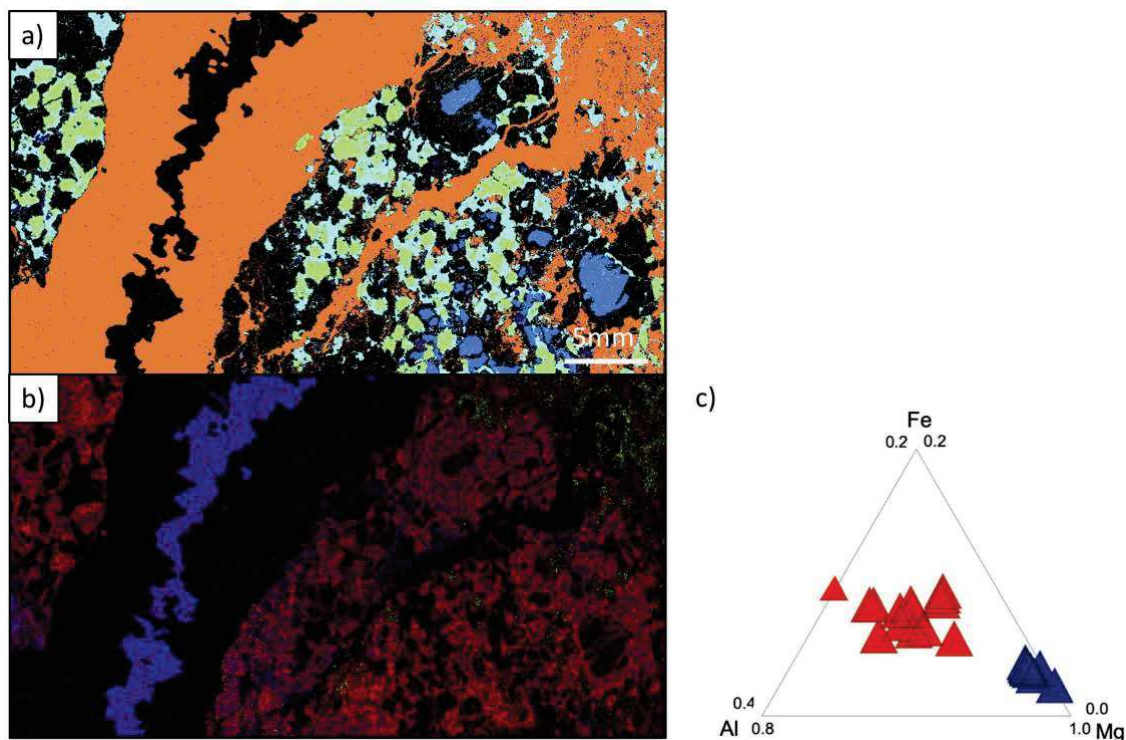


Figure III-26: (a) Carte de phases de l'ophicalcite OU1 obtenue par EBSD. Les phases orthopyroxène (bleu), clinopyroxène (vert), amphibole (bleu clair), calcite (orange) et magnétite (bleu foncé) sont obtenues. La serpentine et les autres potentielles phases non indexées par EBSD, apparaissent en noir. b) Carte de phases RVB. Les deux générations de serpentine sont représentées en rouge (1<sup>ère</sup> génération) bleu (2<sup>nd</sup>e génération) tandis que la magnétite est représentée en vert. c) Diagramme ternaire de la composition en Fe, Al, Mg des deux générations de serpentine, en rouge la première génération et en bleu la seconde.

La quantification des phases sur roche totale obtenue par DRX est comparée à celle obtenue en 2D à partir de la carte RVB (Tableau III-7). Les deux méthodes donnent des résultats cohérents mais des écarts sont à noter pour la phase serpentine (8.9 wt% d'écart entre les deux méthodes ; Tableau III-7) et clinopyroxène (7.22 wt% d'écart entre les deux méthodes ; Tableau III-7). Ces résultats témoignent d'une sélection en lame mince d'une zone représentative de la roche MP05. L'écart observé au niveau de la serpentine est probablement issu de la sélection en lame mince zone comprenant une large veine de calcite qui recoupe la péridotite, tandis que la roche totale est caractérisée par moins de calcite.

Tableau III-5: Quantification des phases de l'ophicalcite OU1, à partir de la carte RVB (Calc) et de la DRX.

OU1 (wt%)	Ol	Opx	Cpx	Sp	Amp	Clc	Tlc	Plg	Cal	Srp	Mag	Total
Calc	-	7,60	8,22	2,61	6,41	-	-	-	30,51	40,91	3,74	100
DRX	-	10	1	-	9	-	-	-	27	49	4	100

Ces résultats, obtenus à partir des cartes RVB, témoignent de :

- La chenalisation de(s) fluide(s) dans les massifs du Turon et de Montaut, mise en évidence par la présence d'un réseau de veines. Ces dernières, présentent des textures et des compositions chimiques variées, issues de mécanismes de formation différents.
- Une serpentinisation en deux étapes pour les ophicalcites d'Urdach avec tout d'abord une serpentinisation majoritairement pervasive suivie de la chenalisation d'un fluide, de composition plus magnésienne, au niveau des veines de calcite.

La chenalisation des fluides n'est pas observée dans les serpentinites d'Urdach, principalement issue d'une serpentinisation pervasive. Nous pouvons supposer que l'événement de serpentinisation pervasive est commun entre les ophicalcites et les serpentinites d'Urdach. En revanche pour les serpentinites, cette serpentinisation n'est pas associée au développement de magnétite, témoignant du contraste des fluides serpentinisants.

**Bibliography**

- Albers, E., Bach, W., Pérez-Gussinyé, M., McCammon, C., Frederichs, T., 2021. Serpentinization-Driven H<sub>2</sub> Production From Continental Break-Up to Mid-Ocean Ridge Spreading: Unexpected High Rates at the West Iberia Margin. *Frontiers in Earth Science* 9.
- Andreani, M., Mével, C., Boullier, A.M., Escartín, J., 2007. Dynamic control on serpentine crystallization in veins: Constraints on hydration processes in oceanic peridotites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8, n/a-n/a.
- Andreani, M., Muñoz, M., Marcaillou, C., Delacour, A., 2013.  $\mu$ XANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization. *Lithos* 178, 70-83.
- Bach, W., Garrido, C.J., Paulick, H., Harvey, J., Rosner, M., 2004. Seawater-peridotite interactions: First insights from ODP Leg 209, MAR 15°N. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 5, n/a-n/a.
- Bach, W., Paulick, H., Garrido, C.J., Ildefonse, B., Meurer, W.P., Humphris, S.E., 2006. Unraveling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophysical Research Letters* 33.
- Beard, J.S., Frost, B.R., Fryer, P., McCaig, A., Searle, R., Ildefonse, B., Zinin, P., Sharma, S.K., 2009. Onset and Progression of Serpentinization and Magnetite Formation in Olivine-rich Troctolite from IODP Hole U1309D. *Journal of Petrology* 50, 387-403.
- Beard, J.S., Hopkinson, L., 2000. A fossil, serpentinization-related hydrothermal vent, Ocean Drilling Program Leg 173, Site 1068 (Iberia Abyssal Plain): Some aspects of mineral and fluid chemistry. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 105, 16527-16539.
- Beslier, M.O., Ask, M., Boillot, G., 1993. Ocean-continent boundary in the Iberia Abyssal Plain from multichannel seismic data. *Tectonophysics* 218, 383-393.
- Bodinier, J.L., Dupuy, C., Dostal, J., 1988. Geochemistry and petrogenesis of Eastern Pyrenean peridotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2893-2907.
- Bodinier, J.L., Godard, M., 2003. Orogenic, ophiolitic, and abyssal peridotites. *Treatise on geochemistry* 2.
- Bodinier, J.L., Vasseur, G., Vernieres, J., Dupuy, C., Fabries, J., 1990. Mechanisms of Mantle Metasomatism: Geochemical Evidence from the Lherz Orogenic Peridotite. *Journal of Petrology* 31, 597-628.
- Brey, G.P., Köhler, T., 1990. Geothermobarometry in four-phase lherzolites II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. *Journal of Petrology* 31, 1353-1378.
- Clerc, C., 2012. EVOLUTION DU DOMAINE NORD-PYRENEEN AU CRETACE. AMINCISSEMENT CRUSTAL EXTREME ET THERMICITE ELEVEE: UN ANALOGUE POUR LES MARGES PASSIVES, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Clerc, C., Boulvais, P., Lagabrielle, Y., de Saint Blanquat, M., 2013. Ophicalcites from the northern Pyrenean belt: a field, petrographic and stable isotope study. *International Journal of Earth Sciences* 103, 141-163.
- Clerc, C., Lagabrielle, Y., 2014. Thermal control on the modes of crustal thinning leading to mantle exhumation: Insights from the Cretaceous Pyrenean hot paleomargins. *Tectonics* 33, 1340-1359.
- Clerc, C., Lagabrielle, Y., Neumaier, M., Reynaud, J.Y., de Saint Blanquat, M., 2012. Exhumation of subcontinental mantle rocks: evidence from ultramafic-bearing clastic deposits nearby the Lherz peridotite body, French Pyrenees. *Bulletin de la Société géologique de France* 183, 443-459.
- Clerc, C., Lahfid, A., Monié, P., Lagabrielle, Y., Chopin, C., Poujol, M., Boulvais, P., Ringenbach, J.C., Masini, E., de St Blanquat, M., 2015. High-temperature metamorphism

- during extreme thinning of the continental crust: a reappraisal of the North Pyrenean passive paleomargin. *Solid Earth* 6, 643-668.
- Corre, B., Boulvais, P., Boiron, M.C., Lagabrielle, Y., Marasi, L., Clerc, C., 2018. Fluid circulations in response to mantle exhumation at the passive margin setting in the north Pyrenean zone, France. *Mineralogy and Petrology* 112, 647-670.
- DeFelipe, I., Pedreira, D., Pulgar, J.A., Iriarte, E., Mendia, M., 2017. Mantle exhumation and metamorphism in the Basque-Cantabrian Basin (NSpain): Stable and clumped isotope analysis in carbonates and comparison with ophicalcites in the North-Pyrenean Zone (Urdach and Lherz). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 18, 631-652.
- Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., Chauvel, C., Andreani, M., Hattori, K., Wunder, B., France, L., 2012. Behavior of fluid-mobile elements in serpentines from abyssal to subduction environments: Examples from Cuba and Dominican Republic. *Chemical Geology* 312-313, 93-117.
- Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., Hattori, K., 2013. Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos* 178, 96-127.
- Doebelin, N., Kleeberg, R., 2015. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *J Appl Crystallogr* 48, 1573-1580.
- Downes, H., Bodinier J.-L., Thirlwall M.F., Lorand J.-P., J., F., 1991. REE and Sr-Nd Isotopic Geochemistry of Eastern Pyrenean Peridotite Massifs: Sub-Continental Lithospheric Mantle Modified by Continental Magmatism. *Journal of petrology*
- Escario, S., Godard, M., Gouze, P., Leprovost, R., 2018. Experimental study of the effects of solute transport on reaction paths during incipient serpentinization. *Lithos* 323, 191-207.
- Escartín, J., Mével, C., MacLeod, C.J., McCaig, A.M., 2003. Constraints on deformation conditions and the origin of oceanic detachments: The Mid-Atlantic Ridge core complex at 15°45'N. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 4.
- Evans, B.W., 2008. Control of the Products of Serpentinization by the Fe<sup>2+</sup>+Mg-1 Exchange Potential of Olivine and Orthopyroxene. *Journal of Petrology* 49, 1873-1887.
- Evans, B.W., Hattori, K., Baronnet, A., 2013. Serpentinite: What, Why, Where? *Elements* 9, 99-106.
- Evans, B.W., Kuehner, S.M., Chopelas, A., 2009. Magnetite-free, yellow lizardite serpentinization of olivine websterite, Canyon Mountain complex, NE Oregon. *American Mineralogist* 94, 1731-1734.
- Fabriès, J., Lorand, J.P., Bodinier, J.L., 1998. Petrogenetic evolution of orogenic lherzolite massifs in the central and western Pyrenees. *Tectonophysics* 292, 145-167.
- Fabriès, J., Lorand, J.P., Bodinier, J.L., Dupuy, C., 1991. Evolution of the Upper Mantle beneath the Pyrenees: Evidence from Orogenic Spinel Lherzolite Massifs. *Journal of Petrology* 2, 55-76.
- Frost, B.R., 1985. On the Stability of Sulfides, Oxides, and Native Metals in Serpentinite. *Journal of Petrology* 26, 31-63.
- Frost, B.R., Beard, J.S., 2007. On Silica Activity and Serpentinization. *Journal of Petrology* 48, 1351-1368.
- Fruh-Green, G.L., Kelley, D.S., Bernasconi, S.M., Karson, J.A., Ludwig, K.A., Butterfield, D.A., Boschi, C., Proskurowski, G., 2003. 30,000 years of hydrothermal activity at the lost city vent field. *Science* 301, 495-498.
- Fumagalli, P., Borghini, G., Rampone, E., Poli, S., 2017. Experimental calibration of Forsterite–Anorthite–Ca-Tschermak–Enstatite (FACE) geobarometer for mantle peridotites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 172, 38.
- Gaucher, E.C., 2020. New Perspectives in the Industrial Exploration for Native Hydrogen. *Elements* 16, 8-9.

- Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., 2013. Incipient hydration of mantle lithosphere at ridges: A reactive-percolation experiment. *Earth and Planetary Science Letters* 371-372, 92-102.
- Gueddari, K., Piboule, M., Amossé, J., 1996. Differentiation of platinum-group elements (PGE) and of gold during partial melting of peridotites in the lherzolitic massifs of the Betico-Rifean range (Ronda and Beni Bousera). *Chemical Geology* 134, 181-197.
- Guillot, S., Schwartz, S., Reynard, B., Agard, P., Prigent, C., 2015. Tectonic significance of serpentinites. *Tectonophysics* 646, 1-19.
- Hart, S.R., Zindler, A., 1986. In search of a bulk-Earth composition. *Chemical Geology* 57, 247-267.
- Hébert, R., Gueddari, K., Lafleche, M.R., Beslier, M.O., Gardien, V., 2001. Petrology and geochemistry of exhumed peridotites and gabbros at non-volcanic margins: ODP Leg 173 West Iberia ocean-continent transition zone. Geological Society, London, Special Publications 187, 161-189.
- Jagoutz, E., Palme, H., Baddenhausen, H., Blum, K., Cendales, M., Dreibus, G., Spettel, B., Lorenz, V., Wänke, H., 1979. The abundances of major, minor and trace elements in the earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. In *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings* 10, 2031-2050.
- Jammes, S., Manatschal, G., Lavier, L., Masini, E., 2009. Tectono-sedimentary evolution related to extreme crustal thinning ahead of a propagating ocean: Example of the western Pyrenees. *Tectonics* 28, n/a-n/a.
- Kelemen, P.B., Matter, J., Streit, E.E., Rudge, J.F., Curry, W.B., Blusztajn, J., 2011. Rates and Mechanisms of Mineral Carbonation in Peridotite: Natural Processes and Recipes for Enhanced, in situ CO<sub>2</sub> Capture and Storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 39, 545-576.
- Klein, F., Bach, W., Humphris, S.E., Kahl, W.A., Jons, N., Moskowitz, B., Berquo, T.S., 2013. Magnetite in seafloor serpentinite--Some like it hot. *Geology* 42, 135-138.
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B., Berquó, T., 2009. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6868-6893.
- Klein, F., Humphris, S.E., Guo, W., Schubotz, F., Schwarzenbach, E.M., Orsi, W.D., 2015. Fluid mixing and the deep biosphere of a fossil Lost City-type hydrothermal system at the Iberia Margin. *Proc Natl Acad Sci U S A* 112, 12036-12041.
- Kodolányi, J., Pettke, T., Spandler, C., Kamber, B.S., Gméling, K., 2012. Geochemistry of ocean floor and fore-arc serpentinites: constraints on the ultramafic input to subduction zones. *Journal of Petrology* 53, 235-270.
- Labaume, P., Teixell, A., 2020. Evolution of salt structures of the Pyrenean rift (Chaînons Béarnais, France): From hyper-extension to tectonic inversion. *Tectonophysics* 785.
- Lafuente, B., Downs, R.T., Yang, H., Stone, N., 2015. The power of databases: The RRUFF project. *Highlights in Mineralogical Crystallography* .
- Lagabrielle, Y., Asti, R., Fourcade, S., Corre, B., Labaume, P., Uzel, J., Clerc, C., Lafay, R., Picazo, S., 2019a. Mantle exhumation at magma-poor passive continental margins. Part II: Tectonic and metasomatic evolution of large-displacement detachment faults preserved in a fossil distal margin domain (Sarailé lherzolites, northwestern Pyrenees, France). *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 190.
- Lagabrielle, Y., Asti, R., Fourcade, S., Corre, B., Poujol, M., Uzel, J., Labaume, P., Clerc, C., Lafay, R., Picazo, S., Maury, R., 2019b. Mantle exhumation at magma-poor passive continental margins. Part I. 3D architecture and metasomatic evolution of a fossil exhumed mantle domain (Urdach lherzolite, north-western Pyrenees, France). *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 190.



- Lagabrielle, Y., Bodinier, J.-L., 2008. Submarine reworking of exhumed subcontinental mantle rocks: field evidence from the Lherz peridotites, French Pyrenees. *Terra Nova* 20, 11-21.
- Lagabrielle, Y., Labaume, P., de Saint Blanquat, M., 2010. Mantle exhumation, crustal denudation, and gravity tectonics during Cretaceous rifting in the Pyrenean realm (SW Europe): Insights from the geological setting of the lherzolite bodies. *Tectonics* 29, n/a-n/a.
- Le Roux, V., Bodinier, J.L., Tommasi, A., Alard, O., Dautria, J.M., Vauchez, A., Riches, A.J.V., 2007. The Lherz spinel lherzolite: Refertilized rather than pristine mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 259, 599-612.
- Lefevre, N., Truche, L., Donze, F.V., Ducoux, M., Barré, G., Fakoury, R.-A., Calassou, S., Gaucher, E., 2021. Native H<sub>2</sub> Exploration in the Western Pyrenean Foothills. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 22.
- Liang, Y., Sun, C., Yao, L., 2013. A REE-in-two-pyroxene thermometer for mafic and ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 102, 246-260.
- Malvoisin, B., Brunet, F., Carlut, J., Rouméjon, S., Cannat, M., 2012a. Serpentinization of oceanic peridotites: 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 117, n/a-n/a.
- Malvoisin, B., Carlut, J., Brunet, F., 2012b. Serpentinization of oceanic peridotites: 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 117, n/a-n/a.
- Manatschal, G., 2004. New models for evolution of magma-poor rifted margins based on a review of data and concepts from West Iberia and the Alps. *International Journal of Earth Sciences* 93.
- Manatschal, G., Engström, A., Desmurs, L., Schaltegger, U., Cosca, M., Müntener, O., Bernoulli, D., 2006. What is the tectono-metamorphic evolution of continental break-up: The example of the Tasna Ocean–Continent Transition. *Journal of Structural Geology* 28, 1849-1869.
- Marcaillou, C., Muñoz, M., Vidal, O., Parra, T., Harfouche, M., 2011. Mineralogical evidence for H<sub>2</sub> degassing during serpentinization at 300°C/300bar. *Earth and Planetary Science Letters* 303, 281-290.
- McCarthy, A., Tugend, J., Mohn, G., Candiotti, L., Chelle-Michou, C., Arculus, R., Schmalholz, S.M., Müntener, O., 2020. A case of Ampferer-type subduction and consequences for the Alps and the Pyrenees. *American Journal of Science* 320, 313-372.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, 223-253.
- Mével, C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 825-852.
- Müntener, O., Manatschal, G., Desmurs, L., Pettke, T., 2009. Plagioclase Peridotites in Ocean-Continent Transitions: Refertilized Mantle Domains Generated by Melt Stagnation in the Shallow Mantle Lithosphere. *Journal of Petrology* 51, 255-294.
- Paulick, H., Bach, W., Godard, M., De Hoog, J.C.M., Suhr, G., Harvey, J., 2006. Geochemistry of abyssal peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20'N, ODP Leg 209): Implications for fluid/rock interaction in slow spreading environments. *Chemical Geology* 234, 179-210.
- Pérez-Gussinyé, M., Reston, T.J., 2001. Rheological evolution during extension at nonvolcanic rifted margins: Onset of serpentinization and development of detachments leading to continental breakup. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 106, 3961-3975.
- Peters, D., Bretscher, A., John, T., Scambelluri, M., Pettke, T., 2017. Fluid-mobile elements in serpentinites: Constraints on serpentinisation environments and element cycling in subduction zones. *Chemical Geology* 466, 654-666.

- Peuble, S., Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Martinez, I., Gouze, P., 2015. CO<sub>2</sub> geological storage in olivine rich basaltic aquifers: New insights from reactive-percolation experiments. *Applied Geochemistry* 52, 174-190.
- Plümper, O., Røyne, A., Magrasó, A., Jamtveit, B., 2012. The interface-scale mechanism of reaction-induced fracturing during serpentinization. *Geology* 40, 1103-1106.
- Rouméjon, S., Früh-Green, G.L., Orcutt, B.N., 2018. Alteration Heterogeneities in Peridotites Exhumed on the Southern Wall of the Atlantis Massif (IODP Expedition 357). *Journal of Petrology* 59, 1329-1358.
- Salters, V.J., Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 5, 5.
- Schwarzenbach, E.M., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Alt, J.C., Plas, A., 2013. Serpentinization and carbon sequestration: A study of two ancient peridotite-hosted hydrothermal systems. *Chemical Geology* 351, 115-133.
- Schwarzenbach, E.M., Vogel, M., Früh-Green, G.L., Boschi, C., 2021. Serpentinization, Carbonation, and Metasomatism of Ultramafic Sequences in the Northern Apennine Ophiolite (NW Italy). *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 126.
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q., 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3872-3886.
- Syverson, D.D., Tutolo, B.M., Borrok, D.M., Seyfried, W.E., 2017. Serpentinization of olivine at 300 °C and 500 bars: An experimental study examining the role of silica on the reaction path and oxidation state of iron. *Chemical Geology* 475, 122-134.
- Teixell, A., Labaume, P., Ayarza, P., Espurt, N., de Saint Blanquat, M., Lagabrielle, Y., 2018. Crustal structure and evolution of the Pyrenean-Cantabrian belt: A review and new interpretations from recent concepts and data. *Tectonophysics* 724-725, 146-170.
- Tutolo, B.M., Luhmann, A.J., Tosca, N.J., Seyfried, W.E., 2018. Serpentinization as a reactive transport process: The brucite silicification reaction. *Earth and Planetary Science Letters* 484, 385-395.
- Van Acken, D., Becker, H., Walker, R.J., 2008. Refertilization of Jurassic oceanic peridotites from the Tethys Ocean—implications for the Re–Os systematics of the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 268, 171-181.
- Van der Wal, D., Bodinier, J.L., 1996. Origin of the recrystallisation front in the Ronda peridotite by km-scale pervasive porous melt flow. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 122, 387-405.
- Vissers, R.L.M., Drury, M.R., Newman, J., Fliervoet, T.F., 1997. Mylonitic deformation in upper mantle peridotites of the North Pyrenean Zone (France): implications for strength and strain localization in the lithosphere. *Tectonophysics* 279, 303-325.
- Wells, P.R., 1977. Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 62, 129-139.

**Chapitre IV : Redox du fer et bilan en hydrogène  
associés à la serpentinisation des lherzolites du Nord-  
Ouest des Pyrénées à partir d'une étude en  
spectroscopie XANES**

## Introduction

Au cours de la réaction de serpentinisation, l'hydratation des minéraux primaires s'accompagne généralement de l'oxydation de leur  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ , redistribué dans les espèces secondaires. Le  $\text{Fe}^{3+}$  peut être incorporé dans la serpentine et/ou dans la magnétite (Andreani et al., 2013; Marcaillou et al., 2011; Seyfried et al., 2007). Cette oxydation est couplée à la réduction de l'eau en hydrogène. Dans leur étude Marcaillou et al. (2011) démontrent que la production en hydrogène est directement corrélée au taux d'oxydation du fer et donc au  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  de la roche totale. Les taux d'oxydation du fer et sa répartition variable dans les minéraux secondaires dépend de nombreux paramètres tels que la température, la composition initiale de la roche et du fluide, le rapport eau/roche, et le pH (Klein et al., 2009; Martin and Fyfe, 1970; Seyfried et al., 2007). Ainsi la détermination de la distribution du fer et du taux d'oxydation permet d'estimer les conditions de serpentinisation de la roche ainsi que la quantité d'hydrogène produite. Cependant, comme énoncé par Mayhew and Ellison (2020), le couplage de données sur le fer et sa valence en roche totale et in-situ est encore restreint (58 cas sur une base de données de 1318) ; et limite notre compréhension globale des paramètres contrôlant la distribution et l'oxydation du fer lors de la serpentinisation.

Dans cette étude nous estimons l'oxydation du fer dans les massifs et les phases porteuses du  $\text{Fe}^{3+}$  en lien avec les conditions de serpentinisation. Ces étapes nous permettent par la suite de réaliser un bilan de masse du  $\text{Fe}^{3+}$  et d'estimer la production en hydrogène des massifs le long de l'OCT de la marge passive. Pour cela nous déterminons la distribution du fer et sa valence (en roche totale et in situ). Les analyses de la valence du fer sont réalisées par spectroscopie XANES au seuil  $K$  du fer au Synchrotron SOLEIL, à Saint-Aubin. Une étude en trois étapes est réalisée avec : (1) la détermination de la valence du fer en roche totale, (2) la détermination de la distribution du fer dans les phases primaires et secondaires par  $\mu$ -XRF (analyses réalisées à Strasbourg) et (3) la réalisation de cartes redox du fer dans des lames minces représentatives des massifs. Ce chapitre est en cours d'écriture pour une soumission au journal *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

## **IV.1. Iron redox and hydrogen budget associated to serpentinization of the North-Western Pyrenees lherzolites: a Fe *K*-edge (micro-) XANES study**

C. Tichadou<sup>1,\*</sup>, M. Muñoz<sup>1</sup>, M. Ulrich<sup>2</sup>, C. Bonnet<sup>1,3</sup>, D. Vantelon<sup>4</sup>, E. C. Gaucher<sup>5</sup>, M. Godard<sup>1</sup>

Liste provisoire

<sup>1</sup> Géosciences Montpellier, UMR 5243, CC60, Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

<sup>2</sup> Université de Strasbourg, CNRS, Institut Terre et Environnement de Strasbourg, UMR 7063, 1 rue Blessig, Strasbourg F-67084, France

<sup>3</sup> ESRF, 71 avenue des Martyrs, 38000, Grenoble, France

<sup>4</sup> SOLEIL, BP 48, F-91192 GIF/Yvette, France

<sup>5</sup> TOTAL, CSTJF, Avenue Larribau, 64018, Pau Cedex, France



\*E-mail : tichadoucamille@gmail.com

## ABSTRACT

We use iron behavior as a marker of contrasted fluid/rock interactions recorded in three serpentinized peridotite massifs from the North-Western Pyrenees (Montaut, Turon and Urdach). For that reason, we perform XANES,  $\mu$ -XRF and  $\mu$ -XANES analysis at the Fe *K*-edge to study the distribution and valence of iron in 23 natural rocks and their secondary minerals. Our results show a high range of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  ratios, with the poorly serpentinized peridotites from the Turon massif having the lowest  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}(\text{BR}; \text{Bulk Rock})$  (0.05-0.32) and the highly to totally serpentinized peridotites from the Montaut and Urdach massifs having the highest ratios (0.57-0.96 and 0.54-0.72 respectively).

The three peridotite massifs have contrasted magnetite content, inversely proportional to the iron content of serpentine minerals and independent of their degree of serpentinization: the Montaut peridotites and Urdach ophicalcites with abundant magnetite (up to 4wt%) have iron-poor serpentines (< 5 wt%) while the Turon peridotites and Urdach serpentinites, without magnetite, have iron-rich serpentines (> 5 wt%). This variable distribution of iron results from different serpentinization conditions between the massifs (temperature and / or composition of the fluids). When serpentinization proceeds,  $\text{Fe}^{3+}$  is variably distributed between secondary minerals (i.e., magnetite and serpentine). We evaluate that  $\text{Fe}^{3+}$ -serpentine contributes to 40-48% of hydrogen production, estimated to 272-294 mmol/kg of rock in magnetite-bearing samples. When serpentinization reaction occurs without the formation of magnetite,  $\text{Fe}^{3+}$  is exclusively contained in serpentine.  $\text{Fe}^{3+}$ -serpentine then totally contributes to  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}(\text{BR})$ , which is positively correlated to the serpentine abundance. In the magnetite-free serpentinites from Urdach massif, we estimate  $\text{Fe}^{3+}$ -serpentine to produce 326 mmol of  $\text{H}_2/\text{kg}$  of rock. Our study reveals that  $\text{Fe}^{3+}$ -serpentine dominates the  $\text{Fe}^{3+}$  budget of the rock over magnetite and therefore accounts for the majority of the  $\text{H}_2$  production.

Key words: Pyrenees; serpentinization; XANES, magnetite,  $\text{Fe}^{3+}$ -serpentine,  $\text{H}_2$  production

### IV.1.1. Introduction

Dihydrogen gas could become a potential player for the energy transition as it constitutes a good alternative to fossil fuels (e.g., Noussan et al., 2020; Van Renssen, 2020). In addition, as well as being an energy vector for the future, hydrogen is also viewed as an essential molecule in the processes that give rise to life on earth (e.g., Corliss et al., 1980; Martin et al., 2008; Russel, 2006; White et al., 2020). In natural systems, abiotic hydrogen can be produced in large amount when associated to redox reactions. Such reactions are commonly observed in association to hydrothermal alteration of ultramafic rocks, namely serpentinization reaction (e.g., Fruh-Green et al., 2003; Kelley et al., 2005). Depending on the local conditions of oxygen fugacity, serpentinization is generally associated to the oxidation of ferrous iron (contained in primary minerals such as olivine or pyroxene) to ferric iron (contained in secondary phases such as magnetite and serpentine minerals), coupled to the reduction of cationic hydrogen contained in water into hydrogen gas (i.e., dihydrogen).

H<sub>2</sub>-related serpentinization has been widely studied in mid-ocean ridge settings, such as in Lost City (e.g., Fruh-Green et al., 2003; Kelley et al., 2001; Kelley et al., 2005) or Rainbow (Charlou et al., 2002; Douville et al., 2002). Onshore H<sub>2</sub> occurrences is also highlighted in obducted ophiolitic complexes where H<sub>2</sub>-degassing is usually associated to hyperalkaline springs (e.g., the Oman ophiolite; Barnes and O'neil, 1977; Miller et al., 2016).

Among the variety of geological settings showing serpentinization reaction, magma-poor rifted margins are of high interest as they may expose large domains of exhumed mantle (Cannat et al., 2009; Minshull, 2009). In such contexts, peridotites are usually strongly affected by hydrothermal alteration (Bodinier and Godard, 2003; Pinto et al., 2017). As magma-poor passive margins form up to 50% of all passive margins worldwide (Manatschal and Müntener, 2009), one may assume that hydrogen production associated to serpentinization reaction in such geological settings could potentially be of high amounts. Even so, this issue remains poorly studied to date.

In order to estimate hydrogen production along a magma-poor rifted margin we use an fossil analogue exposes nowadays in the North-Western Pyrenees orogenic belt. Here, spinel lherzolites are dominant and show variable serpentinization degrees (between 0-100 wt%; Fabriès et al., 1991, 1998; Tichadou et al., 2021). It is worth noting that evidences for H<sub>2</sub> degassing are observed in geological settings like mid-ocean ridges (e.g., black smokers) and emerged ophiolite (e.g., hyperalkaline springs), but the potential of H<sub>2</sub> release in passive margins has been reported only recently (Coltat et al., 2019) and thus needs to be better documented.

In this study, we examine the conditions of iron speciation as a direct indicator of H<sub>2</sub> production in passive margin. For this, we study three massifs of the North-Western Pyrenees: Montaut, Turon de la Técoùère (simplified as Turon), and Urdach-Les-Pernes (simplified as Urdach) massifs. Theses massifs, composed of subcontinental lithospheric mantle, are located in a more proximal position at the ocean-continent transition for Montaut and Turon massifs

and in a more distal position for Urdach massif. The three massifs display contrasted lithology (lherzolites, ophicalcites, pyroxenite), textures (coarse-grained texture to ultramylonite) and hydrothermal alteration degrees (Fabriès et al., 1998; Vissers et al., 1997).

In order to determine the iron speciation and therefore the hydrogen budget, we first performed Fe *K*-edge XANES spectroscopy on a series of bulk-rock samples collected along profiles on the different massifs. These analyses were then coupled to in-situ analyses realized on representative thin sections of each massif. Micro-X-ray fluorescence maps, Fe *K*-edge  $\mu$ -XANES measurements, and finally iron-redox maps were combined to assess: (1) the contrasted iron speciation in the different massifs with respect to their conditions of serpentinization, and (2) the hydrogen production regarding the massif and its original position along the margin.

#### IV.1.2. Analytical methods

##### *X-ray diffraction*

XRD analyses were performed on powders with a Malvern Panalytical X-Pert PRO diffractometer at the Charles Gerhardt institute at the RRXG (Réseau des Rayonnements X et Gamma; University of Montpellier, France). A large X-ray beam was emitted by a Cu- *K*-alpha beam with 45 kV accelerating voltage and 30 mA current. Data was obtained across a  $2\theta$  range of 5-90 ° using a X'Celerator Scientific detector in scanning mode (2 hours per sample). Quantitative mineralogical compositions were determined by Rietveld refinement using Profex-BGMN programs (Doebelin & Kleeberg, 2015). The identification of mineral phases is done based on BGMN and American Mineralogist Crystal structure databases (olivine, clinopyroxene, orthopyroxene, amphibole and spinel for primary minerals, serpentine, talc and magnetite for secondary minerals). The estimation of mineral proportions and their references are reported in Appendix A1.

##### *Electron probe micro-analyzer (EPMA)*

EPMA analyses were performed at Géosciences Montpellier (University of Montpellier, France), using a CAMECA SX100 equipped with five wavelength-dispersive X-ray spectrometers (WDS). Point analyses were performed with 20 kV accelerating potential, 10 mA beam current, and 30 s counting times. Standards used for calibration are wollastonite for Si and Ca, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Al, TiO<sub>2</sub> for Ti, forsterite for Mg, hematite for Fe, orthose for K, albite for Na, Ni and Mn in their metal form, and chloroapatite for Cl. Results are reported in supplementary materials (Table S2).

##### *Micro-X-ray fluorescence ( $\mu$ -XRF)*

$\mu$ -XRF analyses were performed on representative thin sections of each massif, using Bruker M4 Tornado spectrometer at the Institut Terre Environnement Strasbourg (France). The instrument is equipped with a Rh X-ray tube with a Be side window and polycapillary optics focusing X-ray beam down to 20  $\mu$ m full-width-at-half-maximum at the sample surface. X-rays are detected by two 60 mm<sup>2</sup> xflash® Silicon Drift Detector with an energy resolution of <125 eV. On-the-fly chemical maps were acquired at 2 mbar vacuum with a matrix of 1000 x 800 pixels, 25  $\mu$ m step interval in both directions and a dwell time of 90 ms per pixel. For each map

(Supplementary Figure IV- S4), the colorbar corresponds to the intensity of the  $K\alpha$ -lines of the different elements (Mg, Al, Si, Fe) calculated from the integration calculated from the integration of a specified region of interest (ROI) of the energy range of XRF spectra. Then, ROI maps were used to compute phases maps following a linear combination procedure as described by Muñoz et al. (2008), and further illustrated by Ulrich et al. (2014) and Muñoz et al. (2019).

Fe maps were quantified by combining ROI maps, phase maps, and EPMA analyses.  $Fe_{ROI}$  map is first converted in  $FeO_T$  map (in wt.%) by calibrating the signal intensity with EPMA analyses. The  $FeO_{srp}$  map is then calculated applying the following equation:

$$FeO_{srp} = FeO_T - \sum_{i=1}^{i=number\ of\ phases} FeO_i * phase\ map\ i \quad (E1)$$

where  $FeO_i$  is the iron content (in wt.%) of the mineral phase  $i$  (serpentine excluded).

#### *Synchrotron X-ray absorption near edge structure (XANES) and X-ray fluorescence (XRF)*

XANES spectra are collected at the LUCIA beamline of the SOLEIL synchrotron, providing a microfocused incident X-ray beam, in the 0.8-8 keV energy range. The storage ring operating conditions were 2.4 GeV and 450 mA in the “Top-up” injection mode. The source is an undulator HU52 “Apple II” type, followed by a series of mirrors to focalize the beam or acting as low-pass filter. A Si(311) monochromator is used to provide a flux on the sample with a beam-size of  $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}$  and an energy resolution of 1.4 eV at the Fe  $K$ -edge. The incident beam intensity is measured using a “low-noise” ion chamber filled with He-gas. XANES spectra (Supplementary Figure IV-s S1) are collected at the Fe  $K$ -edge, between 7050 and 7300 eV, in the fluorescence mode.

The measurements were performed with a two-step strategy: (1) bulk Fe  $K$ -edge XANES spectroscopy in unfocussed mode on 23 homogenized pressed pellets to derive the average valence state of iron in the rocks. The bulk rock Fe redox accounts for all the iron-bearing phases. (2)  $\mu$ -XRF chemical maps in 4 thin sections with a lateral sampling step varying from 10 to 3  $\mu\text{m}$  and a dwell-time of 100 ms.

Fe-redox maps (i.e., maps showing the distribution of  $Fe^{3+}/Fe_{total}$ ; see Muñoz et al. (2006) were built base on two  $\mu$ -XRF chemical maps collected at different energies for a single region: i) one map at 7122.5 eV (at the edge-jump), and ii) another one at 7250 eV (in the post-edge region). Fe-redox map results from the division of the first by the second to overcome the heterogeneities of iron contents. Fe-redox maps are then linearly quantified thanks to the collection of several point  $\mu$ -XANES analyses in the mapped regions.

The pre-edge peaks are fitted to derive information about the Fe speciation, following the procedure of Wilke et al. (2001) that involves pseudo-Voigt functions (i.e., Gaussian and Lorentzian components; supplementary Figure IV-s S2). Variations in the pre-edge centroid energy directly relate to iron redox state while those in the pre-edge intensity (integrated area) indicate changes in the local geometry of the oxygen first neighbors and may be attributed to coordination number (i.e., octahedral or tetrahedral sites in the present cases). The integrated area and centroid values (Appendix B1) obtained for the pre-edge features are calibrated with four reference compounds: siderite for  $^{VI}Fe^{2+}$ , staurolite for  $^{IV}Fe^{2+}$ , andradite for  $^{VI}Fe^{3+}$  and

sanidine for  $^{[IV]}\text{Fe}^{3+}$ . The regression curve of our results was calculated to obtain the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  ratios (Appendix B1). According to Muñoz et al. (2013), the uncertainty for  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  obtained from Fe K-edge XANES pre-edge information for phyllosilicates is estimated to  $\pm 0.05$ .

To minimize the photo-oxidation induced by the beam, Debret et al. (2014), realized their acquisitions during a maximum time of 12min. We measure the minimum of time required to observe a photo-oxidation and we evaluate the percentage of iron oxidation induced by the beam. For that, we measure, at 7114 eV (i.e., pre-edge to observe oxidation), the fluorescence intensity at the Fe K-edge of two serpentine phases during 300 seconds with a dwell time of 1second. We use the time scans to estimate the spectral drift of the beam. We estimate that the beam induces 4-5% of iron oxidation in our samples. The  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  ratios of  $\mu$ -XANES measurements (Appendix B1) are corrected of the oxidation induced by the beam, estimated to 4-5%. The integrated area and centroid values obtained before correction are reported in Appendix B1.

### **IV.1.3. Geological setting and sample description**

The Pyrenees, a 400 km East-West trending belt, result from the convergence between the Iberia and Eurasia plates during the late Cretaceous-Cenozoic (Jammes et al., 2009; Lagabrielle and Bodinier, 2008; Roure et al., 1989; Vergés et al., 2002). The Pyrenean orogen records the closure of intracontinental extensional basins opened during Permian, Triassic and Cretaceous episodes of rifting. As the result of extreme continental thinning, mantle rocks were exhumed on the floor of Albian-Cenomanian basins (e.g., Lagabrielle et al., 2019a; Lagabrielle et al., 2019b; Lagabrielle et al., 2010; Teixell et al., 2016). Mid-Cretaceous crustal thinning and mantle exhumation resulted locally in HT-LP metamorphism of the Mesozoic sediments, with a decreasing intensity from the Eastern (700°C) to the Western Pyrenees (350°C) (e.g., Clerc et al., 2015). The mid-Cretaceous rift was inverted by the Pyrenean orogeny (Late Santonian - Early Miocene; 85 to 20 Ma) and the peridotites pinched into what became the NPZ (e.g., Teixell et al., 2018). Approximately 40 Pyrenean orogenic massifs outcrop along the North Pyrenean Zone (NPZ) enclosed between the North Pyrenean Fault (NPF) and the North Pyrenean frontal Thrust (NPFT, Fig.1) (Fabriès et al., 1991). These massifs are embedded into Mesozoic sediments and often associated with bodies of Paleozoic crust (Fabriès et al., 1998; Fabriès et al., 1991).



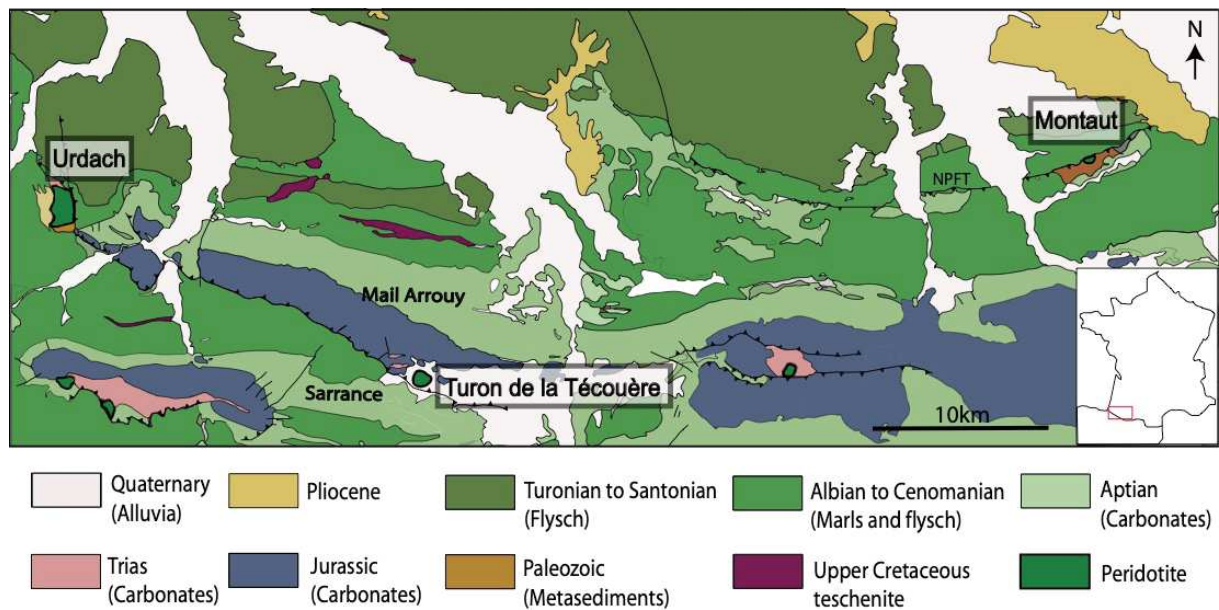


Figure IV-1: Geological map of the Chaînons Béarnais and adjacent area in the North-Western Pyrenees, with location of the studied peridotite massifs: Urdach, Turon and Montaut.

In this study, we focused our investigations on the Chaînons Béarnais and their adjacent areas located along the NPZ (Fig. IV-IV-1). The Chaînons Béarnais form an E-W trending of three anticlines, namely the Mail Arrouy, Sarrance (Fig. IV-1) and Layens, bounded by the NPFT to the North. We sample partially to totally serpentinized spinel-lherzolites in three massifs from the North-Western Pyrenees, the Montaut, Turon de la Técoùère (namely Turon) and Urdach-les-Pernes (namely Urdach) massifs (Fig. IV-1). It is worth noting that the Urdach massif is composed of both, serpentinite and ophicalcite rocks, and we therefore refer to 4 distinct groups of samples hereafter, namely Turon, Montaut, Urdach ophicalcite, and Urdach serpentinite. For each sample, the location, rock type and mineralogy are given in Appendix A1. Note that massifs are presented by increasing serpentinization degree.

The Turon massif, located on the Bénou plateau, is a hill of ~700 m diameter, bounded by Quaternary glacial deposits (Fig. IV-1). Most of the Turon peridotites are spinel and plagioclase lherzolites (with minor harzburgite, e.g., sample TT11; 2 wt% clinopyroxene) that exhibit a HT mylonitization of which degree increases from the south-west to the north-east of the massif (Vissers et al., 1997). All these rocks preserved their primary mineral fabric, with minor serpentine (<30%; Fig. IV-2a,b), the latter exhibiting a typical mesh texture circling olivine grains as well as microfractures infillings crosscutting the pyroxenes (Fig. IV-2a,b). Although some magnetite grains were observed under the microscope (Fig. IV-2c), the total amount of magnetite in the Turon peridotite is negligible since it was never identified in XRD patterns (Fig. IV-3b; Appendix A1).

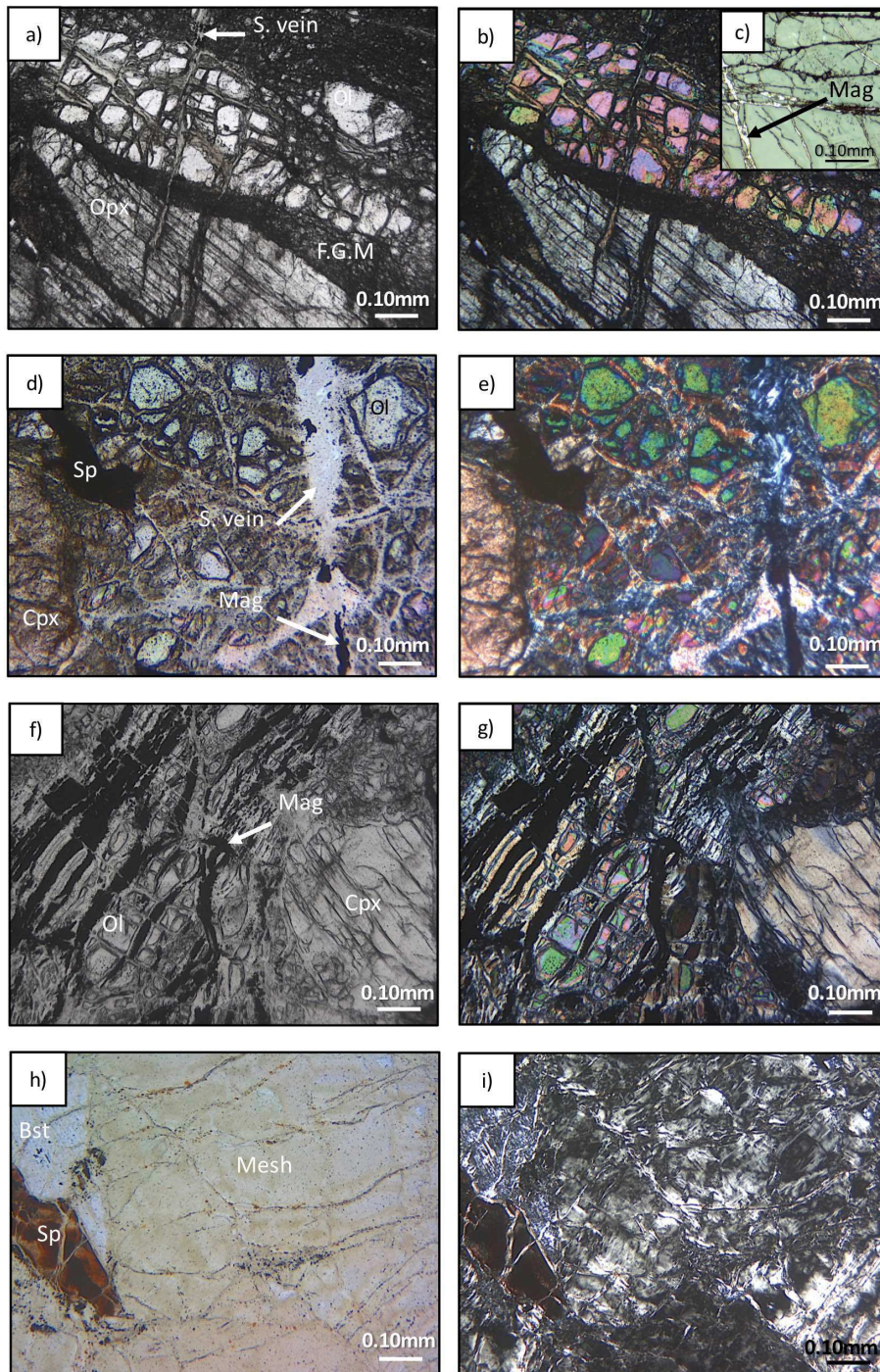


Figure IV-2: Representative mineralogy and textures. a) Mylonite TT6 from Turon massif under polarized light and b) polarized and analyzed light. Identification of elongated porphyroclasts of orthopyroxene (Opx) and altered olivine (Ol). Minerals in the fine-grained matrix (F.G.M) are non identifiable by light microscopy. c) Magnetite (Mag) in serpentine veins under reflected light. d) Clinopyroxene (Cpx), spinel (Sp), altered olivine (Ol) and serpentine vein (S. vein) with associated magnetite (Mag) identified in sample MP04 from Montaut massif under polarized light and e) polarized and analyzed light. f) Clinopyroxene (Cpx) and mesh texture with olivine relics (Ol) and associated magnetite (Mag) identified in ophicalcite OUfol from Urdach massif and observed under polarized light and g) polarized and analyzed light. h) Mesh and bastite (Bst) textures with partially altered spinel (Sp) in serpentinite TU6 sample from Urdach and observed under polarized light and i) polarized and analyzed light.



The Montaut massif is a 0.45 km wide peridotite body located at the hanging wall of the NPFT (Fig. IV-1). The peridotites are mainly spinel lherzolites that can be occasionally crosscut by pyroxenite veins (Appendix A1). The rocks have a typical coarse-grained texture, and only little relics of primary minerals (olivine, pyroxenes and amphibole) have been preserved from hydrothermalism, as testified by the occurrence of serpentine (50-70 %) and minor talc and chlorite minerals (Fig. IV-2d,e). Pyroxenes and amphibole are usually less altered than olivine. Similarly, to that was observed in the Turon peridotites, serpentine occurs in mesh texture and veins, with nevertheless larger amount of magnetite which can reach up to 3 % (Fig. IV-3b).

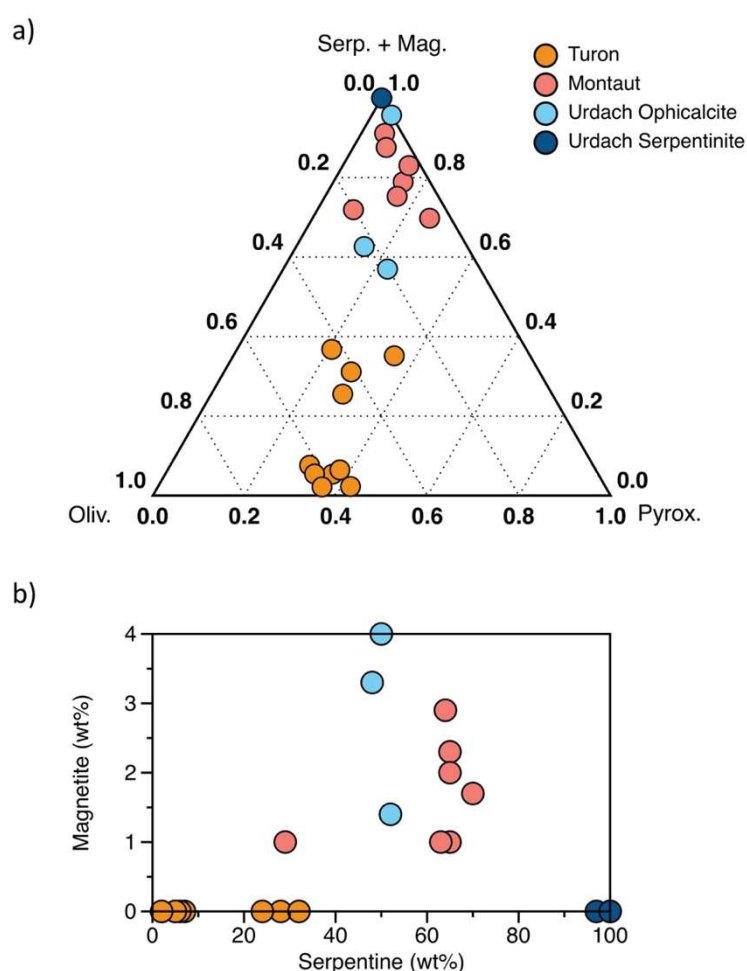


Figure IV-3: a) Ternary plot of olivine (Oliv.), pyroxenes (Pyrox.) and secondary minerals (serpentine and magnetite, namely Serp. + Mag.) content (wt%) in Montaut, Turon and Urdach massifs. b) Magnetite content (wt%) versus serpentine content (wt%) in Montaut, Turon and Urdach massifs, after XRD analysis.

The Urdach massif is a 1.5 km peridotite body located at the western termination of the Mail Arrouy thrust unit (Fig. IV-1). Urdach samples were originally spinel lherzolites that were significantly altered to serpentinites in the central part of the massif, and to opicalcites (i.e., carbonated serpentinites), at the south-west and south-east borders of the massif. The

ophicalcites preserve the primary coarse-grained texture of peridotites with relics of olivine, orthopyroxene and clinopyroxene (Fig. IV-2f,g). Pyroxenes are less altered than olivine; they show fresh cores with bastite rims (Fig. IV-2f,g). Ophicalcites typically contain 50-55 wt% of serpentine (including veins) and 1-4 wt% of magnetite (Fig. IV-3). On the other hand, serpentinite rocks comprise serpentine minerals with mesh and bastite textures, and subordinate altered spinels (Fig. IV-2h,i). Conversely to ophicalcites, serpentinites are free from serpentine veins and magnetite (Fig. IV-3b).

#### IV.1.4. Results

##### IV.1.4.a. Bulk iron oxidation state

Bulk Fe *K*-edge XANES spectra obtained for samples from the three massifs are reported in supplementary Figure IV- S1. Based on spectra structures we identify three main type of spectra: (1) Spectra observed in the Turon massif, corresponding to a mixture between primary minerals spectra i.e., olivine and pyroxenes. These spectra display pre-edge regions with a low intensity peak and a white line forming a doublet with a higher contribution of the first peak. (2) Spectra showing a contribution of serpentine (see for example spectra of serpentine in Marcaillou et al., 2011 and Muñoz et al., 2013). These spectra display pre-edge regions with a higher intensity peak than that of the fresh-type spectra. They also display a higher contribution of the second peak at the edge crest. They are observed in the Montaut and Urdach massifs, and in some samples from the Turon massif (i.e., TT11). (3) Spectra displaying a magnetite contribution (see for example the spectrum of magnetite in Marcaillou et al., 2011). Compared to the serpentine-type spectra, these spectra display higher absorbance in the pre-edge regions and lower in the edge crest. They are particularly observed in the sample MP07 from The Montaut massif and the sample OUfol from the Urdach massif.

Fe-*K* pre-edge subtracted spectra are reported in supplementary Figure IV- S2. The color lines indicate the pseudo-Voigt functions used to fit the pre-peak regions. The two vertical dotted lines indicate the energy positions of the pre-edge centroids for ferrous and ferric iron (values from Marcaillou et al., 2011). The first type of spectra previously defined and characterized by a mixture of primary minerals display a pre-edge region with a higher contribution of the Fe<sup>2+</sup> component (in low energies). The two other type of spectra, corresponding to serpentinized samples, display a pre-edge region with a higher contribution of the Fe<sup>3+</sup> component (in high energies).

We obtained Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>Total</sub> ratios in the bulk rock (BR; Appendix B1) after values reported on the “area vs centroid” variogram (Supplementary Figure IV- S3). Figure IV- 4 presents the variation of the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>Total</sub>(BR) as a function of the concentration of different minerals (olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, magnetite and serpentine). In addition, the variation of the amount of volatile elements (LOI) obtained from chemical analysis (Appendix A3) is displayed. Overall, the primary mineral contents (i.e., olivine, orthopyroxene and clinopyroxene) tend to decrease when the proportion of ferric iron increases. At the opposite, the amount of secondary minerals (i.e., magnetite and serpentine) tends to increase with the proportion of ferric iron (with the exception of Turon sample that do not contain magnetite).

The three massifs display contrasted iron oxidation state (Fig. IV-4). Among them, the Turon lherzolites display the lowest iron oxidation state (i.e., 0.05-0.44; Fig. IV-4). Their serpentine content is positively correlated to  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$ , with the more serpentinized samples (serpentine content > 18 wt%) being the more oxidized ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}} > 0.2$ ; Fig. IV-4). Turon peridotites are magnetite-free. However, their iron oxidation state increases with serpentinization degree, suggesting that  $\text{Fe}^{3+}$  is contained in serpentine. The Urdach samples have intermediate  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  ratios (i.e., 0.54-0.72; Fig. IV-4). Serpentinites (dark blue dots) display higher  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  ratios than in highly serpentinized opicalcites (light blue dots), with values of 0.66 and 0.54-0.58, respectively, except for opicalcite OU1 (i.e., 0.72). Finally, the Montaut lherzolites display the higher  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  ratios (i.e., 0.66 - 0.96; Fig. IV-4). Globally iron oxidation state is correlated to serpentinization degree, except for serpentinites samples from Urdach displaying lower iron oxidation state than highly serpentinized lherzolites from Montaut. However, serpentinites from Urdach are magnetite-free compared to serpentinized lherzolites from Montaut.

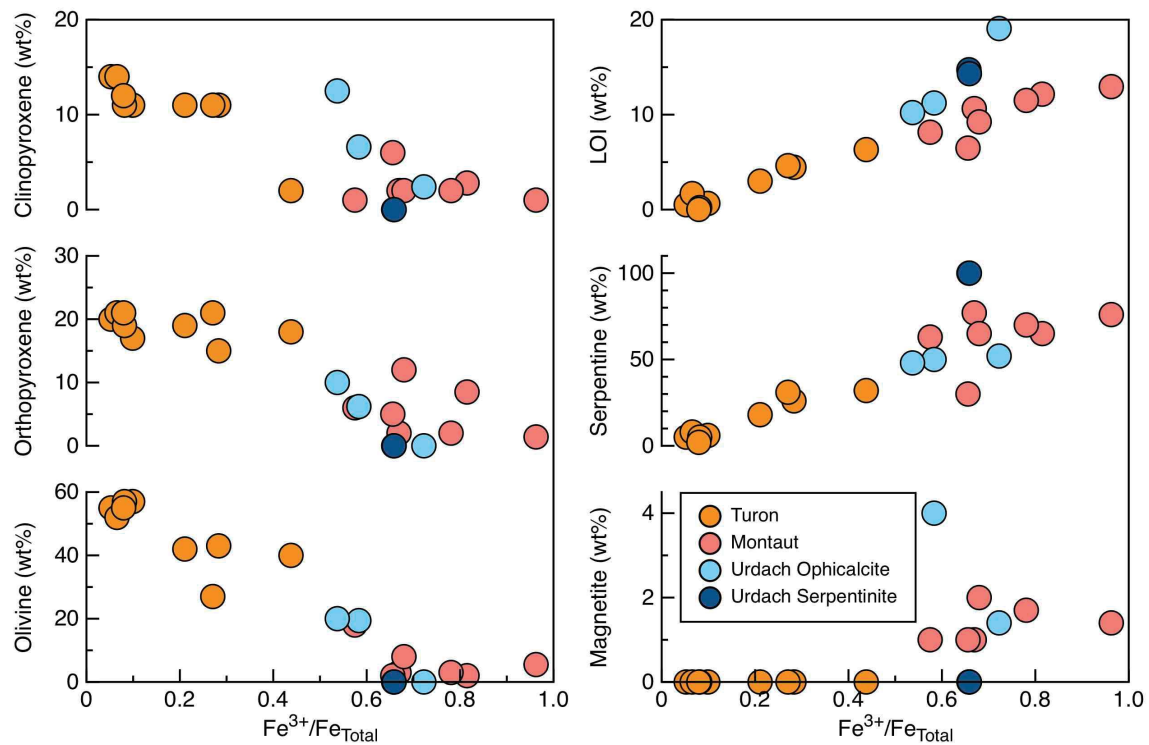


Figure IV-4: Primary minerals (i.e., clinopyroxene, orthopyroxene and olivine), L.O.I., and secondary minerals (i.e., serpentine and magnetite) content (wt%) of the 23 samples versus bulk  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$ .



*IV.1.4.b. Micro-imaging and in-situ analyses*

IV.1.4.b.i. Phase mineral maps

The phases maps obtained from the processing of chemical maps are presented in Figure IV- 5; with the Turon peridotite (ultramylonite) in Figure IV- 5a-c, the Montaut serpentinized peridotite in Figure IV- 5d-f, the Urdach ophicalcite in Figure IV- 5g-i and the Urdach serpentinite in Figure IV- 5j-l. The first column presents the optical  $\mu$ -photography of the selected areas while, the second and the third columns present the phases maps in RGB colors.

With optical microscopy we observed that serpentine is mainly localized in very thin veins in the Turon massif (Fig. IV-5a). With phases maps we observe a lateral expansion of the serpentine from the veins to the fine-grained matrix (Fig. IV-5c). This lateral serpentine seems to be localized in the levels of mineralogy changes (zoom in Figure IV- 5c).

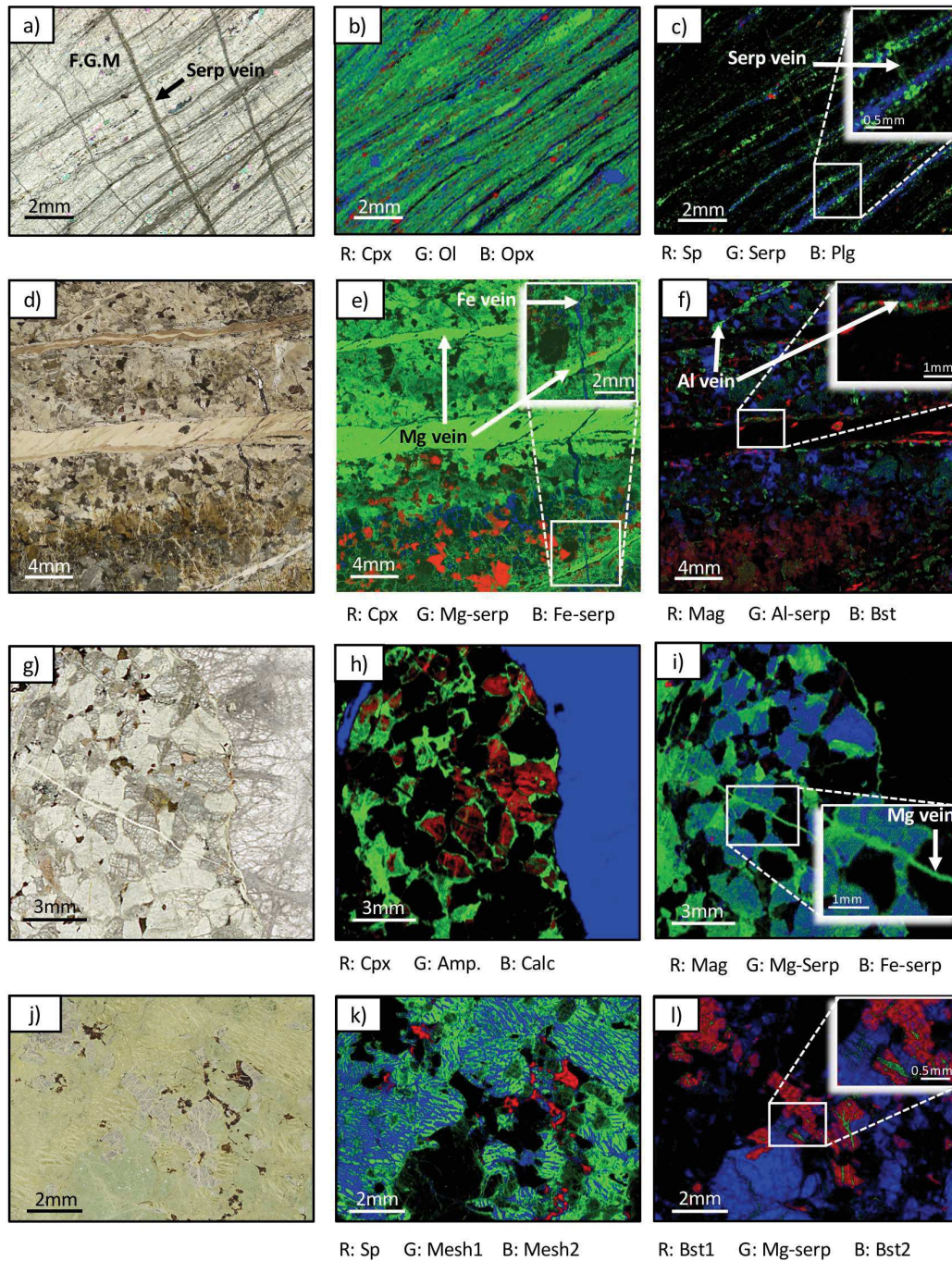


Figure IV-5: Turon massif a)  $\mu$ -photography and b) primary minerals map in RGB colors with clinopyroxene (Cpx) in red, olivine (Ol) in green and orthopyroxene (Opx) in blue and c) phases map in RGB colors with spinel in red (Sp), serpentine (Serp) in green and plagioclase (Plg) in blue. Montaut massif d)  $\mu$ -photography and e) phases map in RGB colors with clinopyroxene (Cpx) in red, Mg-serpentine (Mg-serp) in green and Fe-serpentine (Fe-serp) in blue and f) secondary phases map in RGB colors with magnetite (Mag) in red, Al-serpentine (Al-serp) in green and serpentine in bastite (Bst) in blue. Urdach ophicalcite g)  $\mu$ -photography and h) primary minerals map in RGB colors with clinopyroxene (Cpx) in red, amphibole (Amp) in green and calcite (Calc) in blue and i) secondary phases map in RGB colors with magnetite (Mag) in red, Mg-serpentine (Mg-serp) in green and Fe-serpentine (Fe-serp) in blue. Urdach serpentinite j)  $\mu$ -photography and k) minerals map in RGB colors with spinel (Sp) in red, serpentine in mesh texture 1 (Mesh1) in green and serpentine in mesh texture 2 (Mesh2) in blue and l) secondary phases map in RGB colors with serpentine in bastite 1 (Bst1) in red, Mg-serpentine (Mg-serp) in green and serpentine in bastite 2 (Bst2) in blue.

The  $\mu$ -XRF maps show that the primary minerals in Montaut peridotites are affected by pervasive serpentinization, and that the overall is crosscut by several serpentine veins (Fig. IV-5d). Based on their respective Mg, Si, Fe and Al contents, four different generations of serpentine can be identified: (1) a Mg-rich serpentine observed in the mesh texture (in green in Fig. IV-5d), and in the widest veins (Mg vein in Fig. IV-5d). (2) A Fe-rich serpentine observed in veins (Fe veins in Fig. IV-5e) that cross-cut Mg-rich veins. (3) An Al-rich serpentine mainly observed in the vicinity of pyroxene (green in Fig. IV-5f), and (4) Al-rich serpentine veins observed at the rim of Mg-rich veins (Al vein in the zoom of Fig. IV-5f). Magnetite is associated to the Mg and Al-rich veins (red in Fig. IV-5f). Textural relationships indicate that the mesh texture was formed first, followed by Al-rich veins, Fe-rich veins being the latest to crystallize.

Ophicalcite shows a typical contact between a calcite vein and the serpentinized peridotite (Fig. IV-5g). The clinopyroxene (red in Fig. IV-5h) is here partially replaced by actinolite amphibole (in green in Figure IV- 5h). Two generations of serpentine are identified: a Fe-rich serpentine (blue in Fig. IV-5i) and a Mg-rich serpentine (green in Fig. IV-5i), the latter being closely associated with magnetite (red in Fig. IV-5i). Figure IV- 5i highlights that Mg-rich serpentine crosscuts (and thus postdates) Fe-rich serpentine.

Two co-existing serpentine meshes were identified in Urdach serpentinites, the first one (in green, Fig. IV-5k) being characterized by a higher iron content than the second one (blue in Fig. IV-5l). Two different compositions of bastite were also observed, with the bastite 1 (red in Fig. IV-5k) showing higher Al, Ti, Cr and Mn contents than the bastite 2 (blue in Fig. IV-5l), suggesting that bastite 1 formed after clinopyroxene, while bastite 2 was formed after orthopyroxene.

#### IV.1.4.b.ii. Iron distribution

The FeO content was determined in all mineral phases identified in the previous maps from Figure IV- 5. They are presented in the second, and fourth column in Figure IV- 6 while the serpentine content is presented in the third column. The Turon peridotite and the Urdach serpentinite display quite equivalent FeO content (5-10 wt% ; light blue in Fig. IV-6b and 6n), while the former is significantly less serpentinized than the latter (Fig. IV-6c, 6o). The Montaut serpentinized peridotite and the Urdach ophicalcite have wider range of FeO content, mainly due to the presence of magnetite grains (yellow to red in Fig. IV-6f and 6j). It should be noticed that the FeO content in magnetite is largely underestimated because the FeO map is mainly calculated based on the chemical compositions of silicate minerals.

Two groups of serpentinized peridotites can be distinguished based on the FeO compositions of serpentine: (1) the Turon peridotite and Urdach serpentinite with a Fe-rich serpentine (4-5 wt.% FeO) and (2) the Montaut serpentinized peridotite and Urdach ophicalcite with a Fe-depleted serpentine (1-3 wt.%).

Turon peridotite

Primary minerals (light blue for pyroxene and green for olivine in Fig. IV-6b) display a higher FeO content than plagioclase bands (dark blue in Fig. IV-6b), while the serpentine minerals (dark to light blue in the zoom of Fig. IV-6b) display a lower FeO content than primary minerals. Serpentine content ranges between 5% (dark blue in Fig. IV-6c) to 30% (light blue in Fig. IV-6c). Serpentine FeO content ranges between 3 wt% (light blue in Fig. IV-6d) to 5 wt% (yellow in Fig. IV-6d). The lowest content of FeO is associated to the lowest content of serpentine (red arrow in Fig. IV-6c,d) while, the highest content of FeO is associated to the highest content of serpentine (white arrow in Fig. IV-6c,d).

Montaut serpentized peridotite

Primary minerals (blue to light blue in Fig. IV-6f) display a lower FeO content than magnetite secondary minerals (yellow to red in Fig. IV-6f). Serpentine minerals (dark to light blue in Fig. IV-6f) display lower or equivalent FeO content than primary minerals. The serpentine phases, previously defined, display distinct FeO content with (1) the Mg-rich serpentine associated to the lowest FeO content of about 1-2 wt% (dark blue in Fig. IV-6h), (2) the Fe-rich serpentine associated to the highest FeO content of about 6-10 wt% (yellow red in Fig. IV-6h), (3) the Al-rich serpentine associated to high FeO content of about 5 wt% (yellow in Fig. IV-6h) and (4) the Al-rich veins associated to lower FeO content than the Al-rich serpentine (of about 3-4 wt%; light blue in Fig. IV-6h).

Urdach ophicalcite

Primary minerals (dark for calcite and dark blue for pyroxene and amphibole in Fig. IV-6j) display a lower FeO content than serpentine minerals (light blue in Fig. IV-6j). Serpentine minerals display a lower FeO content than magnetite secondary minerals (yellow in Fig. IV-6j). Serpentine displays a homogeneous content independently of the serpentine phase (red in Fig. IV-6k). Fe-serpentine contains slightly more iron than Mg-serpentine (respectively 3wt% and 4 wt%; light blue and green in Fig. IV-6l).

Urdach serpentinite

In the Figure IV- 6n, the FeO content is apparently homogeneous. Serpentine content is homogeneous (100%; red in Fig. IV-6o), except for the Mg-rich serpentine displaying lower serpentine content (80%; orange in Fig. IV-6o). Serpentine minerals have contrasted iron content with the serpentine in the mesh 2 and the Mg-serpentine (3-4 wt%; light blue to green in Fig. IV-6n) displaying a lower iron content than the other serpentine minerals (5 wt%; yellow in Figure IV- 6n).



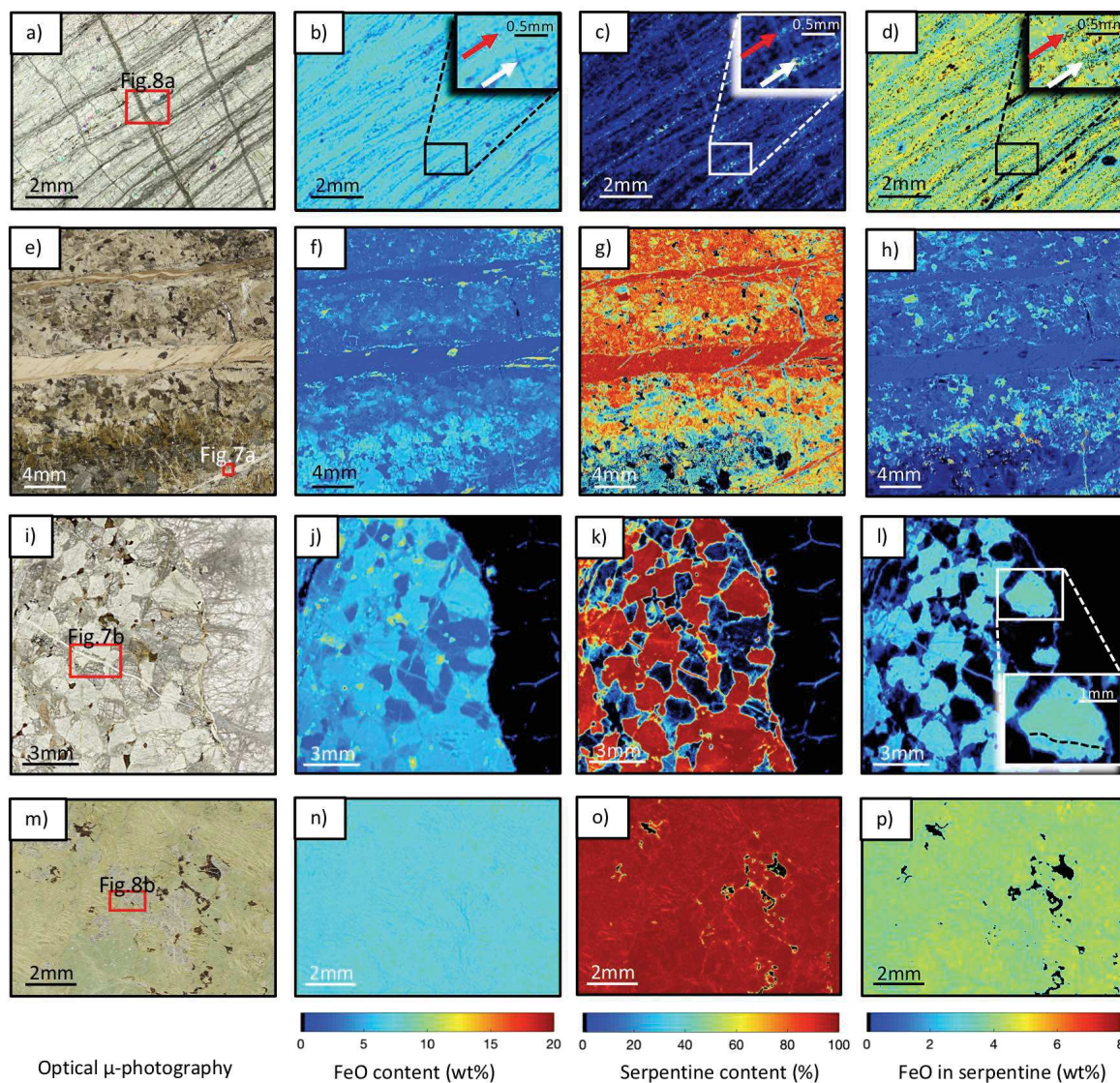


Figure IV-6: Turon massif a)  $\mu$ -photography with the area selected in Figure IV- IV-8 localized in the red frame, b) FeO content (wt%) map, c) serpentine content (%) map, calculated by summing the serpentine phases previously evidenced and d) FeO content in serpentine (wt%) map. Montaut massif e)  $\mu$ -photography with the area selected in Figure IV- IV-7 localized in the red frame, f) FeO content (wt%) map, g) serpentine content (%) map, calculated by summing the serpentine phases previously evidenced and h) FeO content in serpentine (wt%) map. Urdach ophicalcite i)  $\mu$ -photography with the area selected in Figure IV- IV-7 localized in the red frame, j) FeO content (wt%) map, k) serpentine content (%) map, calculated by summing the serpentine phases previously evidenced and l) FeO content in serpentine (wt%) map. Urdach serpentinite m)  $\mu$ -photography with the area selected in Figure IV- IV-8 localized in the red frame, n) FeO content (wt%) map, o) serpentine content (%) map, calculated by summing the serpentine phases previously evidenced and p) FeO content in serpentine (wt%) map. Note that black areas are for non-serpentinized minerals.



## IV.1.4.b.iii. Distribution of iron redox state in serpentine minerals

The areas selected for redox maps are highlighted by the red squares in Figure IV- 6. FeO chemical map and associated Fe-redox maps are presented in Figure IV- 7 for magnetite-bearing samples (i.e., Montaut peridotite and Urdach opicalcite) and in Figure IV- 8 for magnetite-free samples (i.e., Turon peridotite and Urdach serpentinite). FeO chemical map is inversely correlated to Fe-redox map, with the iron-rich serpentine displaying the lower iron oxidation state (Fig. IV-7,8).

Figure IV- 7a shows the intersection of the Al-, Mg-, and Fe-rich veins in the Montaut peridotite. The Fe-redox map is predominantly characterized by high values of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  ( $> 0.7$ ; Fig. IV-7c), with the highest values located in the Al and Mg-rich veins ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}} > 0.8$ ; dark red in Figure IV- 7c). The Fe-rich vein display slightly lower values of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  of about 0.7, with values of 0.6 at its right rim (in light red in Figure IV- 7c).

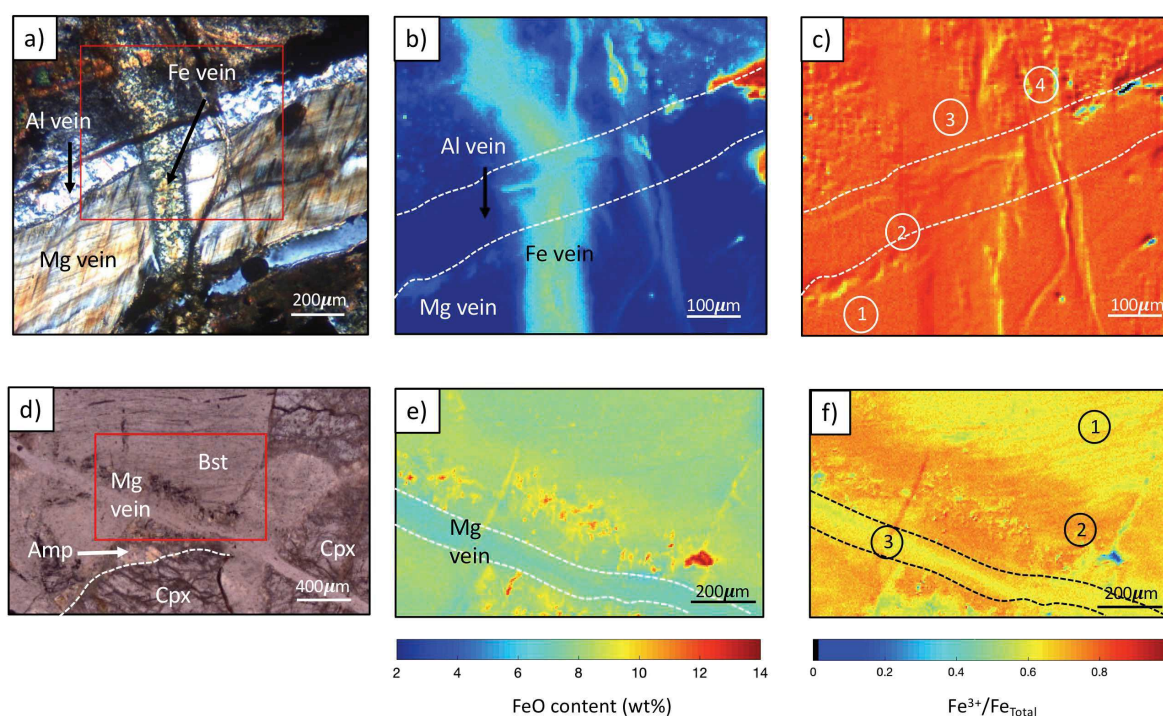


Figure IV-7: Images of thin sections and associated iron oxidation state map for magnetite-bearing samples. Montaut massif a)  $\mu$ -photography showing the cross-cut between three generations of serpentine veins (Al, Mg and Fe vein). The area selected for  $\mu$ -XRF and  $\mu$ -XANES analysis is located in the red frame. b) FeO content in serpentine (wt%) map and c) iron oxidation state map of the selected area with the 4 points of interest selected for  $\mu$ -XANES analysis. Urdach opicalcite d)  $\mu$ -photography showing the Mg-vein (Mg vein) cross-cutting fresh amphibole (Amp) and serpentine after alteration of pyroxene (Bst). The area selected for  $\mu$ -XRF and  $\mu$ -XANES analysis is located in the red frame. e) FeO content in serpentine (wt%) map and f) iron oxidation state map of the selected area with the 3 points of interest selected for  $\mu$ -XANES analysis.

We focus the redox map of opicalcite in an area comprising the cross-cut between the Mg-rich serpentine vein and amphibole and bastite (Fig. IV-7d). The Fe-redox map is

predominantly characterized by high values of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  (between 0.6 and 0.7; yellow to light red in Fig. IV-7f). Lower values (0.4-0.5) are observed in the amphibole (green in Fig. IV-7f). The serpentine vein and the core of the bastite have equivalent  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  values of about 0.6 (yellow in Fig. IV-7f) while the higher values are observed at the rim of the bastite (0.7; light red in Fig. IV-7f).

Figure IV- 8a shows a serpentine vein associated to the fine-grained matrix in Turon peridotite (F.G.M; Fig. IV-8a). The Fe-redox map display a range of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  between 0.1 and 0.6 (dark blue to yellow in Fig. IV-8c). Low  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  values ( $< 0.3$ ; dark blue Fig. IV-8c) predominate in the F.G.M, indicating that the F.G.M is poorly serpentinized. Higher  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  are observed in the serpentine vein and the plagioclase bands with values of about 0.5-0.6 (light blue and yellow in Fig. IV-8c).

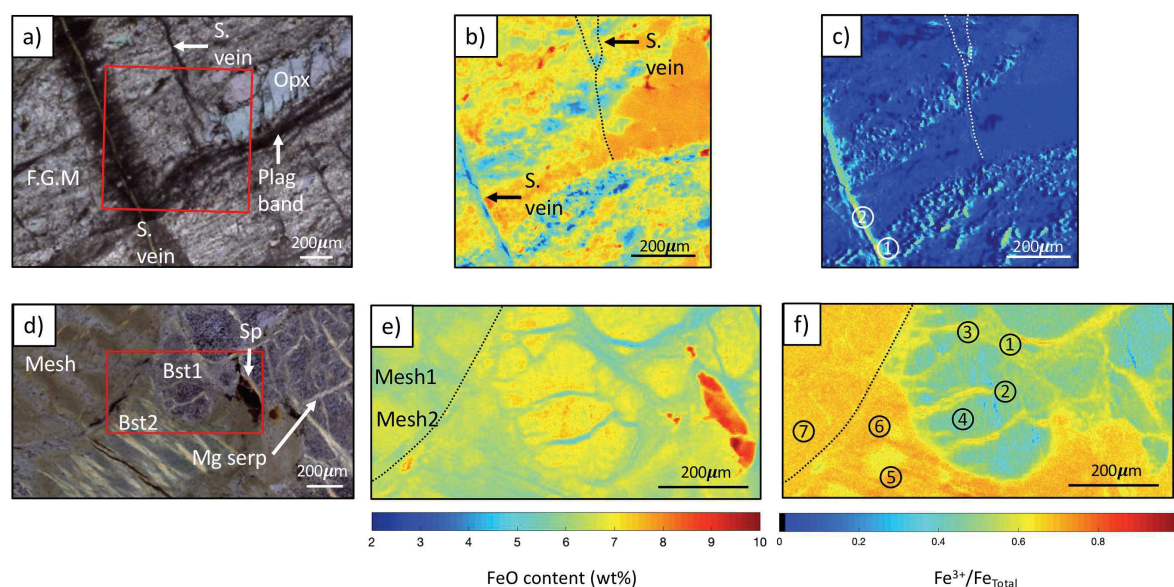


Figure IV-8: Images of thin sections and associated iron oxidation state map for magnetite-free samples. Turon massif a)  $\mu$ -photography showing serpentine vein (S. vein) cross-cutting the fine-grained matrix and the fine-grained matrix (F.G.M) and plagioclase band (Plag band). The area selected for  $\mu$ -XRF and  $\mu$ -XANES analysis is located in the red frame. b) FeO content in serpentine (wt%) map and c) iron oxidation state map of the selected area with the 2 points of interest selected for  $\mu$ -XANES analysis. Urdach serpentinite d)  $\mu$ -photography showing serpentine in mesh (Mesh) and in bastite textures 1 and 2 (Bst1 and 2). The area selected for  $\mu$ -XRF and  $\mu$ -XANES analysis is located in the red frame. e) FeO content in serpentine (wt%) map and f) iron oxidation state map of the selected area with the 7 points of interest selected for  $\mu$ -XANES analysis. The scale indicates the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$ , with the more oxidized area in red.

Figure IV- 8d comprises the co-existing serpentine meshes, bastites and Mg-rich vein of Urdach serpentinite. Conversely to the Fe chemical map, the lowest values of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  are located in the bastite 1 (0.4; light blue to green in Fig. IV-8f), while other serpentine textures and veins display high values of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  (0.6-0.8; yellow to light red in Fig. IV-8f)

### IV.1.5. Discussion

#### *IV.1.5.a. Bulk rock and in-situ iron behavior regarding the structural position in magma-poor rifted margins*

Because of contrasted temperatures and composition of fluids, geological environments can influence the geochemical composition of serpentinites (e.g., Mével, 2003). The three studied massifs display contrasted geological environments: the Urdach peridotites were directly exposed to the seafloor of the Albian basins in a distal position compared to the Turon and Montaut peridotites which remained below a unit of continental crust and pre-rift cover during the mid-Cretaceous extensional event (Lagabrielle et al., 2010). We study the behavior of iron (distribution and oxidation state) as a marker of contrasted fluid/rock interactions.

The three massifs show varying degrees of serpentinization, the Turon massif being the least serpentinized (serpentine content <32 wt%; Fig. IV-3) and the Urdach serpentinites being the most serpentinized (serpentine content 100 wt%; Fig. IV-3). Serpentinization leads to oxidation of the ferrous iron into ferric iron. The variation in the degree of serpentinization between the massifs is also highlighted by the contrast of the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}(\text{BR})$ . The poorly serpentinized samples from the Turon thus have a low content of secondary minerals and low  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}(\text{BR})$  (0.05-0.43; Fig. IV-4). On the other hand, the serpentinites of Urdach contain exclusively secondary minerals and have high ratios of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}(\text{BR})$  (0.66; Fig. IV-4). The  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}(\text{BR})$  value of the serpentinites of Urdach slightly equivalent to the typical value of 0.7 observed above 60% serpentinization in oceanic peridotites (Andreani et al., 2013). The presence of tremolite and talc in association with the high degree of serpentinization (serpentine content > 60 wt%; Fig. IV-3) observed in the Montaut peridotites are evidences for high temperature hydrothermal alteration (see Appendix A1). Formation of such assemblage of minerals, associated to a high degree of serpentinization (Tichadou et al., in press) is evidenced by higher values of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}(\text{BR})$  (0.57-0.96; Fig. IV-4) compared to serpentinites of Urdach.

The three massifs display contrasted secondary minerals content, with the Montaut serpentinized peridotites and Urdach ophicalcites displaying abundant magnetite (up to 4%; Fig. IV-3b) while the Turon peridotites and Urdach serpentinites are characterized by the lack of magnetite (Fig. IV-3b). The presence of magnetite is interpreted as representative of temperatures of serpentinization > 200 ° C (Klein et al., 2013). On the other hand, it is more complicated to consider temperatures of serpentinization <200 ° C for massifs free of magnetite. In fact, low content of magnetite can also be associated to the first stages of serpentinization (e.g., Evans, 2008; Marcaillou et al., 2011; Seyfried et al., 2007) or high silica activity of the fluid(s) (e.g., Frost and Beard, 2007; Syverson et al., 2017). At the rock scale we observe that the magnetite content is inversely proportional to the iron content of serpentine minerals and independent of their degree of serpentinization: the Montaut peridotites and Urdach ophicalcites have iron-poor serpentines (< 5 wt%; Fig. IV-6h, 6l) while the Turon peridotites and Urdach serpentinites have iron-rich serpentines (> 5 wt%; Fig. IV-6d, 6p). At the mineral scale, when associated to magnetite, serpentines are iron-poor (see Mg-vein in Fig. IV-7e) while serpentines have an equivalent iron content to primary mineral when magnetite is not formed (see bastite in Fig. IV-7e). Thus, the precipitation of magnetite influences the chemistry of serpentines.



The iron oxidation state in serpentine is dependent of the degree of serpentinization, with the poorly serpentinized peridotites of Turon massif having serpentine with low  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  compared to the highly serpentinized peridotites of Montaut and Urdach massifs. These results are in agreement with the study of Marcaillou et al. (2011), according to which the first stages of serpentinization produce a  $\text{Fe}^{2+}$ -rich serpentine while the increase in the degree of serpentinization produces  $\text{Fe}^{3+}$ -rich serpentine. In fact, the serpentine veins of the Montaut massif exhibit higher  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  compared to the serpentine of the Urdach serpentinites. It highlights that the  $f\text{O}_2$  is higher in a more open environment, with a higher water/rock ratio than during the pervasive serpentinization of a peridotite.

#### *IV.1.5.b. Iron mass balance and associated $\text{H}_2$ production*

During the redox reaction, the oxidation of  $2\text{Fe}^{2+}$  into  $2\text{Fe}^{3+}$  contributes to the formation of  $\text{H}_2$ . The experimental study of Marcaillou et al. (2011) demonstrated that the production of hydrogen is linearly correlated to the amount of ferric iron. Thus, the quantification of ferric iron content in serpentinites may be considered as a proxy for hydrogen production during fluid-mantle interaction. The  $\text{Fe}^{3+}(\text{BR})$  has to be coupled to the iron oxidation and redistribution in secondary minerals i.e. magnetite and/or serpentine, which has direct consequences on  $\text{H}_2$  production (Andreani et al., 2013; Klein et al., 2009; Marcaillou et al., 2011).

By comparing the primary minerals content between poorly and highly serpentinized peridotites from the three massifs, we estimate that the alteration of olivine is the main source of  $\text{Fe}^{3+}$ , as previously observed in other geological systems (e.g., Marcaillou et al., 2011; Mayhew et al., 2018; Ellison et al., 2020). Moreover, pyroxenes commonly less altered than olivine, display lower values of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  leading to a lower  $\text{Fe}^{3+}$  production (3.86 wt% for serpentine after olivine alteration and 2.43-3.51 wt% for serpentine after pyroxene alteration; Appendix B2). The Urdach serpentinite allow us to discriminate whether the  $\text{H}_2$  production is related to orthopyroxene or clinopyroxene alteration. Serpentine after clinopyroxene alteration (bastite1) displays lower  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  compared to serpentine after clinopyroxene alteration (bastite2) (0.5 and 0.7 respectively, Fig. IV-6d). Serpentine after clinopyroxene alteration displays a higher iron than serpentine after orthopyroxene alteration. However, iron content is not high enough to compensate the variation of iron oxidation state and serpentine after orthopyroxene alteration produces more  $\text{Fe}^{3+}$  (2.43 wt% for serpentine after clinopyroxene alteration and 3.02-3.51 wt% for serpentine after orthopyroxene alteration; Appendix B2). Thus, alteration of olivine is the main source of hydrogen, suggesting that lherzolite alteration is less  $\text{Fe}^{3+}$  productive than harzburgite at a given rate of alteration.

We realize an iron mass balance (Appendix B2). Except for the serpentinite from Urdach, the  $\text{Fe}^{3+}$  content estimated with bulk rock  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  is higher than the one estimated with in situ  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  (Appendix B2). It indicates we did not consider an iron-bearing phase or underestimated one iron-bearing phase content. The contribution of amphibole to  $\text{Fe}^{3+}$  content is missing in Montaut and Urdach ophicalcite samples. However, even if iron in amphibole is

considered as totally oxidized we never reconcile  $\text{Fe}^{3+}$  content calculated with bulk rock and in situ  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$ . We suppose that the content of magnetite is underestimated.

In the magnetite-free serpentinite from Urdach,  $\text{Fe}^{3+}$  in serpentine represents 68% of the total iron and account for 100% of the total  $\text{H}_2$  production, estimated at 326 mmol/kg of rock. In magnetite-bearing and highly serpentinitized samples (Montaut and ophicalcite from Urdach)  $\text{Fe}^{3+}$  in serpentine represents 26-35% of the total iron and account for 40-48% of the total  $\text{H}_2$  production, estimated at 272-294 mmol/kg of rock. Without the formation of magnetite at low-temperatures,  $\text{H}_2$  production is assured by the formation of  $\text{Fe}^{3+}$ -bearing serpentine (Andreani et al., 2013; Beard et al., 2009; Evans, 2010; Frost and Beard, 2007; Marcaillou et al., 2011) while at higher temperatures, magnetite is the main  $\text{Fe}^{3+}$ -bearing phase produced. However, calculations show  $\text{Fe}^{3+}$  in magnetite only accounts for 21-28% of the total  $\text{H}_2$  production in magnetite-bearing samples. Even if magnetite contains 20 to 30 times more iron than serpentine, their close  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  ratios and the high content of serpentine compared to magnetite (i.e. 50-60 wt% and 1-2 wt%, respectively) induce the  $\text{Fe}^{3+}$  contribution of serpentine to be higher than magnetite. In the ocean-mid ridge MARK region,  $\text{Fe}^{3+}$  in serpentine represents 15-27% of the total iron contained in an 80%-serpentinitized rock and accounts for 25% of the total  $\text{H}_2$  production that is estimated at 325-335 mmol/kg of rock (Andreani et al., 2013).  $\text{H}_2$  production is equivalent between continental and oceanic serpentinites despite different serpentinitization conditions leading to a differential secondary minerals content.

#### IV.1.6. Conclusions

We studied the iron distribution and oxidation state of 23 variably serpentinitized peridotites from the Turon, Montaut and Urdach massifs of the North-Western Pyrenees to estimate their  $\text{H}_2$  production. We realized  $\mu$ -XRF measurements to determine the distribution of iron and XANES and  $\mu$ -XANES measurements at the Fe *K*-edges to obtain paired bulk and in-situ iron redox data. Our results show a high range of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  ratios; with the poorly serpentinitized peridotites from the Turon massif having the lower  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  ratios (0.05-0.32) and the highly to totally serpentinitized peridotites from the Montaut and Urdach massifs having the higher ratios (0.57-0.96 and 0.54-0.72, respectively).

We showed the three peridotite massifs have contrasted magnetite content, inversely proportional to the iron content of serpentine minerals and independent of their degree of serpentinitization. The iron content of serpentine minerals is also inversely proportional to  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$ ; with iron-rich serpentines from magnetite-free peridotites (i.e., Turon and Urdach serpentinites), having lower  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  ratios than iron-poor serpentines from magnetite-bearing peridotites (i.e., Montaut and Urdach ophicalcites). We showed that, at equivalent degree of serpentinitization, hydration of the sub-continental mantle produces as much hydrogen as hydration of the oceanic mantle. However, our samples display a higher contribution of  $\text{Fe}^{3+}$ -serpentine for hydrogen production.

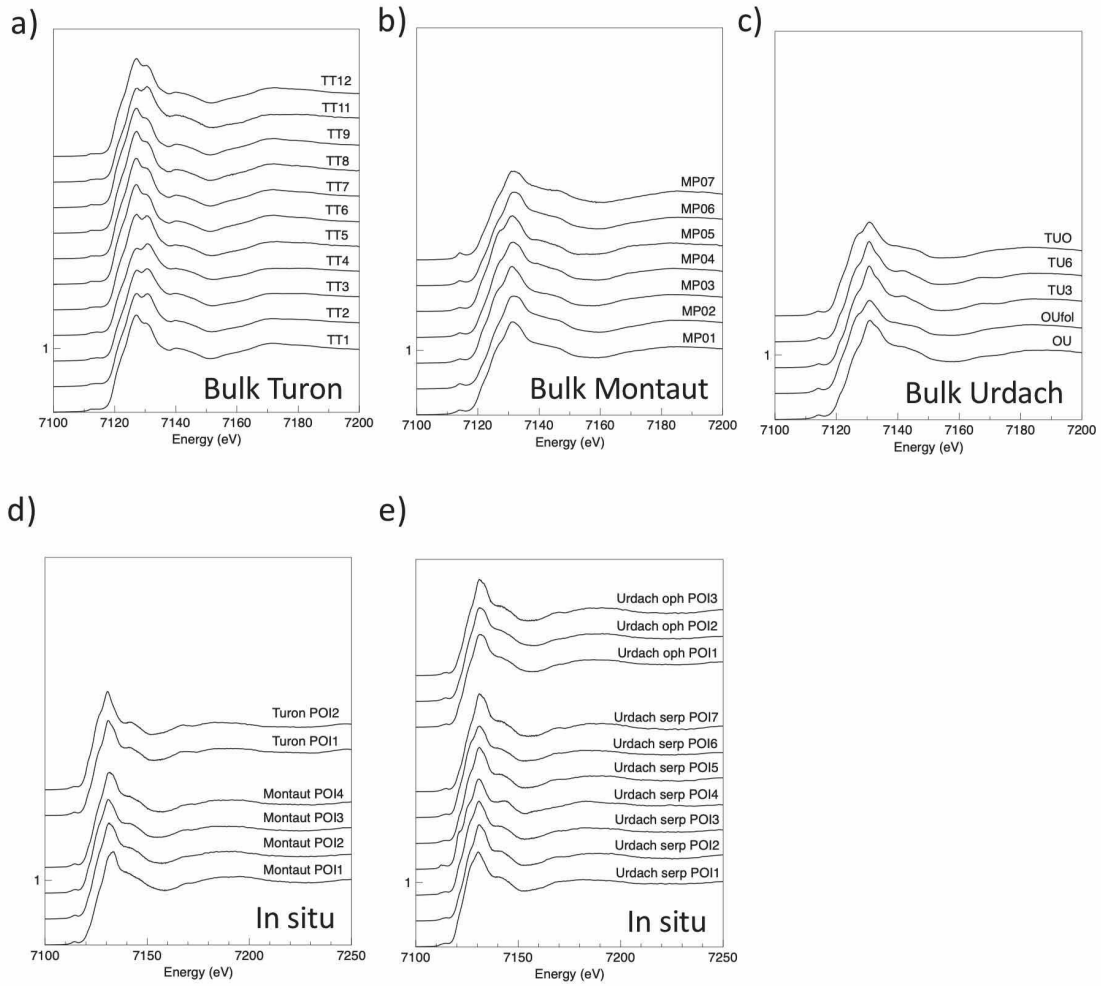


## **Acknowledgments**

We thank Pierre Labaume for his assistance and discussions during field work. We thank C. Nevado and D. Delmas for thin section preparation. This work benefited from the help of R. Lafay for EPMA analysis at Géosciences Montpellier and B. Fraisse for DRX analysis at Laboratoire des Rayons X et Gamma (Université de Montpellier).

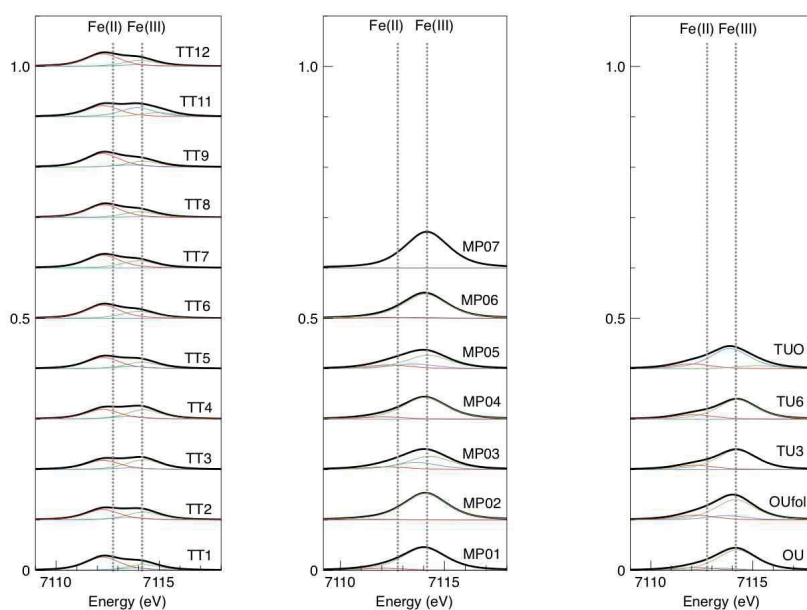
This work was supported by TOTAL EP R&D Project Fluids.

Supplementary Figure IV-1: Normalized bulk and in-situ Fe *K*-edge XANES spectra of a) eleven fresh to poorly serpentinized mylonites of peridotites from Turon massif b) seven highly serpentinized peridotites from Montaut massif, c) three ophicalcites and two serpentinites from Urdach massif, d) the 2 points of interest analyzed in ultramylonite TT9 from Turon massif, e) the 5 points of interest analyzed in serpentinized peridotite MP01 from Montaut massif, f) the 5 points of interest analyzed in ophicalcite OU1 from Urdach massif, with one more point analyzed in the poorly crystallized vein of serpentine, and the 7 points of interest analyzed in serpentinite TU6 from Urdach massif.

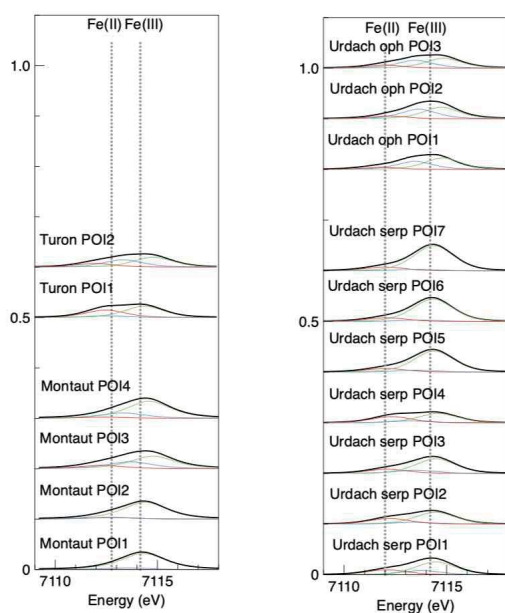


Supplementary Figure IV-2: Normalized bulk and in-situ Fe-K pre-edge spectra of a) Turon samples, b) Montaut sample, c) Urdach samples, d) the 2 points of interest analyzed in ultramylonite TT9 from Turon massif, e) the 5 points of interest analyzed in serpentinized peridotite MP01 from Montaut massif, f) the 5 points of interest analyzed in opihcalcite OU1 from Urdach massif, with one more point analyzed in the poorly crystallized vein of serpentine, and the 7 points of interest analyzed in serpentinite TU6 from Urdach massif. The color lines indicate the pseudo-voigt functions used to fit the pre-peak regions. The two vertical dotted lines indicate the energy positions of the pre-edge centroids for ferrous and ferric iron.

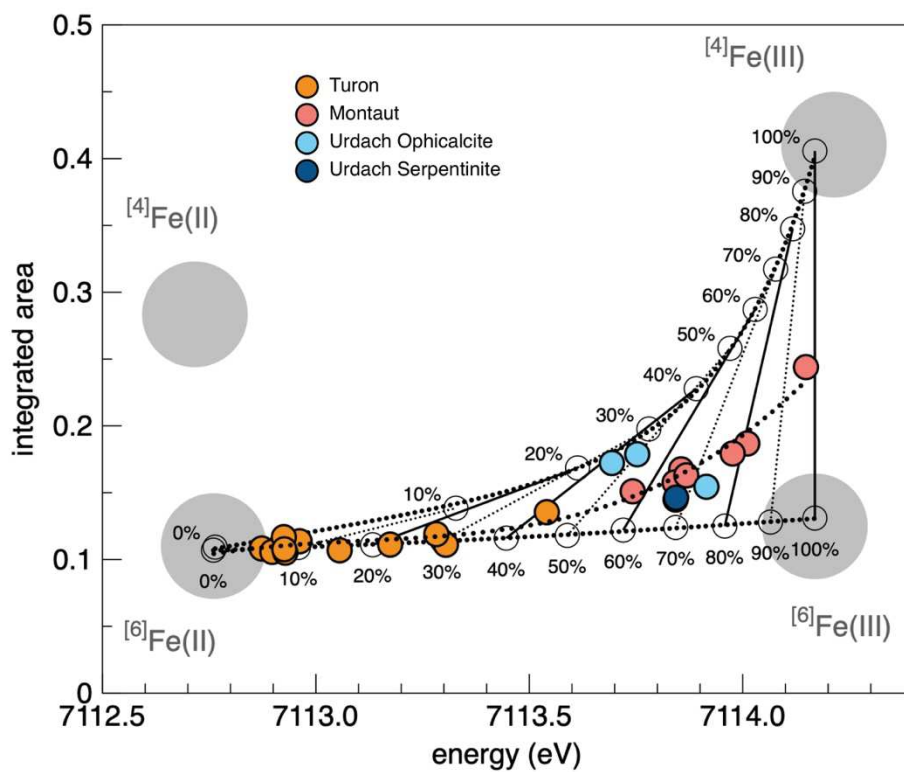
a) Bulk Turon      b) Bulk Montaut      c) Bulk Urdach



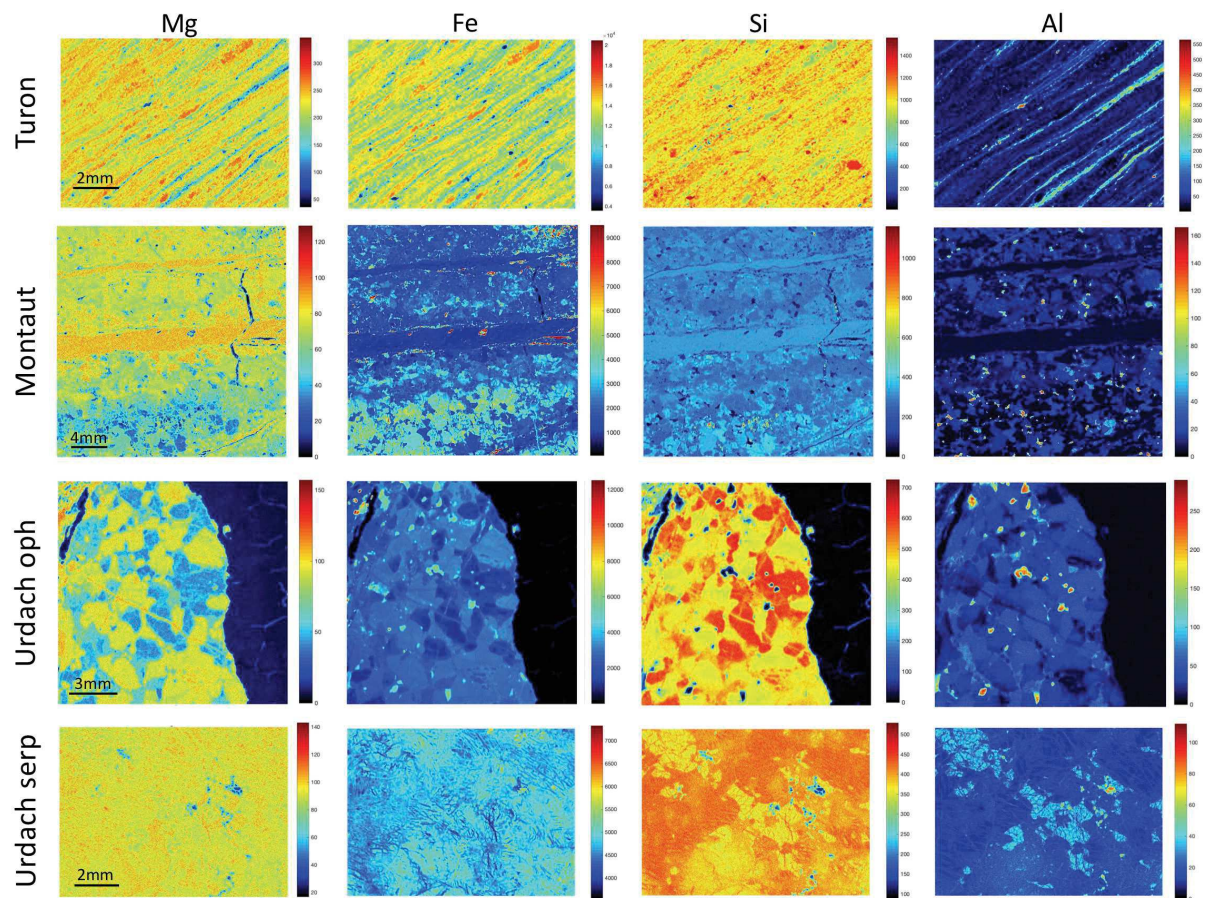
d) In situ      e) In situ



Supplementary Figure IV-3: Variogram indicating the area and centroid energy of pre-edges of the 23 samples from Turon, Montaut and Urdach massifs. Larger grey circles correspond to end-members of four pure phases incorporating iron with different oxidation states and coordination numbers (olivine [VI]Fe<sup>2+</sup>, staurolite [IV]Fe<sup>2+</sup>, andradite [VI]Fe<sup>3+</sup>, sanidine [IV]Fe<sup>3+</sup>).



Supplementary Figure IV-4:  $\mu$ -XRF chemical maps (Mg, Fe, Si, Al) in 4 thin sections of the Turon, Montaut and Urdach (ophicalcite and serpentinite) massifs.





- Andreani, M., Muñoz, M., Marcaillou, C., Delacour, A., 2013.  $\mu$ XANES study of iron redox state in serpentinite during oceanic serpentinization. *Lithos* 178, 70-83.
- Barnes, I., O'neil, J.R., 1977. Present day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 144-145.
- Beard, J.S., Frost, B.R., Fryer, P., McCaig, A., Searle, R., Ildefonse, B., Zinin, P., Sharma, S.K., 2009. Onset and Progression of Serpentinization and Magnetite Formation in Olivine-rich Troctolite from IODP Hole U1309D. *Journal of Petrology* 50, 387-403.
- Bodinier, J.L., Godard, M., 2003. Orogenic, ophiolitic, and abyssal peridotites. *Treatise on geochemistry* 2.
- Cannat, M., Manatschal, G., Sauter, D., Péron-Pinvidic, G., 2009. Assessing the conditions of continental breakup at magma-poor rifted margins: What can we learn from slow spreading mid-ocean ridges? *Comptes Rendus Geoscience* 341, 406-427.
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Holm, N., 2002. Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology* 191, 345-359.
- Clerc, C., Lahfid, A., Monié, P., Lagabrielle, Y., Chopin, C., Poujol, M., Boulvais, P., Ringenbach, J.C., Masini, E., de St Blanquat, M., 2015. High-temperature metamorphism during extreme thinning of the continental crust: a reappraisal of the North Pyrenean passive paleomargin. *Solid Earth* 6, 643-668.
- Coltat, R., Branquet, Y., Gautier, P., Campos Rodriguez, H., Poujol, M., Pelleter, E., McClenaghan, S., Manatschal, G., Boulvais, P., 2019. Unravelling the root zone of ultramafic-hosted black smokers-like hydrothermalism from an Alpine analog. *Terra Nova* 31, 549-561.
- Corliss, B., E, A.B.S., Horrm, J., 1980. An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on Earth. *Oceanologica Acta*.
- Douville, E., Charlou, J.L., Oelkers, E.H., Bienvenu, P., Jove Colon, C.F., Donval, J.P., Fouquet, Y., Prieur, D., Appriou, P., 2002. The Raibow vent fluids (36°14'N, MAR): the nfluence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology* 184, 37-48.
- Evans, B.W., 2008. Control of the Products of Serpentinization by the Fe<sub>2</sub>+Mg-1 Exchange Potential of Olivine and Orthopyroxene. *Journal of Petrology* 49, 1873-1887.
- Evans, B.W., 2010. Lizardite versus antigorite serpentinite: Magnetite, hydrogen, and life(?). *Geology* 38, 879-882.
- Fabriès, J., Lorand, J.P., Bodinier, J.L., 1998. Petrogenetic evolution of orogenic lherzolite massifs in the central and western Pyrenees. *Tectonophysics* 292, 145-167.
- Fabriès, J., Lorand, J.P., Bodinier, J.L., Dupuy, C., 1991. Evolution of the Upper Mantle beneath the Pyrenees: Evidence from Orogenic Spinel Lherzolite Massifs. *Journal of Petrology* 2, 55-76.
- Frost, B.R., Beard, J.S., 2007. On Silica Activity and Serpentinization. *Journal of Petrology* 48, 1351-1368.
- Fruh-Green, G.L., Kelley, D.S., Bernasconi, S.M., Karson, J.A., Ludwig, K.A., Butterfield, D.A., Boschi, C., Proskurowski, G., 2003. 30,000 years of hydrothermal activity at the lost city vent field. *Science* 301, 495-498.
- Jammes, S., Manatschal, G., Lavier, L., Masini, E., 2009. Tectonosedimentary evolution related to extreme crustal thinning ahead of a propagating ocean: Example of the western Pyrenees. *Tectonics* 28, n/a-n/a.
- 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., Rivizzigno, P., Party, A.T.S., 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., Früh-Green, G.L., Yoerger, D.R., Shank, T.M., Butterfield, D.A., Hayes, J.M., Schrenk, M.O., Olson, E.J., Proskurowski, G., Jakuba, M., 2005. A Serpentinite-Hosted Ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field. *Science* 307, 1428-1434.
- Klein, F., Bach, W., Humphris, S.E., Kahl, W.A., Jons, N., Moskowitz, B., Berquo, T.S., 2013. Magnetite in seafloor serpentinite--Some like it hot. *Geology* 42, 135-138.
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B., Berquó, T., 2009. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6868-6893.
- Lagabrielle, Y., Asti, R., Fourcade, S., Corre, B., Labaume, P., Uzel, J., Clerc, C., Lafay, R., Picazo, S., 2019a. Mantle exhumation at magma-poor passive continental margins. Part II: Tectonic and metasomatic evolution of large-displacement detachment faults preserved in a fossil distal margin domain (Sarailé lherzolites, northwestern Pyrenees, France). *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 190.
- Lagabrielle, Y., Asti, R., Fourcade, S., Corre, B., Poujol, M., Uzel, J., Labaume, P., Clerc, C., Lafay, R., Picazo, S., Maury, R., 2019b. Mantle exhumation at magma-poor passive continental margins. Part I. 3D architecture and metasomatic evolution of a fossil exhumed mantle domain (Urdach lherzolite, north-western Pyrenees, France). *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 190.
- Lagabrielle, Y., Bodinier, J.-L., 2008. Submarine reworking of exhumed subcontinental mantle rocks: field evidence from the Lherz peridotites, French Pyrenees. *Terra Nova* 20, 11-21.
- Lagabrielle, Y., Labaume, P., de Saint Blanquat, M., 2010. Mantle exhumation, crustal denudation, and gravity tectonics during Cretaceous rifting in the Pyrenean realm (SW Europe): Insights from the geological setting of the lherzolite bodies. *Tectonics* 29, n/a-n/a.
- Manatschal, G., Müntener, O., 2009. A type sequence across an ancient magma-poor ocean–continent transition: the example of the western Alpine Tethys ophiolites. *Tectonophysics* 473, 4-19.
- Marcaillou, C., Muñoz, M., Vidal, O., Parra, T., Harfouche, M., 2011. Mineralogical evidence for H<sub>2</sub> degassing during serpentinization at 300°C/300bar. *Earth and Planetary Science Letters* 303, 281-290.
- Martin, B., Fyfe, W.S., 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chemical Geology* 6, 185-202.
- Martin, W., Baross, J., Kelley, D., Russell, M.J., 2008. Hydrothermal vents and the origin of life. *Nat Rev Microbiol* 6, 805-814.
- Mayhew, L.E., Ellison, E.T., 2020. A synthesis and meta-analysis of the Fe chemistry of serpentinites and serpentine minerals. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 378, 20180420.
- Mével, C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 825-852.
- Miller, H.M., Matter, J.M., Kelemen, P., Ellison, E.T., Conrad, M.E., Fierer, N., Ruchala, T., Tominaga, M., Templeton, A.S., 2016. Modern water/rock reactions in Oman hyperalkaline peridotite aquifers and implications for microbial habitability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 179, 217-241.
- Minshull, T.A., 2009. Geophysical characterisation of the ocean–continent transition at magma-poor rifted margins. *Comptes Rendus Geoscience* 341, 382-393.
- Muñoz, M., De Andrade, V., Vidal, O., Lewin, E., Pascarelli, S., Susini, J., 2006. Redox and speciation micromapping using dispersive X-ray absorption spectroscopy: Application to iron in chlorite mineral of a metamorphic rock thin section. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7.

- Muñoz, M., Pascarelli, S., Aquilanti, G., Narygina, O., Kurnosov, A., Dubrovinsky, L., 2008. Hyperspectral  $\mu$ -XANES mapping in the diamond-anvil cell: analytical procedure applied to the decomposition of (Mg,Fe)-ringwoodite at the upper/lower mantle boundary. *High Pressure Research* 28, 665-673.
- Muñoz, M., Ulrich, M., Cathelineau, M., Mathon, O., 2019. Weathering processes and crystal chemistry of Ni-bearing minerals in saprock horizons of New Caledonia ophiolite. *Journal of Geochemical Exploration* 198, 82-99.
- Muñoz, M., Vidal, O., Marcaillou, C., Pascarelli, S., Mathon, O., Farges, F., 2013. Iron oxidation state in phyllosilicate single crystals using Fe-K pre-edge and XANES spectroscopy: Effects of the linear polarization of the synchrotron X-ray beam. *American Mineralogist* 98, 1187-1197.
- Noussan, M., Raimondi, P.P., Scita, R., Hafner, M., 2020. The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition—A Technological and Geopolitical Perspective. *Sustainability* 13.
- Pinto, V.H.G., Manatschal, G., Karpoff, A.M., Ulrich, M., Viana, A.R., 2017. Seawater storage and element transfer associated with mantle serpentinization in magma-poor rifted margins: A quantitative approach. *Earth and Planetary Science Letters* 459, 227-237.
- Roure, F., Choukroune, P., Berastegui, X., Munoz, J.A., Villien, A., Matheron, P., Bareyt, M., Seguret, M., Camara, P., Deramond, J., 1989. ECORS deep seismic data and balanced cross sections: geometric constraint on the evolution of the Pyrenees. *Tectonics* 8, 41-50.
- Russel, M., 2006. First life. *American Scientist* 94.
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q., 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3872-3886.
- Syverson, D.D., Tutolo, B.M., Borrok, D.M., Seyfried, W.E., 2017. Serpentinization of olivine at 300 °C and 500 bars: An experimental study examining the role of silica on the reaction path and oxidation state of iron. *Chemical Geology* 475, 122-134.
- Teixell, A., Labaume, P., Ayarza, P., Espurt, N., de Saint Blanquat, M., Lagabrielle, Y., 2018. Crustal structure and evolution of the Pyrenean-Cantabrian belt: A review and new interpretations from recent concepts and data. *Tectonophysics* 724-725, 146-170.
- Teixell, A., Labaume, P., Lagabrielle, Y., 2016. The crustal evolution of the west-central Pyrenees revisited: Inferences from a new kinematic scenario. *Comptes Rendus Geoscience* 348, 257-267.
- Ulrich, M., Muñoz, M., Guillot, S., Cathelineau, M., Picard, C., Quesnel, B., Boulvais, P., Couteau, C., 2014. Dissolution–precipitation processes governing the carbonation and silicification of the serpentinite sole of the New Caledonia ophiolite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 167.
- Van Renssen, S., 2020. The hydrogen solution? *Nature Climate Change* 10, 799-801.
- Vergés, J., Fernandez, M., Martinez, A., 2002. The Pyrenean orogen: pre-, syn- and post-collisional evolution. *Journal of the Virtual Explorer* 8, 55-74.
- Vissers, R.L.M., Drury, M.R., Newman, J., Fliervoet, T.F., 1997. Mylonitic deformation in upper mantle peridotites of the North Pyrenean Zone (France): implications for strength and strain localization in the lithosphere. *Tectonophysics* 279, 303-325.
- White, L.M., Shibuya, T., Vance, S.D., Christensen, L.E., Bhartia, R., Kidd, R., Hoffmann, A., Stucky, G.D., Kanik, I., Russell, M.J., 2020. Simulating Serpentinization as It Could Apply to the Emergence of Life Using the JPL Hydrothermal Reactor. *Astrobiology* 20, 307-326.

Wilke, M., Farges, F., Petit, P.-E., Brown, G.E., Martin, F., 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An FeK-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist* 86, 714-730.

## **Chapitre V : Études expérimentales de serpentinite sur échantillons naturels**



## Introduction

Une meilleure compréhension de la serpentinisation en milieu naturel passe par la réalisation d'expériences en laboratoires. Ces dernières permettent d'étudier l'impact de nombreux facteurs (indépendamment) tels que la température, la composition du fluide, de la roche, le rapport eau/roche, sur la réaction de serpentinisation (cinétique, produits de la réaction, répartition du fer). Au cours de la thèse, deux types d'expériences sont menées : (1) des expériences courtes (maximum 1 mois) sur un micro-réacteur à fenêtre diamant de type OMER-HP et (2) des expériences longues (de 2 à 13 mois) en autoclave de type batch. Ces deux types d'expériences diffèrent également par le volume de fluide mis en jeu, 0.05mL pour OMER-HP et 200mL pour le batch. Deux expériences sont menées sur le micro réacteur OMER-HP. Elles sont réalisées à hautes pressions et visent à déterminer l'impact de la pression (proche des conditions naturelles) sur la cinétique de réaction de serpentinisation. Ces expériences n'ont pas abouti et sont présentées et résumées en début de chapitre.

Deux expériences de serpentinisation sont réalisées dans l'autoclave batch avec :

- Une expérience longue sur des carottes de protomylonite du Turon, afin de comprendre les raisons de la variabilité des conditions de  $fH_2$ , communément observée dans les systèmes naturels avec la formation de métaux natifs ( $Fe^0$ ), de magnétite ( $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ ) mais également d'hématite ( $Fe^{3+}$ ), communément observée dans les carbonates. Les produits expérimentaux sont caractérisés, à la fois en surface (système dominé par le fluide) et à l'intérieur (système dominé par la roche) de l'échantillon, par spectroscopie XANES au seuil  $K$  du fer au Synchrotron SOLEIL, à Saint-Aubin, afin de réaliser des cartes redox et mettre en évidence les contrastes de  $fH_2$ . Cette partie est en cours d'écriture sous forme d'article pour une soumission à *Earth and Planetary Science Letters*.
- Une seconde expérience sur poudres de la mylonite du Turon est réalisée. Cette expérience permet d'étudier l'impact de la taille de grains sur la cinétique de réaction et de déterminer en conséquence la variation de la valence du fer en roche totale. Cette étude en roche totale de la valence du fer est en cours et est réalisée par spectroscopie Mössbauer au laboratoire Rayons X et Gamma, à l'université de Montpellier.

## V.1. Expériences de serpentinisation à hautes pressions

Au cours de la thèse, des expériences sont menées afin de déterminer le contrôle de la pression sur la cinétique et les produits de la réaction de serpentinisation. Pour cela, le micro-réacteur OMER-HP est utilisé jusqu'à 100 MPa. L'évolution des grains d'olivine placés au contact d'une eau salée (type eau de mer) est suivie par spectroscopie Raman. Trois expériences sont menées. La première expérience est menée sur un micro-réacteur O-MER n'atteignant pas les hautes pressions (<80 MPa), afin de réaliser des tests préliminaires sur le couplage micro-réacteur – spectroscopie Raman. Les expériences deux et trois sont menées sur le micro-réacteur OMER-HP.

### V.1.1. EXPERIENCE 1 : TESTS PRELIMINAIRES

#### Conditions d'analyses

Des grains d'olivine de San Carlos, de granulométrie 60-100  $\mu\text{m}$ , sont placés dans la chambre à échantillons du micro-réacteur OMER, au contact d'une eau saturée en sel à 25°C (1.62 M NaCl). La cellule est montée en température et en pression, i.e. 270°C et 65 MPa. La cellule est placée sur une platine de mouvement vertical, sous le microscope Raman. Les grains d'olivine sont observés au microscope et des spectres Raman sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Renishaw Invia au laboratoire Charles Coulomb (Université de Montpellier). Les conditions du spectromètre Raman sont : un laser vert à 532 nm (peu de fluorescence est enregistrée), un temps d'acquisition de 10 s, 3 acquisitions par point d'analyse, une puissance de laser de 15 mW utilisée à 50%.

#### Résultats

Dans les conditions actuelles d'analyses (270°C et 65 MPa), une opacité limite l'observation microscopique des grains d'olivine. Aucun spectre Raman n'est obtenu sur les grains d'olivine. La cellule est ramenée en conditions atmosphériques, mais les conditions d'observations restent inchangées. Deux hypothèses sont alors testées : (1) le fluide saturé en sel réfléchit la lumière et limite l'observation des grains et l'obtention d'un signal Raman, (2) les diamants ne sont pas optimisés pour la spectroscopie Raman. Afin de tester ces hypothèses, une lame mince de silice est utilisée comme référence. Un spectre Raman de référence de la silice est obtenu, puis une goutte de fluide saturé en sel est déposée au-dessus de la silice. Un second spectre est obtenu. Il apparaît que l'intensité du signal Raman de la silice diminue avec l'ajout du fluide saturé en sel (passage du spectre rouge au spectre noir sur la Figure V-1). Ainsi, le sel limite l'observation des grains d'olivine par réflexion de la lumière. La précipitation du sel entraîne également l'obturation des tubes de la cellule. Il est donc décidé d'utiliser un fluide avec une salinité équivalente à celle de l'eau de mer.

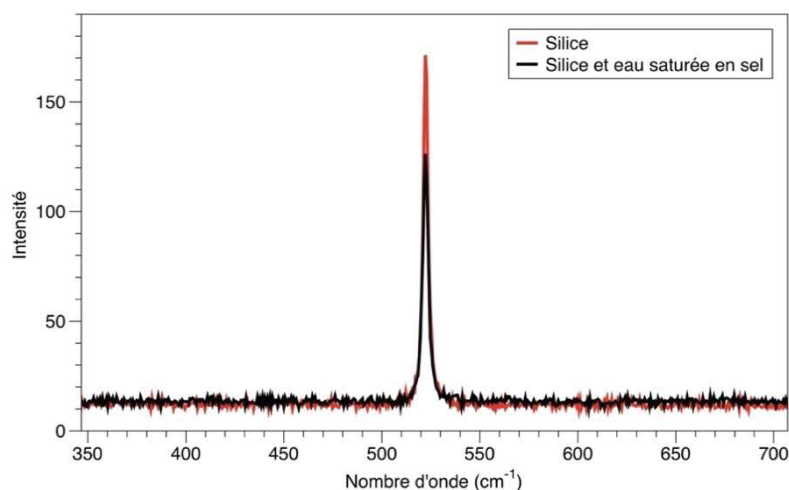


Figure V-1: Effet d'un fluide saturé en sel sur l'intensité du pic Raman de la silice.

La qualité optique des diamants est testée selon le même procédé : un premier spectre Raman est obtenu pour la silice de référence, puis un second spectre est obtenu après ajout du diamant supérieur au-dessus de la silice, enfin un dernier spectre est obtenu après ajout du diamant inférieur sous la silice. L'intensité du signal Raman de la silice diminue fortement, avec un passage du spectre rouge au spectre noir lorsque le premier diamant est mis en place, jusqu'au spectre vert lorsque le second diamant est mis en place (Fig. V-2). L'intensité des spectres obtenus avec les diamants est presque trois fois inférieure à celle du spectre de référence (Fig. V-2). Les propriétés optiques des diamants ne sont donc pas optimales pour la spectroscopie Raman.

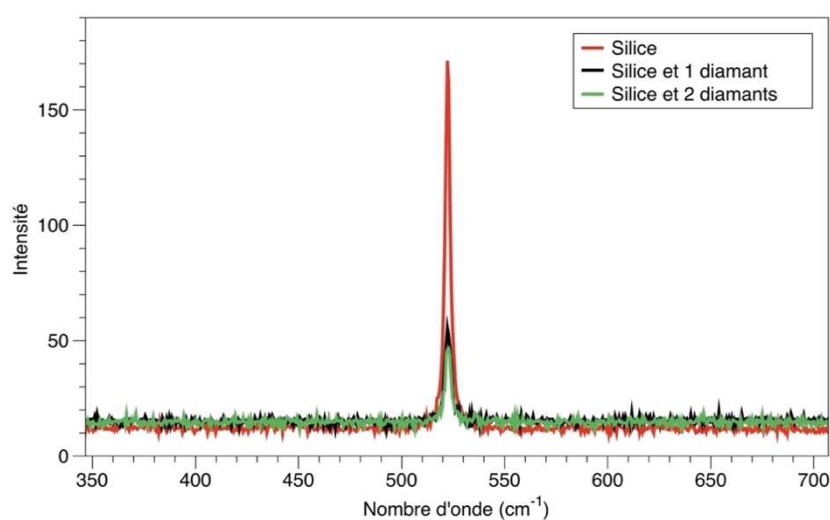


Figure V-2: Diminution de l'intensité du pic Raman de la silice (en rouge) avec l'ajout du diamant supérieur (noir) puis inférieur (vert).

## V.1.2. EXPERIENCE 2 ET 3 : SERPENTINISATION A HAUTES PRESSIONS

### Conditions d'analyses

La seconde expérience est menée sur le micro-réacteur OMER-HP, pouvant atteindre de hautes pressions, couplé à des diamants aux propriétés optiques optimales pour la spectroscopie Raman. Quatre grains d'olivine de San Carlos, de granulométrie 60-100  $\mu\text{m}$ , sont placés dans la chambre à échantillons au contact d'une eau de type eau de mer (Eau milliQ + NaCl 36g/L). En conditions atmosphériques le signal Raman de l'olivine est obtenu (spectre rouge ; Fig. V-3). La montée en température est progressive et s'effectue par paliers de 50°C puis à partir de 150°C la cellule est placée à 100MPa. A chaque palier de température un spectre Raman est obtenu. Un flux d'azote continu est mis en place entre la cellule et les objectifs pour éviter leur montée en température.

### Résultats

Avec la montée en température du système on observe un décalage vers les basses fréquences de la raie du diamant supérieur, utilisé comme référence (à 1388  $\text{cm}^{-1}$  ; Fig. V-3). On observe également une perte du signal de l'olivine dès la montée en température (spectres rouge et noir au niveau du zoom; Fig. V-3), tandis que l'intensité de la raie du diamant diminue fortement à partir de 280°C (spectres noir et vert ; Fig. V-3). Nous supposons que la montée en température, malgré la présence d'un flux d'azote en surface pour refroidir les objectifs, entraîne une dilatation thermique au niveau des objectifs du microscope et limiterait la récupération du signal en sortie. La cellule est ramenée aux conditions atmosphériques et le signal de l'olivine est récupéré.

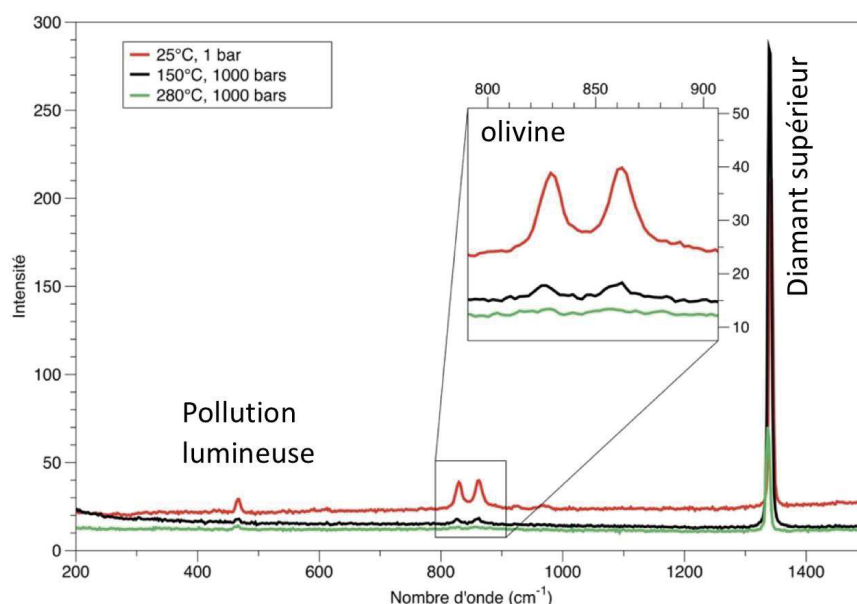


Figure V-3: Variation de l'intensité du pic Raman de l'olivine avec la montée en température.

Malgré l'absence de signal Raman, la cellule est maintenue dans les conditions de pression et de température (280°C et 100 MPa) durant 23 jours. Une perte de luminosité est observée dès le 3<sup>ème</sup> jour d'expérience (Fig. V-4). Afin de poursuivre l'observation microscopique des grains, une lampe est placée sous le diamant inférieur de la cellule.

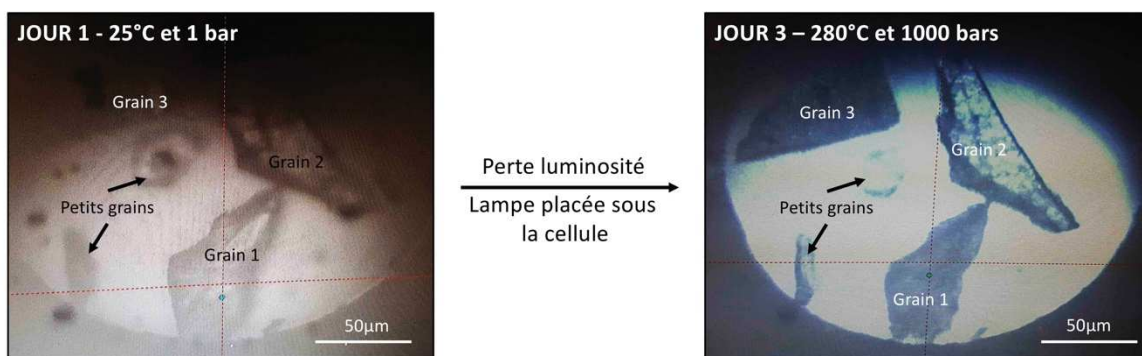


Figure V-4: Observation au microscope des grains d'olivine places dans la chambre à échantillons de la cellule respectivement à 25°C et 1 bars et à 280°C et 1000 bars.

Au bout de 23 jours d'expérience, les vannes d'entrée et de sortie de la cellule sont desserrées pour permettre l'évaporation de l'eau sans perte des échantillons dans des zones mortes du micro-réacteur. A la suite de l'évaporation du fluide, les grains d'olivine se sont déposés sur le diamant inférieur. Le diamant inférieur est retiré ; les phases présentes à la surface du diamant sont récupérées sur du scotch carbone et analysées au MEB environnemental (Géosciences Montpellier).

Les grains d'olivine 1 et 2 de la Figure V-4 sont observés au MEB (Fig. V-5). Leur surface est comparée à celle de grains d'olivine non altérés (Fig. V-5a). Les grains d'olivine 1 et 2 présentent une surface avec un aspect diffus, différent de la surface lisse observée sur les grains non altérés.

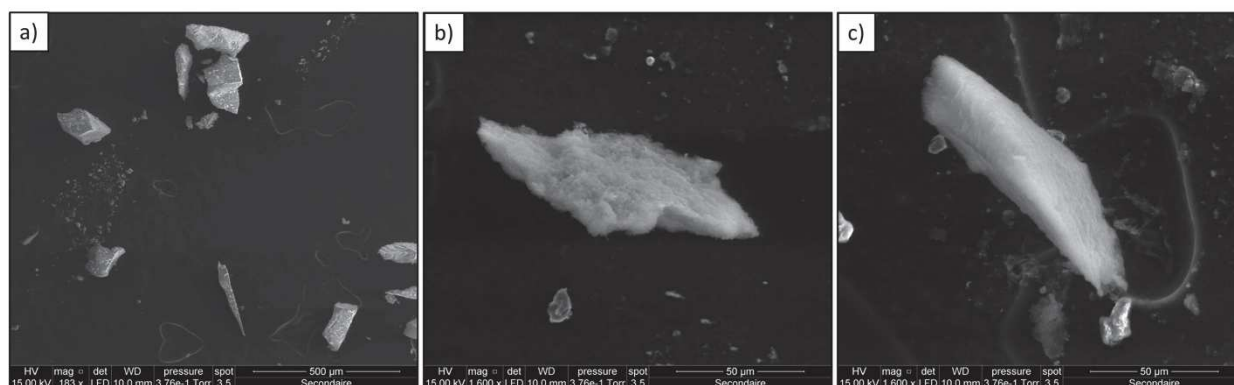


Figure V-5: Grains d'olivine a) non altérés, b) numéro 1 après altération à 280°C et 1000 bars, c) numéro 2 après altération à 280°C et 1000 bars.



Deux autres phases sont observées au MEB environnemental :

- Des cristaux de sel, issus de la précipitation du NaCl contenu dans le fluide lors de son évaporation (Fig. V-6a)
- Des minéraux de brucite, de forme hexagonale caractéristique, et riche en magnésium et oxygène (Fig. V-6).

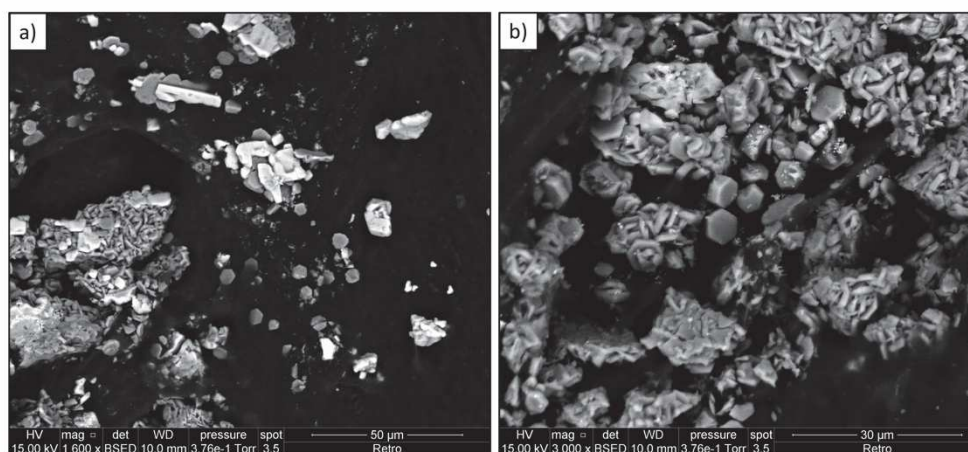


Figure V-6: Grains de brucite en gris a) associés à des cristaux de sel (en blanc) b) zoom sur des grains de brucite.

La présence de brucite permet de confirmer un début de réaction de serpentinisation. Cependant, l'absence de spectre Raman au cours de la réaction ne nous permet pas de définir l'avancement de la réaction de serpentinisation en fonction de la pression.

La troisième expérience est réalisée dans les mêmes conditions que la seconde. Un spectre Raman est obtenu après une diminution des conditions de pression et de température. La formation d'une bulle lors de la redescende en température limite l'observation des grains d'olivine et l'acquisition de spectres Raman. L'expérience est arrêtée et les grains n'ont pu être récupérés.

Ainsi le couplage microréacteur OMER-HP – spectroscopie Raman ne constitue pas le meilleur outil pour étudier la cinétique de réaction de serpentinisation en lien avec des conditions de hautes pressions et températures. Il serait préférable de réaliser des expériences à hautes pressions grâce au micro-réacteur OMER-HP, à des temps différents, puis de caractériser dans un second temps les produits de la réaction.

## **V.2. Study of iron redox state during an experimental serpentinization of low-porosity ultramafic rock: insight on the fate of hydrogen**

C. Tichadou<sup>1,\*</sup>, M. Muñoz<sup>1</sup>, R. Leprovost<sup>1</sup>, P. Gouze<sup>1</sup>, M. Ulrich<sup>2</sup>, M. Godard<sup>1</sup>  
Liste provisoire

<sup>1</sup> Géosciences Montpellier, UMR 5243, CC60, Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

<sup>2</sup> Université de Strasbourg, CNRS, Institut Terre et Environnement de Strasbourg, UMR 7063, 1 rue Blessig, Strasbourg F-67084, France

\*E-mail : tichadoucaille@gmail.com

**ABSTRACT**

In order to understand the reasons for the variability of  $f\text{H}_2$  conditions (inversely proportional to  $f\text{O}_2$ ) we reacted for a maximum of 393 days a poorly serpentinized and uncrushed peridotite at 270°C, 30 MPa with a high w/r ratio ( $>70$ ). Products of the reaction, at the surface and the inner parts of the sample, are then characterized by mineralogical and spectroscopic studies (Fe *K*-edge XANES).

The sample shows an increase in serpentine content of 4.3 wt% after 393 days of reaction. In association with serpentine, the reaction produces hematite, indicating high  $f\text{O}_2$  conditions. These conditions result from the high w/r ratio the regular extraction of the  $\text{H}_2$  produced during the reaction. The newly formed serpentine presents two features: i) it is iron-rich, and ii) iron is more oxidized than in the serpentine of the protolith. We assume that the iron enrichment of serpentines results from the destabilization of magnetite, unstable under high  $f\text{O}_2$  conditions. The sample displays variation in  $f\text{O}_2$  conditions recorded by a variation of the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  ratio from the surface to the inner parts. The sample surface, equivalent to an open system with a high w/r ratio, exhibits high iron oxidation values while, the inner parts subjected to a lower w/r ratio and to the accumulation of  $\text{H}_2$ , exhibits a lower  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  ratios. Hydrogen is therefore not only a product of the redox reaction but also a parameter which controls the reaction.

### V.2.1. INTRODUCTION

Serpentine minerals are hydrated Mg silicates formed by the hydration of Mg-rich ultramafic rocks during serpentinization reaction. To occur, serpentinization of ultramafic rocks requires two conditions: (1) unstable conditions for rock primary minerals (i.e., olivine and pyroxene) and stable for serpentine minerals, met below 450°C and 500 MPa, and (2) an access of aqueous fluid(s) into the rock (e.g., Evans et al., 2013; Mével, 2003; O'Hanley, 1996). These conditions are encountered in many geological context (along mid-ocean ridges, magma-poor passive margins, subduction areas, ophiolites), where serpentinization reaction products are observed i.e., in varying amounts, serpentine minerals, magnetite, brucite and hydrogen (e.g., Deschamps et al., 2013; Mével, 2003; Neal and Stanger, 1985; Roumejon et al., 2015). Study of serpentine minerals in this diversity of environments highlight that they formed under a wide range of temperatures (from low temperatures with sub-surface serpentinization to hydrothermal temperatures; Evans et al., 2013; Mével, 2003).

Serpentinization is a hydration reaction that requires effective fluid infiltration and access to mineral surfaces (e.g., Escario et al., 2018; Godard et al., 2013). In serpentinization environments, the main pathway for fluid(s) is provided by rock fracturing (e.g., Andreani et al., 2007; Plümper et al., 2012; Rouméjon and Cannat, 2014). Three main processes can lead, in chronological order, to different types of fracturing: i) thermal contraction of magmatic minerals, associated with exhumation tectonics and temperature drop (e.g., Boudier et al., 2005), ii) extensive tectonic regime leading to formation of normal faults (Boschi et al., 2006; Rouméjon and Cannat, 2014), and iii) reaction driven cracking process (e.g., Iyer et al., 2008; Kelemen and Hirth, 2012; Malvoisin et al., 2017; Plümper et al., 2012). Andreani et al. (2007) describe two distinct processes for fluid(s)/rock interactions, relative to: i) open system characterized by fluid convection in localized pathways (i.e., faults or fractures), ii) closed-diffusive system with pervasive water diffusion leading to the formation of the so-called mesh texture in serpentinites. Precipitation of hydrated Mg silicates tends to reduce the rock porosity by a rapid infill of the pore space. However, Tutolo et al. (2016) showed that serpentine minerals form with their own porosity allowing diffusive fluid flow even after infill of pore space created by created by rock fracturing.

During serpentinization reactions, ferrous iron contained in primary minerals such as olivine and pyroxene oxidizes to ferric iron contained in secondary phases such as serpentine and/or magnetite. Such an oxidation reaction leads to the release of dihydrogen gas, following the simplified reaction:



Depending on the behavior of dihydrogen in the hosting rock (e.g., more or less efficient drainage conditions), variable  $f\text{H}_2$  may occur in the system. Indeed, according to Frost (1985) Reaction 1 should be considered as an energy balance rather than a mass balance, which implies that the  $f\text{O}_2$  is not directly correlate to hydrogen stoichiometry. In accordance, although the most commonly observed secondary minerals are  $\text{Fe}^{3+}$ -bearing phases such as magnetite or

Fe<sup>3+</sup>-bearing serpentine (e.g., Andreani et al., 2013; Marcaillou et al., 2011; Seyfried et al., 2007), the occurrence of metallic alloys such as awaruite (Ni<sub>2-3</sub>Fe) has been reported in partially serpentinized peridotites (e.g., Frost, 1985). On the other hand, hematite is also found in natural systems; but only associated to low  $fH_2$  and carbonate precipitation (e.g., Frost, 1985). For example in theoretical studies, hematite was found only for very elevated water/rock ratios (Malvoisin, 2015; Seyfried et al., 2007), where low  $fH_2$  conditions are mainly controlled by an external fluid.

In order to understand the reasons for the variability of  $fH_2$  conditions (inversely proportional to  $fO_2$ ) as observed in natural systems, we propose to conduct an autoclave serpentinization experiment. We reacted for a maximum of 393 days a poorly serpentinized and uncrushed peridotite at 270°C and 30 MPa. After reaction, we characterize both, areas located close to the reacting surface that is in direct contact with artificial seawater (assimilated to fluid-dominated systems), and inner parts of the sample that can be assimilated to rock-dominated systems. The experimental products are characterized by mineralogical and spectroscopic studies such as Fe *K*-edge XANES (X-ray absorption near edge structure). Iron redox maps are finally used to highlight contrasted  $fO_2$  conditions.

## V.2.2. MATERIALS AND METHODS

### *Peridotite from the Turon de la Técoùère massif (North-Western Pyrenees, France)*

We use a protomylonite (i.e., <50% of fine-grained matrix) of peridotite from the Turon de la Técoùère massif (North-Western Pyrenees – France). The protomylonite is poorly altered and contains 58 wt% of forsterite, 18 wt% of enstatite, 11 wt% of diopside, 3 wt% of spinel, 3 wt% of anorthite and 7 wt% of serpentine (Tichadou et al., in press). Samples are prepared as drill cores of the protomylonite, with one drill core of 3mm diameter for maximum 6mm height and four drill cores of 6 mm diameter for maximum 10mm height.

### *Experimental method*

Experiment is conducted in a titanium autoclave without agitation, referred to as “static batch reactor” (Supplementary Figure V-1). To limit oxygen concentration into the autoclave, a vacuum is carried using a vacuum pump. Samples (i.e., 3- and 6 mm cores) are reacted within the same experiment with 200 mL of artificial seawater (0.6 M NaCl) at 30 MPa, 270°C and a water/rock (w/r) ratio of 70. The 6 mm cores are reacted for time duration of 88, 204, 316 and 393 days, while the 3 mm core is reacted for time duration of 393 days within the same experiment. The output of the 6 mm cores after 88, 204 and 316 days of reaction requires the return to atmospheric conditions (25 °C and 0.1 MPa) to open the autoclave. After the experiment, the 6 mm cores are cut in two pieces, and prepared as polished thin sections at Géosciences Montpellier. The 3 mm core is pre-, and post-characterized by X-ray microcomputed tomography at Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (UPPA, Pau) to visualize the veins network.



*Electron backscattered diffraction (EBSD)*

The mineralogy and chemistry of the pre- and post-altered samples are analyzed with electron backscattered diffraction (EBSD) using a CamScan CrystalProbe X500FE Scanning Electron Microscope, (service de Microscopie Électronique et Analytique, University of Montpellier, France) on polished thin sections. Analysis conditions are: an accelerate voltage of 20kV, a beam current of about 5nA, a working distance of about 25mm under controlled vacuum conditions, a step size between 3 and 5  $\mu\text{m}$  and an exposure time of 14ms. Collected chemical maps (Supplementary Figure V-2) are then used to calculate phases maps (Supplementary Figure V-3) according to a linear combination procedure described by Muñoz et al. (2008), and further illustrated in Ulrich et al. (2014) and Muñoz et al. (2019). With phase maps we calculate the primary and secondary minerals content on 2D phase maps to evaluate their evolution during the experiment.

*Synchrotron X-ray absorption near edge structure (XANES) and X-ray fluorescence (XRF)*

Data are collected at SOLEIL, on the LUCIA beamline, characterized by the production of a microfocused beam in the 0.8-8 keV energy range. The storage ring operating conditions were 2.4 GeV and 450 mA in the “Top-up” injection mode. The source is an undulator HU52 “Apple II” type, followed by a series of mirrors to focalize the beam or acting as low-pass filter. A Si(311) monochromator is used to provide a flux on the sample with a beam-size of  $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}$  and an energy resolution of 1.4 eV at the Fe *K*-edge. The incident beam intensity is measured using a “low-noise” ion chamber filled with He-gas.  $\text{N}_2$ -cryostat is used to prevent irradiation damage on the samples.

To visualize the evolution of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  in serpentine between the pre- and 393 days reacted protomylonite, we realize Fe-redox maps (i.e., maps showing the distribution of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$ ; see Muñoz et al. (2006). For that purpose, two maps are collected at different energies for a single region: i) one map at 7122.5 eV (at the edge-jump), and ii) another one at 7250 eV (in the post-edge region). Fe-redox map results from the division of the first by the second to overcome the heterogeneities of iron contents. Fe-redox maps are then linearly quantified thanks to the collection of several point in the mapped regions of  $\mu$ -XANES analyses, collected at the Fe *K*-edge, between 7050 and 7300 eV, in the fluorescence mode. The pre-edge peaks are fitted to derive information about the speciation of iron, according to the protocol of Wilke et al. (2001) and described in Tichadou et al. (in press). Location of the Fe-redox maps of the reacted protomylonite is given in Figure V-7a (area 1 and area 2).

**V.2.3. RESULTS***V.2.3.a. Evidences and products of serpentinization*

The reacted 6 mm cores are characterized by a predominance of primary minerals (i.e., olivine and pyroxene). They are present as porphyroclasts or in small grains in the fine-grained matrix (F.G.M; Fig. V-7a, 7b). The content of primary minerals, not represented, is heterogenous because of a sample bias during core preparation. With the progress of the reaction, vugs and brownish veins develop on the surface of the samples (vugs and vein in Fig.

V-7a). They both appear after 204 days of reaction (see the 204 days thin section for brownish veins; Fig. V-7a). The brownish veins are first located at the bottom of the sample then, after 316 days of reaction, they are present throughout the sample (see the 204 and 316 days thin section for brownish veins; Fig. V-7a). In connection with the development of veins, the serpentine content increases from 204 days of reaction (7 wt% at 0 and 88 days and 8 wt% at 204 days; Fig. V-7b) and reaches a maximum of 11.3 wt% after 393 days of reaction. The sample shows an increase in serpentine content of 4.3 wt% after 393 days of reaction.

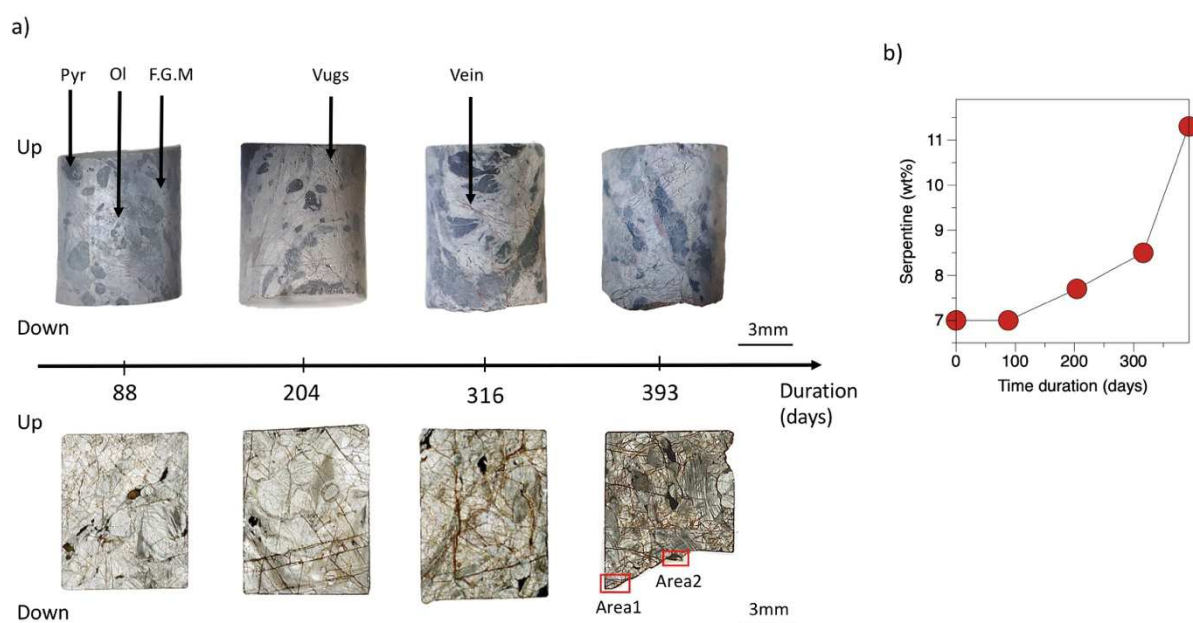


Figure V-7: a) 6mm cores of protomylonite, and associated thin sections, that reacted for time duration of 88, 204, 316 and 393 days. b) Variations with reaction time of primary minerals and serpentine content.

Figure V-8 shows optical images of serpentine veins in the protolith (Fig. V-8a-c), and the 393 days reacted sample (area 1 in Fig. V-8d-f and area 2 in Fig. V-8g-i). The veins of the protolith have a maximum thickness of 20  $\mu\text{m}$  (Fig. V-8c). Serpentine veins cross-cut olivine primary mineral (Ol) and extend to the fine-grained matrix (F.G.M; Fig. V-8a, b). In primary olivine, serpentine is also developing laterally, as evidenced by sub-perpendicular veins (Fig. V-8c). Note that serpentine veins are associated to some magnetite grains (Fig. 2c), however the total amount of magnetite in the Turon peridotite is negligible since it was never identified in XRD patterns (Tichadou et al., in press).

The first area selected in the 393 days reacted sample (further called 393-sample) displays a network of serpentine veins (S.vein) that cross-cuts olivine primary mineral (Ol) and extends to the fine-grained matrix (F.G.M; Fig. V-8d,e), while the second area displays a serpentine vein (S.vein) that cross-cuts orthopyroxene primary minerals (Opx) and the fine-grained matrix (F.G.M; Fig. V-8g,h). Three features distinguish the 393-sample from the protolith: i) thicker serpentine veins (respectively 30-50  $\mu\text{m}$  and 20  $\mu\text{m}$ ; Fig. V-8), ii) the absence of magnetite associated to the serpentine veins and iii) a dissolution front, present on the surface of the sample (Diss F.; Fig. V-8f, 2i). The dissolution front is an irregular structure which extent up

to 30-50  $\mu\text{m}$  within the sample. The greatest thickness of the front is observed at the level of the pyroxene cleavages (Fig. V-8i). As observed in the zoom of the Figure V-8i, the dissolution front is characterized by a high content of silica. It also appears that serpentine veins form a continuity with the dissolution front.

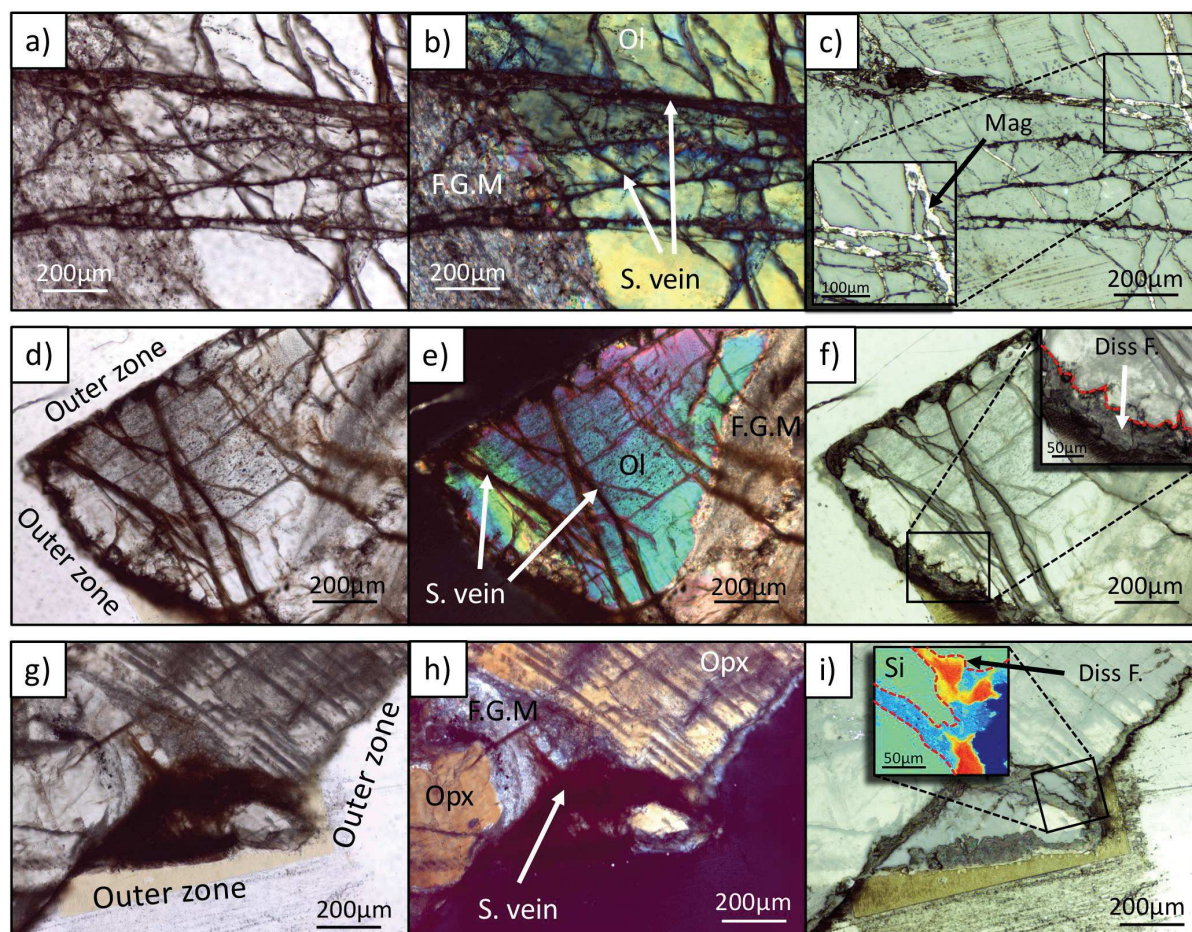


Figure V-8: Observation of the protolith in a) polarized, b) crossed-polarized and c) reflected optical images, showing serpentine veins (S.vein) cross-cutting the fine-grained matrix (F.G.M) and olivine mineral (Ol). Zoom in the right optical image of magnetite grains (Mag) in serpentine veins. Observation of the first area in the 393-sample in d) polarized, e) crossed-polarized and f) reflected optical images, showing serpentine veins (S.vein) cross-cutting olivine mineral (Ol) and the fine-grained matrix (F.G.M). Zoom in the right optical image of the dissolution front (in red) at the rim of the sample. Observation of the second area in the 393-sample in g) polarized, h) crossed-polarized and i) reflected optical images, showing serpentine vein (S.vein) cross-cutting orthopyroxene minerals (Opx) and the fine-grained matrix (F.G.M). Zoom of the dissolution front with associated Si-chemical map.

The vein network is observed on the 3 mm core before and after 393 days of reaction with  $\mu$ -tomography. A vertical slice (from the top to the bottom) is presented (Fig. V-9a). Observations focus on a serpentine vein presents from the surface to the inside of the sample (red frame Fig. V-9a). Zooms of the vein before and after the experiment are respectively given in Figure V-9b and V-9c. The vein after reaction is sharper and thicker (white arrow in Fig. V-9c). Lateral veins developing from the main serpentine vein are also thicker after the experiment



(orange arrows in Fig. V-9c). Comparison of the veins is obtained by an arithmetic calculation and presented in Figure V-9c. The protolith serpentine appears in grey while, the 393-sample serpentine appears in green. The green serpentine (i.e., experimentally formed) is located at the rims of the protolith vein (Fig. V-9c) and represents 39 % of the vein.

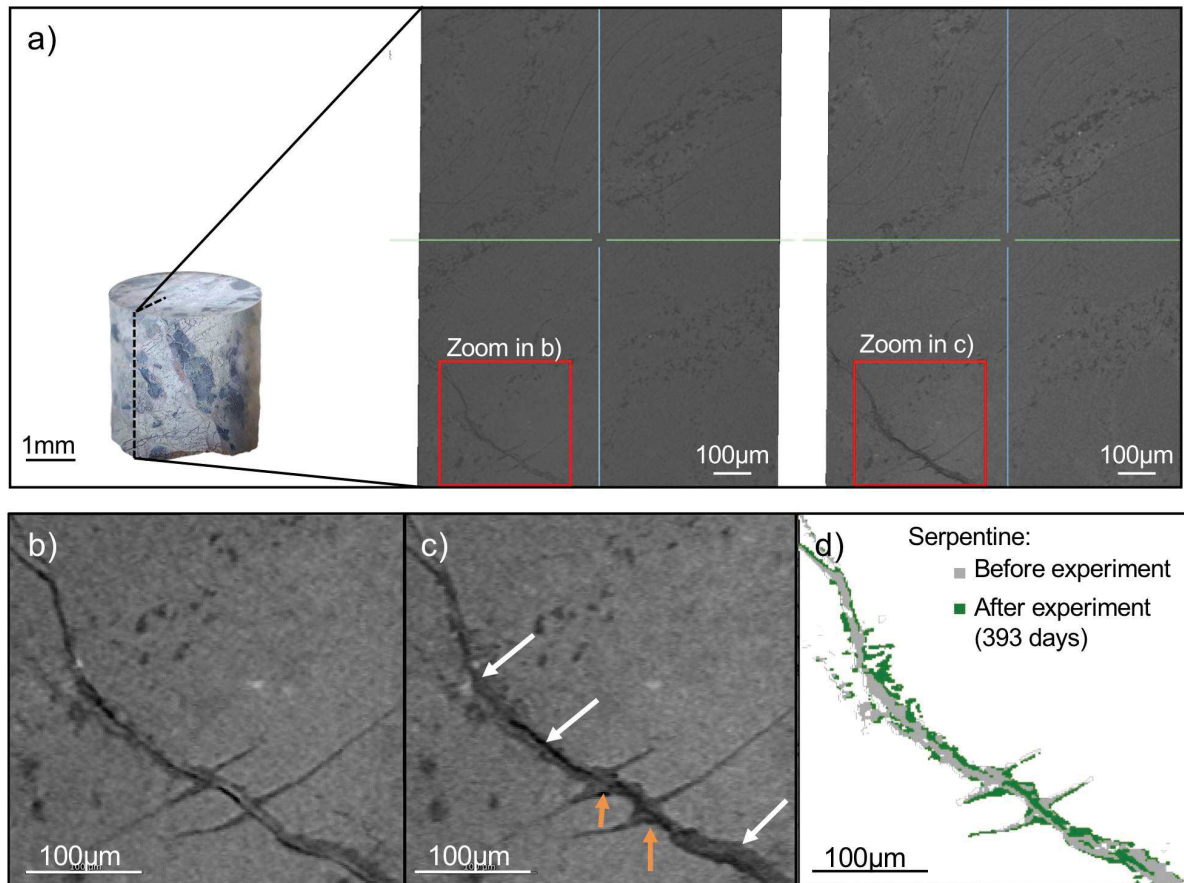


Figure V-9: a) Microcomputed tomography 2D view (vertical slice) of the protolith and the 393-sample. b) Zoom on a serpentine vein in a) the protolith and b) the 393-sample. c) Result of the arithmetic operation  $2 * (\text{protolith}) - (393\text{-sample})$ . The serpentine of the protolith is represented in gray and the newly formed serpentine in green.

Two minerals, other than the serpentine, are observed after the reaction: (1) iddingsite (Idd; in red in the zoom of Fig. V-10a), observed in the zone of the dissolution front and associated to olivine, and (2) hematite (Hmt; Fig. V-10b), with a diffuse aspect, observed at the rims of serpentine veins (S. vein).

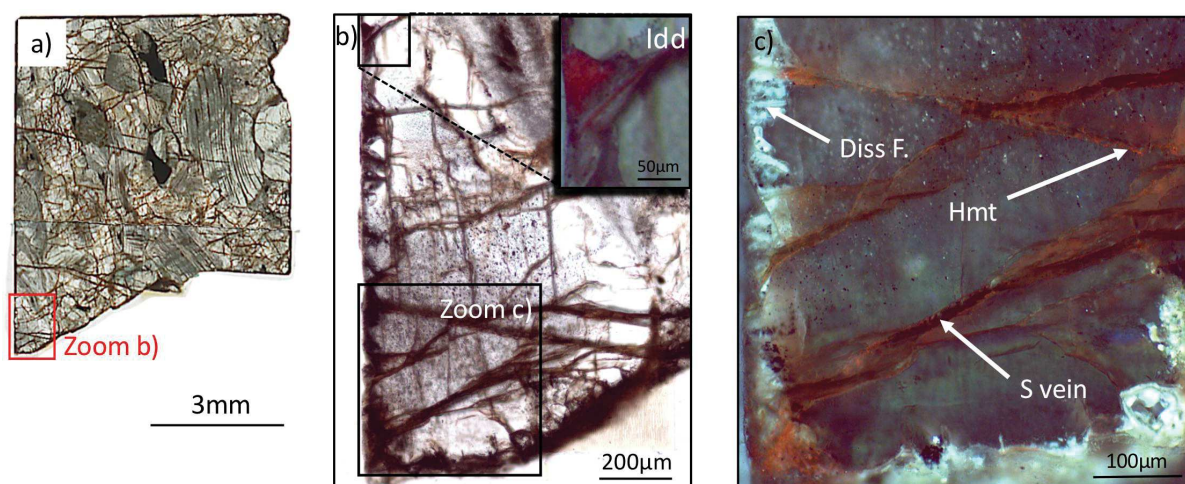


Figure V-10: a) Polarized optical image of the 393-sample (area 1) of alteration product of serpentinization with occurrence of iddingsite (Idd ; in red in the crossed-polarized and reflected zoom) in the dissolution front. b) Crossed-polarized and reflected optical image occurrence of oxides with magmatic magnetite (Mag) and hydrothermal hematite (Hmt; in brown) at the rim of serpentine veins (S vein).

Hematite is not observed on the Fe-elementary maps of the 393-sample (Fig. V-11a, 11b) but is identified with  $\mu$ -XANES analysis at the rims of the serpentine veins (see spectrum A for experimental hematite and orange spectrum for reference hematite; Fig. V-11c). Fe-elementary maps mainly characterize magmatic magnetite (in white) and olivine (see also Mg-elementary maps for olivine). The dissolution front, evidenced by Si-elementary maps, displays a heterogeneous content of silica and some localized iron enrichments (Fig. V-11a, 11b). Areas of the dissolution front with a Si-poor content are characterized by the presence of serpentine and a mix between serpentine and olivine. This mix is evidenced by  $\mu$ -XANES analysis at the intersection between the dissolution front and a serpentine vein highlights a mix between serpentine and olivine (spectrum C and see spectrum B for olivine reference; Fig. V-11c).



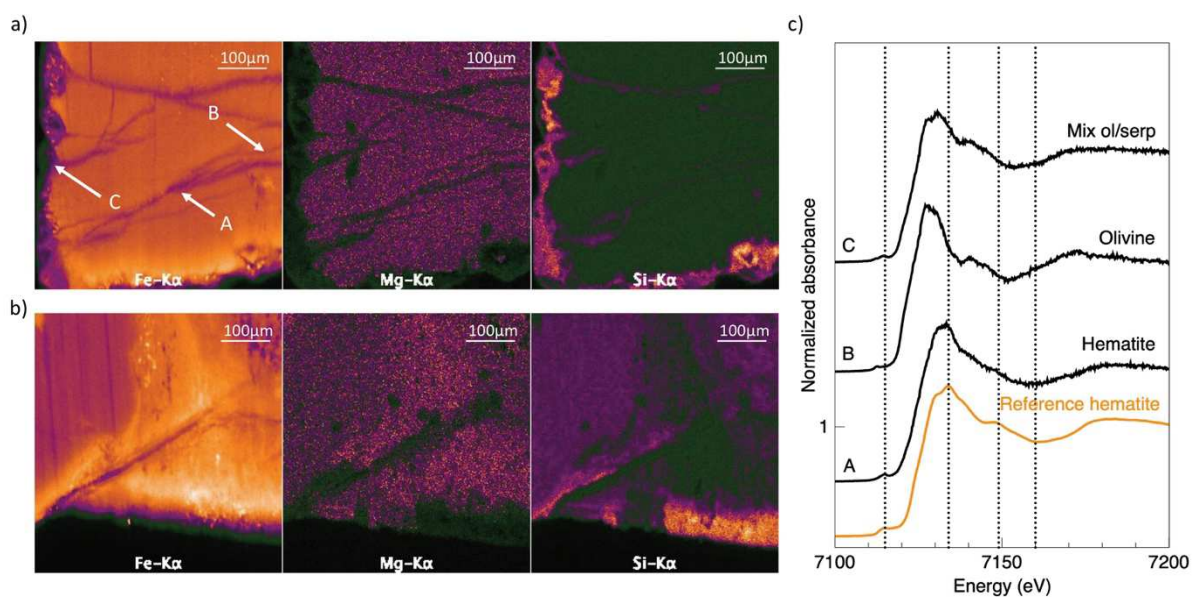


Figure V-11: Fe-, Mg-, and Si-chemical maps of the 393-sample a) the first area and b) the second area. c) Normalized XANES spectra collected at the Fe *K*-edge of representative minerals of the 393-sample. The orange spectrum is a reference for hematite.

### V.2.3.b. Iron distribution and valence in serpentine minerals

Fe *K*-edge  $\mu$ -XANES spectra and associated Fe-*K* pre-edge subtracted spectra, obtained for serpentine minerals of the protolith and the 393-sample, are reported in supplementary Figure V-4. The color lines in supplementary Figure V-4b indicate the pseudo-Voigt functions used to fit the pre-peak regions. The two vertical dotted lines indicate the energy positions of the pre-edge centroids for ferrous and ferric iron (values from Marcaillou et al., 2011). The protolith is characterized by pre-edge spectra displaying an equivalent contribution of the Fe<sup>2+</sup> (in low energies) and Fe<sup>3+</sup> (in high energies) component. The 393-sample, independently of the area, is characterized by pre-edge spectra displaying a higher contribution of the Fe<sup>3+</sup> component (in high energies). We obtained Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>Total</sub> ratios in the three areas (Table V-1) after values reported on the “area vs centroid” variogram (Supplementary Figure V-5).

Location of the Fe-redox maps are given by the black frame in optical images of Figure V-12. FeO maps, obtained after quantification of the Fe-elementary maps, Fe-redox maps and Fe-redox maps with isocontours are presented in Figure V-12. Note that black areas in Fe-redox maps and Fe-redox maps with isocontours indicate minerals without oxidized iron.

Serpentine in the two areas of the 393-sample displays a higher FeO content than serpentine in the protolith (respectively 6-9 wt% and 2-9 wt%; Fig. V-12b,f,j). Fe-redox maps of the 393-sample are characterized by higher iron oxidation state in serpentine compared to the protolith (respectively 0.4-0.9 and 0.1-0.6; Fig. V-12c,g,k).

Table V-1: Fit parameters of Fe-K pre-edge peaks, and corresponding  $Fe^{3+}/Fe_{total}$  for the protolith, the 13.7PM area 1 and the 13.7PM area 2.

Protolith				13.7PM area 1				13.7PM area 2			
Point	Centroid energy (eV)	Centroid intensity	Fe(III)/FeTotal	Point	Centroid energy (eV)	Centroid intensity	Fe(III)/FeTotal	Point	Centroid energy (eV)	Centroid intensity	Fe(III)/FeTotal
1	7113.26	0.100	0.10	1	7113.87	0.154	0.45	1	7113.98	0.139	0.53
2	7113.41	0.108	0.18	2	7114.07	0.155	0.60	2	7114.32	0.159	0.82
3	7113.75	0.103	0.37	3	7113.78	0.161	0.39	3	7114.20	0.144	0.71
4	7113.36	0.104	0.15					4	7114.12	0.131	0.64
5	7113.63	0.123	0.30					5	7114.03	0.144	0.56
								6	7114.16	0.149	0.67
								7	7113.97	0.154	0.52
								8	7114.15	0.156	0.66

### Protolith

Primary mineral of olivine (orange in Fig. V-12b) is characterized by the highest iron content (10-12 wt%; Fig. 6b). The fine-grained matrix and serpentine veins (blue to yellow in Fig. V-12b) display lower values of FeO compared to the homogeneous olivine (2-9 wt%). In the thickest serpentine veins, a core-to-rim variation of FeO content is observed with, the lowest values in the cores (2-6 wt%; dark to light blue in Fig. V-12b) and highest values in the rims (6-9 wt%; light blue to yellow in Fig. V-12b).

The protolith is mainly characterized by low values of  $Fe^{3+}/Fe_{Total}$  (0.1-0.4; dark to light blue in Fig. V-12c). Conversely to FeO content in serpentine veins, the highest values of  $Fe^{3+}/Fe_{Total}$  are located in the core of the serpentine veins (0.5-0.7; green to orange in Fig. V-12c) while, the lowest values are located at the rims of the serpentine veins (0.1-0.4; dark to light blue in Fig. V-12c). Figure V-12d displays the Fe-redox map with isocontours. It highlights the core-to-rim  $Fe^{3+}/Fe_{Total}$  variations in the serpentine veins and shows the low lateral infiltration of serpentine along the veins.

### 393-sample area 1

According to their Fe content we find respectively, the dissolution front (left part of Fig. V-12f) with the lowest Fe content (4-7 wt%; light blue to green in Fig. V-12f), the serpentine veins with a core-to-rim Fe variation (7 wt% in the core and 9 wt% in the rims; green to yellow in Fig. V-12f), and the olivine with the highest Fe content (10-12 wt%; orange to red in Fig. V-12f). The highest values, located at the rim of the olivine (red in Fig. V-12f), are attributed to an edge effect.

The area 1 of the 393-sample is characterized by higher values of  $Fe^{3+}/Fe_{Total}$  than the protolith (respectively 0.2-0.9 and 0.1-0.4; Fig. V-12c, V-12g). As previously observed, values of  $Fe^{3+}/Fe_{Total}$  are inversely correlated to Fe content of minerals, with the more reduced values located in the Fe-rich olivine (dark blue in Fig. V-12g) and the more oxidized values located in the Fe-poor dissolution front (yellow to red in Fig. V-12g). Figure 6h displays the Fe-redox map with isocontours. It highlights a core-to-rim  $Fe^{3+}/Fe_{Total}$  variations in the serpentine veins, with the highest values located in the core of the veins (0.3-0.4; blue to green in Fig. V-12h)

and the lowest values located at the rim of the veins (0.2; blue in Fig. V-12h). Serpentine shows a strong lateral infiltration in the olivine. This serpentine is characterized by low values of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  (0.2; Fig. V-12h).

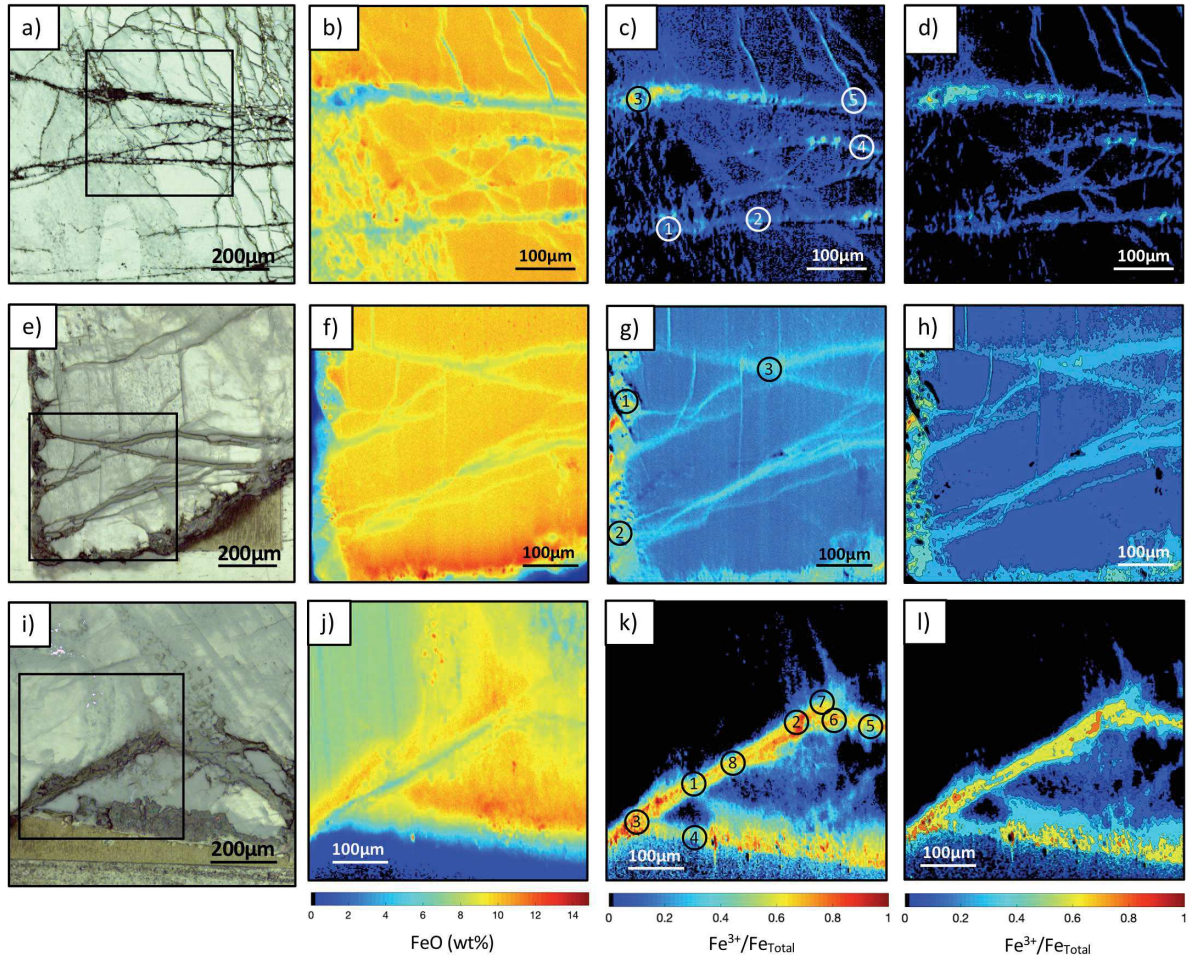


Figure V-12: Protolith a)  $\mu$ -photography with the area selected in the red frame, b) FeO content (wt%) map, c) Fe-redox map with locations of the 5  $\mu$ -XANES analysis, and d) Fe-redox map with isocontours. First area of the 393-sample e)  $\mu$ -photography with the area selected in the red frame, f) FeO content (wt%) map, c) Fe-redox map with locations of 6 the  $\mu$ -XANES analysis, and g) Fe-redox map with isocontours. Second area of the 393-sample h)  $\mu$ -photography with the area selected in the red frame, i) FeO content (wt%) map, j) Fe-redox map with locations of 8 the  $\mu$ -XANES analysis, and l) Fe-redox map with isocontours.

### 393-sample area 2

According to their Fe content we find respectively, the dissolution front (lower part of Fig. V-12f) with the lowest Fe content (2-5 wt%; blue), the pyroxene (5-7 wt%; blue to green), the serpentine vein with a core-to-rim Fe variation (5 wt% in the core and 9 wt% in the rims; blue to yellow), and the fine-grained matrix (with magmatic magnetite) with the highest Fe content (10-14 wt%; orange to red).



The area 2 of the 393-sample is characterized by a high range of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  (0-1; Fig. V-12k), with the lowest values located in primary minerals (in black in Fig. V-12k) and the highest values located in the serpentine vein and the dissolution front (dark blue to red in Fig. V-12k). The serpentine vein shows a core-to-rim  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  variation, with the lowest values located in the rims (0.1-0.5; dark blue to green in Fig. V-12g) and the highest values located in the core (0.6-1; yellow to red in Fig. V-12k). Figure V-12l displays the Fe-redox map with isocontours. It highlights the core-to-rim  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  variations in the serpentine veins, and shows a strong lateral infiltration of serpentine. This serpentine is characterized by low values of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  (0.1-0.2; Fig. V-12l).

## V.2.4. DISCUSSION

### V.2.4.a. The dissolution front

The surface of the sample is characterized by a dissolution front which can be several tens of microns (Fig. V-8f, 8i) and results from the interaction of an aqueous fluid with a mineral surface. This front first appears after 204 days of reaction with the development of vugs on the surface of the sample (Fig. V-7a). After 393 days of reaction, this dissolution front is characterized by the precipitation of numerous minerals: hematite, iddingsite, serpentine but also a silica layer (Fig. V-10 and V-11). The formation of a silica layer is characteristic of an incongruent dissolution of minerals, involving that the release of minerals ions occurs at different rate (Ruiz-Agudo et al., 2014). Pokrovsky and Schott (2000), during olivine dissolution experiments under conditions  $1 < \text{pH} < 12$  and  $25^\circ \text{C}$ , demonstrate the release of magnesium or silica ions in the solution depends on the pH. In particular they show that at  $\text{pH} < 9$ , the surface of olivine exchanges  $2\text{H}^+$  from the solution with a magnesium ion. Thus, a layer of silica is preferably formed at the surface while the magnesium is released into the fluid. The silica-rich layer is equally observed at the surface of pyroxene, and lets us consider a dissolution process equivalent to olivine.

We observe the precipitation of iddingsite (Fig. V-10a), whose chemical formula is approximated to  $\text{MgO}^*\text{Fe}_2\text{O}_3^*3(\text{SiO}_2)^*4(\text{H}_2\text{O})$  and corresponds to a mixture of various hydrous silicates of iron and magnesium. The precipitation of iddingsite is therefore related to the presence of magnesium and iron in the fluid. The hematite  $\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$ , also precipitates at the level of the dissolution front (Fig. V-10b), probably related to the local saturation of the fluid with iron. Hematite only contains ferric iron and is stable under higher  $f\text{O}_2$  than magnetite. For this reason, we use hematite precipitation as an indicator of high  $f\text{O}_2$ . Moreover, the iron of newly formed serpentine located at the surface of the sample is highly oxidized, which confirms high  $f\text{O}_2$  conditions.

#### V.2.4.b. *The serpentine veins*

The newly formed serpentine is mainly located at the periphery of old veins (protolith origin; Fig. V-9d). This use of old fluid pathways leads to an increase in the thickness of the veins. This increase of the thickness of the veins is due to lateral expansion of the serpentine, from the vein to the primary minerals (Fig. V-9d and Fig. V-12h, 12l). It suggests that fluid migrate laterally from the vein to the matrix, as observed by Malvoisin et al. (2020). The creation of space, necessary for the precipitation of the new serpentine, can have two origins. It can be the result of the reaction, or be mechanically induced during the preparation of the samples. However, the presence of empty space is not highlighted by the microtomographic observation of the sample before reaction. For this reason, we assume that the porosity arises from the reaction.

The serpentine resulting from the reaction has a higher iron content than that of the protolith (respectively 6-9 wt% and 2-9 wt%; Fig. V-12b, 12f, and 12j). It should be noted that 393-sample consists only of iron-rich serpentine. The serpentine of the protolith is therefore completely replaced by the new serpentine. The grains of magnetite located in the veins of the serpentine of the protolith (Fig. V-8c) are not observed after 393 days of reaction. This observation, added to the high  $fO_2$  conditions, suggest that the unstable magnetite is reused in the new serpentine, leading to an increase of its iron content. The iron in the new serpentine is also more oxidized ( $Fe^{3+}/Fe_{Total} = 0.1-0.4$  for the protolith and  $0.2-0.8$  for the 393-sample), with a variation from the surface of the sample (dissolution front) to the periphery of the veins ( $0.4-0.8$  and  $0.2-0.7$  respectively). Moreover, the iron contained in the serpentine of area 2 (the widest vein) is more oxidized than that of area 1 ( $0.4-0.7$  and  $0.2-0.4$  respectively). The most oxidized areas correspond to the areas most exposed to the fluid (at the level of the dissolution front and in the widest veins). Thus, iron oxidation rates can be related to the opening of the system.

#### V.2.4.c. *Evidences of $fH_2$ gradients with iron valence*

Serpentinization of abyssal peridotites is known to produce extremely reducing conditions as a result of dihydrogen  $H_2$  (aq) release (e.g., Evans et al., 2013; Frost, 1985). Associated to these reducing conditions, magnetite is commonly observed as a secondary mineral of serpentinization. However, one of the main results of our study is the formation of hematite and the destabilization of magnetite. This indicates that the serpentinization experiment took place under high  $fO_2$  conditions, above the HM buffer (Hematite-Magnetite). These high  $fO_2$  conditions result from the opening of the batch to recover the sample leading to the degassing of hydrogen (solubility of hydrogen increases when temperature increases but decreases when pressure increases). The hydrogen formed is therefore extracted from the system when the batch is opened. As a result, the  $fO_2$  of the fluid remains very high. These results agree with the model proposed by Seyfried et al. (2007) in which the renewal of the fluid (and therefore the decrease in  $H_2$  in it) leads to the formation of new species carrying iron and in particular hematite when the concentration of  $H_2$  (aq) in the fluid is the lowest. High  $fO_2$  conditions also results from the high w/r ratio as evidenced by Klein et al. (2013). Indeed, the



amount of dissolved  $H_2$  (aq) decreases exponentially with the increase of w/r ratios (independently of the temperature of serpentinization). In oceanic serpentinites, oxygen fugacity also tends to increase with increasing fracturing and therefore w/r ratios (Alt and Shanks, 1998; Delacour et al., 2008; Frost, 1985; Schwarzenbach et al., 2013).

The comparison of the iron oxidation state between the surface and the inner parts of the 393-sample shows the establishment of two distinct systems. In fact, the surface of the sample (equivalent to an open system) exhibits a high degree of iron oxidation, in connection with the high  $fO_2$  conditions controlled by the external fluid. Conversely, fluid access to the inner parts of the rock via small veins (equivalent to a closed system with a lower w/r ratio), limits the renewal of the fluid and allows an accumulation of  $H_2$ . This accumulation of hydrogen in the fluid induces a higher  $fH_2$  than at the surface of the sample and limits the oxidation of iron. Our results therefore highlight the presence of a gradient of  $fH_2$ , with lower values at the surface of the sample and higher values in the inner parts of the sample. These results testify to the importance of the control of hydrogen on the reaction redox.

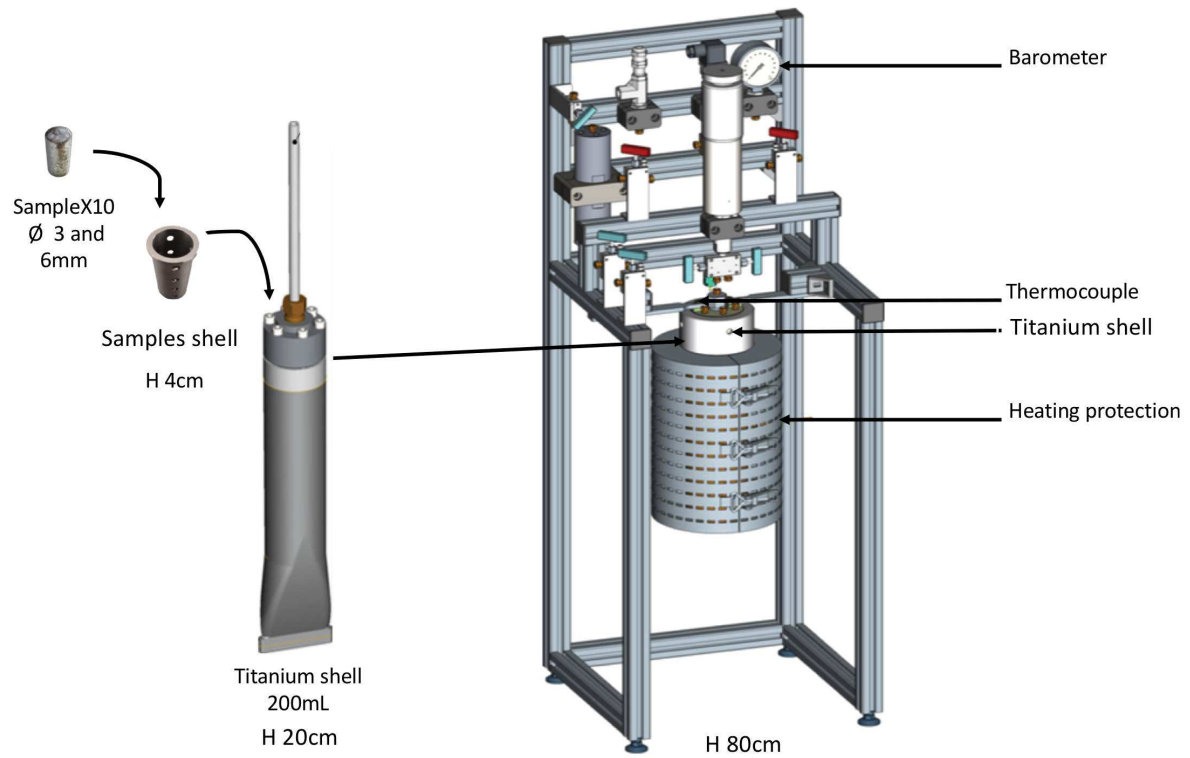
It is important to note that hematite is not associated to serpentinized rocks in natural systems. Our results therefore do not apply directly to natural systems. However, they highlight a contrasting behavior of hydrogen depending on the opening of the system and a control of the hydrogen fugacity on the redox of the reaction. The case of an open system can be compared to the natural systems with high w/r ratios, for example in the case of the renewal of a fluid by the action of a fault. Conversely, the closed system can be compared to natural systems associated with low w/r ratios and the accumulation of  $H_2$  in the fluid. Such case has already been observed in mantle peridotite from Wadi Fins in eastern Oman which display three alteration zones with oxide and sulfide mineralogy recording gradients in  $fO_2$  of more than 20 orders of magnitude over 15–20 cm associated to contrasted w/r ratios (de Obeso and Kelemen, 2020). Redox gradients are also observed in natural systems during the progression of the serpentinization reaction. Indeed, during the first stages of serpentinization, the reaction is associated to highly reducing conditions, with the formation of  $H_2$  maintaining low  $fO_2$  and allowing the precipitation of native metals and Fe-Ni. Then, redox change to more oxidizing conditions during late stages of serpentinization allowing the precipitation of magnetite. Finally, redox conditions become particularly oxidizing when silicates are completely consumed (Alt and Shanks, 1998; Delacour et al., 2008; Frost, 1985; Schwarzenbach et al., 2013).

### V.2.5. Conclusions

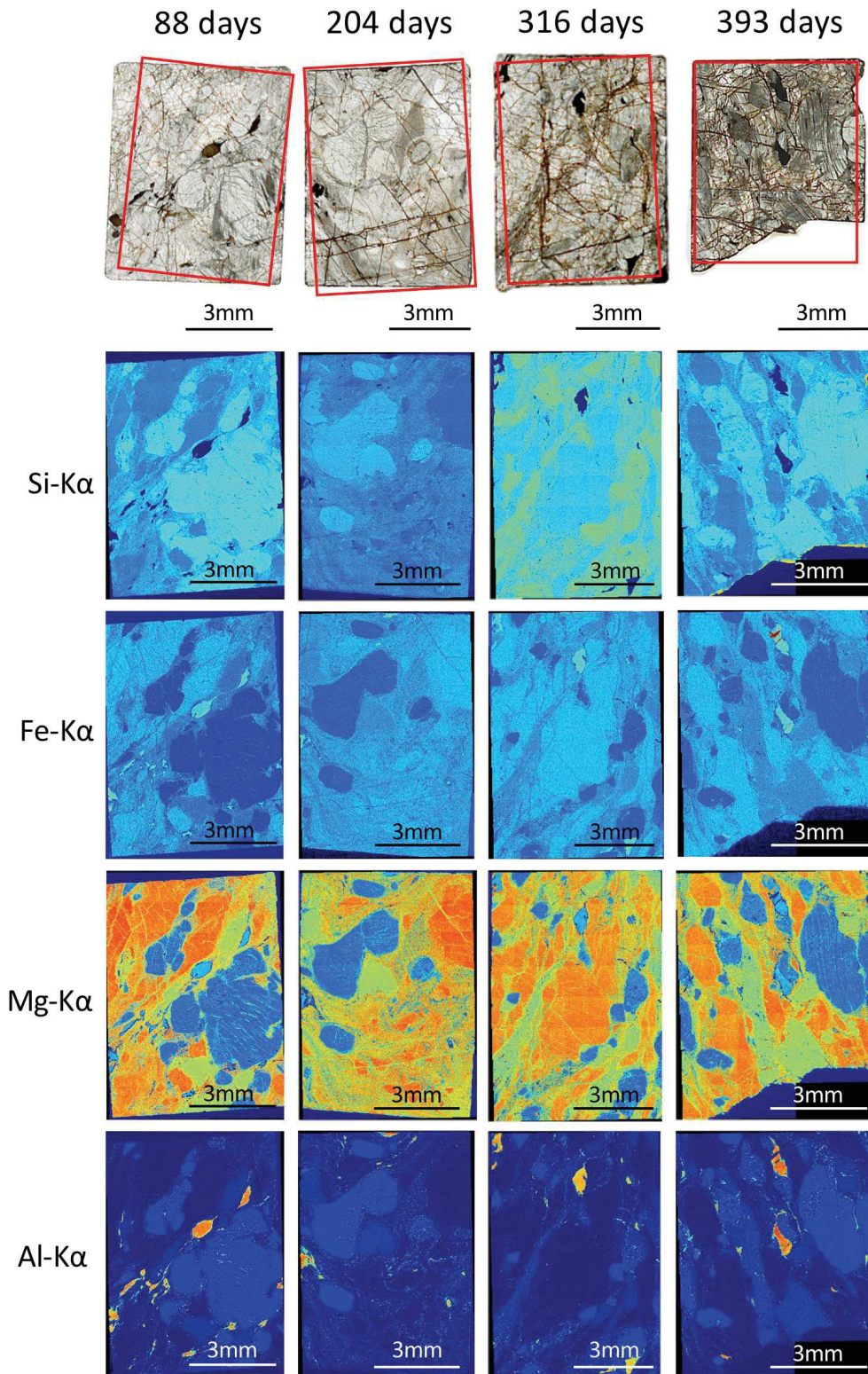
We reacted for a maximum of 393 days a poorly serpentinized and uncrushed peridotite at 270°C, 30 MPa with a high w/r ratio (>70). Products of the reaction, at the surface and the inner parts of the sample, were characterized by mineralogical and spectroscopic studies (Fe K-edge XANES) to highlight  $fO_2$  conditions (and consequently  $fH_2$  conditions).

In our experiment, the high w/r ratio, coupled to a regular extraction of the  $H_2$  produced during the reaction, lead to high  $fO_2$  conditions. These high  $fO_2$  conditions result in the precipitation of hematite during the reaction. The newly formed serpentine presents two features: i) it is iron-rich, in connection with the destabilization of the magnetite of the protolith serpentine, and ii) it presents a variation in its iron oxidation state, with high values at the surface and low values in the inner parts. This variation of the iron oxidation state reflects the control of hydrogen fugacity on the reaction with, in the case of an open system (with loss of  $H_2$ ) high oxidation values and in the case of a closed system (with accumulation of  $H_2$ ) lower oxidation values. Hydrogen is therefore not only a product of the redox reaction but also a parameter which controls the reaction.

Supplementary Figure V-1 : Details of the autoclave batch reactor with from left to right: the core samples placed successively in the sample shell and the titanium shell. The titanium shell is then inserted in the second shell and connected to the thermocouple.

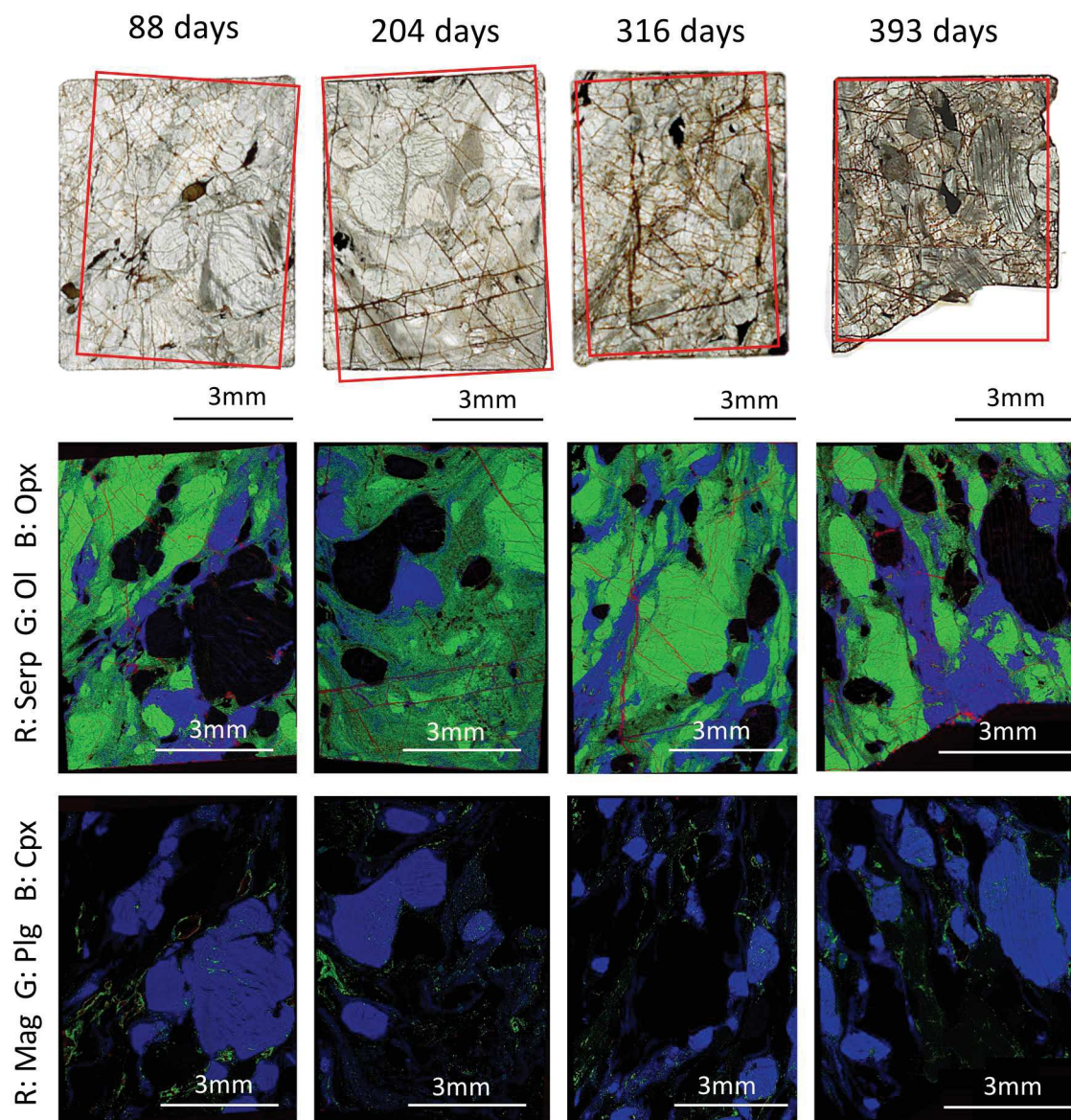


Supplementary Figure V-1: EBSD chemicals maps (Si, Fe, Mg, Al) of the 88, 204, 316 and 393 days reacted protomylonites.



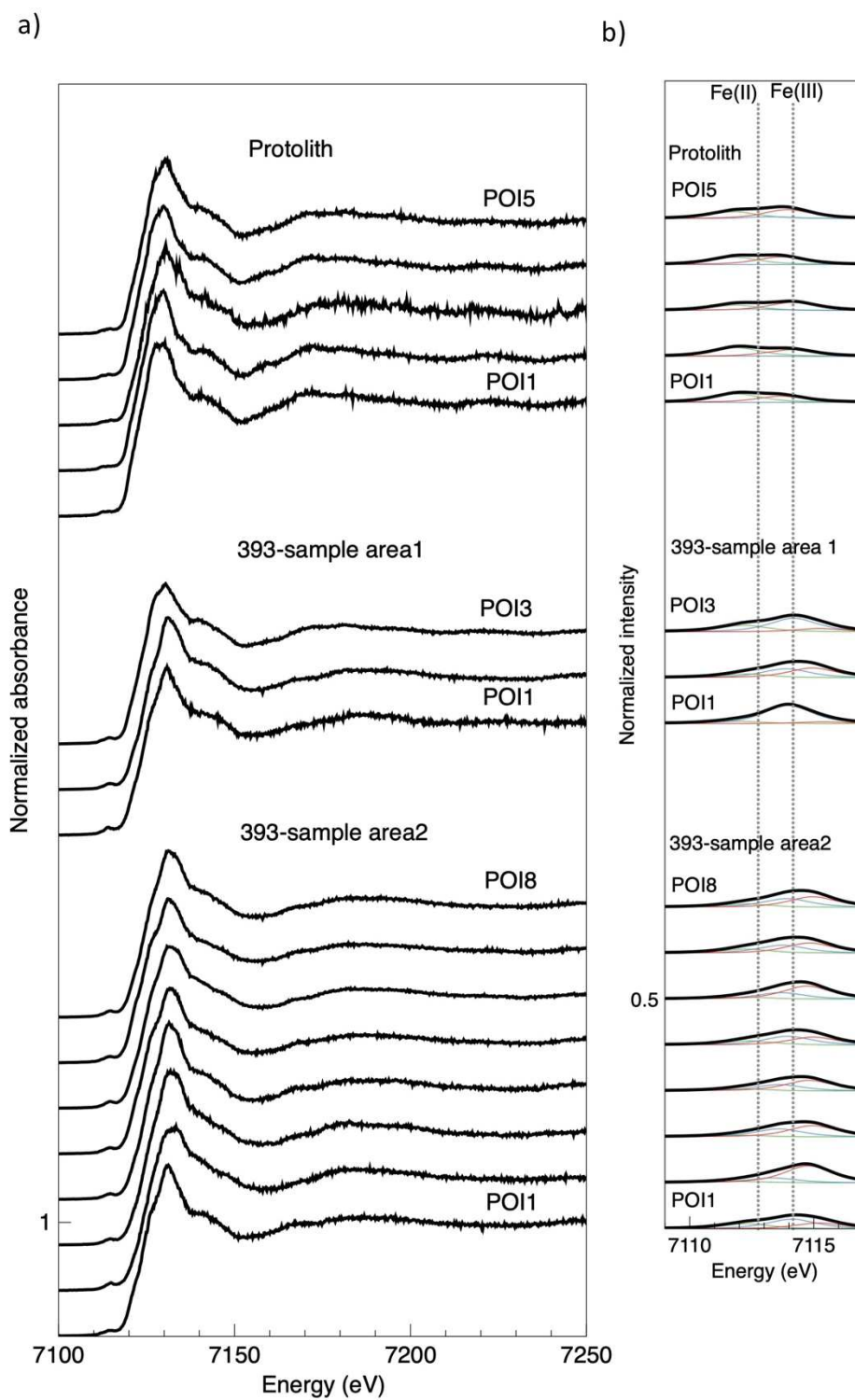


Supplementary Figure V-2: Phase maps in RGB (Red-Green-Blue) colors of the 88, 204, 316 and 393 days reacted protomylonites. The second line displays phase maps with serpentine (in red), olivine (in green) and orthopyroxene (in blue). The third line displays phase maps with magnetite (in red), plagioclase (in green) and clinopyroxene (in blue).

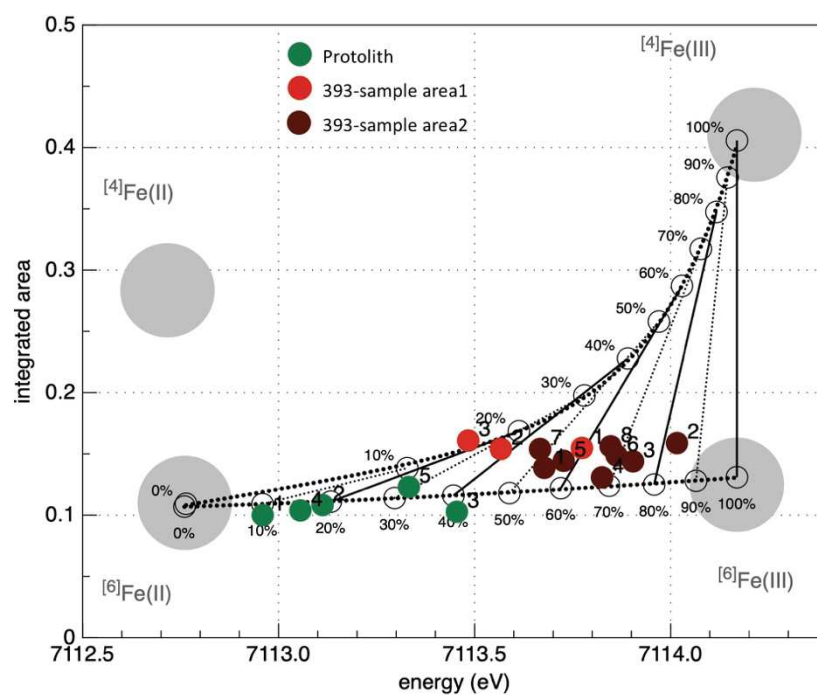




Supplementary Figure V-3: a) Normalized in-situ Fe *K*-edge XANES spectra of the protolith, the area 1 of the 393-sample and the area 2 of the 393-sample with b) associated normalized in-situ Fe-K pre-edge bulk spectra.



Supplementary Figure V-4: Variogram indicating the area and centroid energy of pre-edges of the in-situ analysis for the protolith, the area 1 of the 393-sample and the area 2 of the 393-sample. Larger grey circles correspond to end-members of four pure phases incorporating iron with different oxidation states and coordination numbers (olivine  $[\text{VI}]\text{Fe}^{2+}$ , staurolite  $[\text{IV}]\text{Fe}^{2+}$ , andradite  $[\text{VI}]\text{Fe}^{3+}$ , sanidine  $[\text{IV}]\text{Fe}^{3+}$ ).



- Alt, J.C., Shanks, W.C., 1998. Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: Serpentinization processes and microbial sulfate reduction. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 103, 9917-9929.
- Andreani, M., Mével, C., Boullier, A.M., Escartín, J., 2007. Dynamic control on serpentine crystallization in veins: Constraints on hydration processes in oceanic peridotites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8, n/a-n/a.
- Andreani, M., Muñoz, M., Marcaillou, C., Delacour, A., 2013.  $\mu$ XANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization. *Lithos* 178, 70-83.
- Boschi, C., Früh-Green, G.L., Delacour, A., Karson, J.A., Kelley, D.S., 2006. Mass transfer and fluid flow during detachment faulting and development of an oceanic core complex, Atlantis Massif (MAR 30°N). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7, n/a-n/a.
- Boudier, F., Nicolas, A., Mainprice, D., 2005. Does Anisotropy of Thermal Contraction Control Hydrothermal Circulation at the Moho Level below Fast Spreading Oceanic Ridges? *International Geology Review* 47, 101-112.
- de Obeso, J.C., Kelemen, P.B., 2020. Major element mobility during serpentinization, oxidation and weathering of mantle peridotite at low temperatures. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 378, 20180433.
- Delacour, A., Früh-Green, G.L., Frank, M., Gutjahr, M., Kelley, D.S., 2008. Sr- and Nd-isotope geochemistry of the Atlantis Massif (30°N, MAR): Implications for fluid fluxes and lithospheric heterogeneity. *Chemical Geology* 254, 19-35.
- Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., Hattori, K., 2013. Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos* 178, 96-127.
- Escario, S., Godard, M., Gouze, P., Leprovost, R., 2018. Experimental study of the effects of solute transport on reaction paths during incipient serpentinization. *Lithos* 323, 191-207.
- Evans, B.W., Hattori, K., Baronnet, A., 2013. Serpentine: What, Why, Where? *Elements* 9, 99-106.
- Frost, B.R., 1985. On the Stability of Sulfides, Oxides, and Native Metals in Serpentine. *Journal of Petrology* 26, 31-63.
- Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., 2013. Incipient hydration of mantle lithosphere at ridges: A reactive-percolation experiment. *Earth and Planetary Science Letters* 371-372, 92-102.
- Iyer, K., Jamtveit, B., Mathiesen, J., Malthesorensen, A., Feder, J., 2008. Reaction-assisted hierarchical fracturing during serpentinization. *Earth and Planetary Science Letters* 267, 503-516.
- Kelemen, P.B., Hirth, G., 2012. Reaction-driven cracking during retrograde metamorphism: Olivine hydration and carbonation. *Earth and Planetary Science Letters* 345, 81-89.
- Klein, F., Bach, W., McCollom, T.M., 2013. Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Lithos* 178, 55-69.
- Malvoisin, B., 2015. Mass transfer in the oceanic lithosphere: Serpentinization is not isochemical. *Earth and Planetary Science Letters* 430, 75-85.
- Malvoisin, B., Brantut, N., Kaczmarek, M.-A., 2017. Control of serpentinisation rate by reaction-induced cracking. *Earth and Planetary Science Letters* 476, 143-152.
- Malvoisin, B., Zhang, C., Müntener, O., Baumgartner, L.P., Kelemen, P.B., 2020. Measurement of Volume Change and Mass Transfer During Serpentinization: Insights From the Oman Drilling Project. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 125.
- Marcaillou, C., Muñoz, M., Vidal, O., Parra, T., Harfouche, M., 2011. Mineralogical evidence for H<sub>2</sub> degassing during serpentinization at 300°C/300bar. *Earth and Planetary Science Letters* 303, 281-290.
- Mével, C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 825-852.

- Muñoz, M., De Andrade, V., Vidal, O., Lewin, E., Pascarelli, S., Susini, J., 2006. Redox and speciation micromapping using dispersive X-ray absorption spectroscopy: Application to iron in chlorite mineral of a metamorphic rock thin section. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7.
- Muñoz, M., Pascarelli, S., Aquilanti, G., Narygina, O., Kurnosov, A., Dubrovinsky, L., 2008. Hyperspectral  $\mu$ -XANES mapping in the diamond-anvil cell: analytical procedure applied to the decomposition of (Mg,Fe)-ringwoodite at the upper/lower mantle boundary. *High Pressure Research* 28, 665-673.
- Muñoz, M., Ulrich, M., Cathelineau, M., Mathon, O., 2019. Weathering processes and crystal chemistry of Ni-bearing minerals in saprock horizons of New Caledonia ophiolite. *Journal of Geochemical Exploration* 198, 82-99.
- Neal, C., Stanger, G., 1985. Past and present serpentinisation of ultramafic rocks; an example from the Semail Ophiolite Nappe of Northern Oman. *The Chemistry of Weathering*, 249-275.
- O'Hanley, D.S., 1996. *Serpentinites. Records of Tectonic and Petrological History* Oxford University Press on Demand.
- Plümpner, O., Røyne, A., Magrasó, A., Jamtveit, B., 2012. The interface-scale mechanism of reaction-induced fracturing during serpentinization. *Geology* 40, 1103-1106.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2000. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3313-3325.
- Rouméjon, S., Cannat, M., 2014. Serpentinization of mantle-derived peridotites at mid-ocean ridges: Mesh texture development in the context of tectonic exhumation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 15, 2354-2379.
- Roumejon, S., Cannat, M., Agrinier, P., Godard, M., Andreani, M., 2015. Serpentinization and Fluid Pathways in Tectonically Exhumed Peridotites from the Southwest Indian Ridge (62-65 E). *Journal of Petrology* 56, 703-734.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Putnis, A., 2014. Coupled dissolution and precipitation at mineral–fluid interfaces. *Chemical Geology* 383, 132-146.
- Schwarzenbach, E.M., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Alt, J.C., Plas, A., 2013. Serpentinization and carbon sequestration: A study of two ancient peridotite-hosted hydrothermal systems. *Chemical Geology* 351, 115-133.
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q., 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3872-3886.
- Tutolo, B.M., Mildner, D.F.R., Gagnon, C.V.L., Saar, M.O., Seyfried, W.E., 2016. Nanoscale constraints on porosity generation and fluid flow during serpentinization. *Geology* 44, 103-106.
- Ulrich, M., Muñoz, M., Guillot, S., Cathelineau, M., Picard, C., Quesnel, B., Boulvais, P., Couteau, C., 2014. Dissolution–precipitation processes governing the carbonation and silicification of the serpentinite sole of the New Caledonia ophiolite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 167.
- Wilke, M., Farges, F., Petit, P.-E., Brown, G.E., Martin, F., 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An FeK-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist* 86, 714-730.

## **Chapitre VI : Conclusions et perspectives**



## VI.1. Synthèse des principaux résultats analytiques

L'exhumation du manteau dans la partie distale des marges passives non-volcaniques constitue un processus important du développement de la marge. Cependant, depuis les premières évidences indirectes (données de sismique réflexion et réfraction) de la présence de manteau exhumé et serpentinisé, le long de la transition océan-continent des marges passives jusqu'aux preuves directes obtenues grâce aux forages, notamment le long des marges conjuguées Ibérie-Terre Neuve (Legs 103, 149, 173 et 210), la caractérisation des processus conduisant à l'exhumation mantellique restent mal contraints (Lagabrielle et al., 2019). Une meilleure compréhension de ces processus passe par la caractérisation des interactions fluides-roches et notamment la serpentinitisation qui affecte les roches mantelliques et leur rhéologie. Notre compréhension des processus de serpentinitisation en contexte de marges passives non-volcaniques repose principalement sur l'étude des Legs ODP (103, 149, 173) qui échantillonnent la transition océan-continent de la plaine abyssale de la marge passive Ibérique et met en évidence une altération hydrothermale à basses températures (<200°C; Agrinier and Cornen, 1996; Alt and Shanks, 1998). L'étude de marges passives fossiles aujourd'hui inversées et intégrées dans des orogènes, par exemple dans les Alpes orientales suisses et les Pyrénées occidentales, permet également d'enrichir la base de données sur la serpentinitisation en contexte de marges passives non-volcaniques. La paléo-marge Ibérique désormais exposée dans la zone nord-pyrénéenne, est de plus en plus étudiée. Cependant, les études pétrologiques, minéralogiques, et/ou géochimiques sur les roches serpentinisées des Pyrénées sont encore limitées.

La réaction de serpentinitisation dépend de nombreux paramètres, notamment la composition du protolithe. Nos résultats démontrent que les roches du manteau sous-continentale Pyrénéen sont comparables à celles issues des forages de l'OCT Ibérie-Terre Neuve. En effet, il s'agit majoritairement de lherzolites à spinelles, dont les clinopyroxènes montrent que ces roches s'équilibrent à températures relativement basses (<950 °C), typiques de conditions lithosphériques. Nos analyses en éléments majeurs, mineurs et traces suggèrent que les lherzolites de l'ouest des Pyrénées sont le résultat d'un processus de refertilisation magmatique, équivalent à celui caractérisé dans l'est des Pyrénées, au massif de Lherz par Le Roux et al. (2007). Par ailleurs, plusieurs autres localités présentent des évidences de refertilisation avec par exemple, l'unité inférieure de Platta (e.g., Muntener et al., 2009), la marge ibérique (e.g., Hébert et al., 2001); l'OCT australo-antarctique (e.g., McCarthy et al., 2020). Dans ces cas, les lherzolites à spinelles sont partiellement remplacées par des lherzolites à plagioclases. Dans notre cas, l'absence de plagioclase dans les massifs de Montaut et d'Urdach et la formation subsolidus de ce minéral à Turon, suggèrent que les péridotites étudiées ont été affectées par la refertilisation à des pressions plus élevées.

Par la suite, la serpentinitisation est caractérisée grâce à une étude multi-échelle et multi-technique des roches serpentinisées et des sédiments encaissants de trois massifs du Nord-Ouest des Pyrénées. Cette étude apporte de nouvelles conclusions concernant les mécanismes de serpentinitisation et permet en particulier de caractériser :

- **Les conditions de températures de serpentinisation dans la zone Nord-Pyrénéenne**

Cette étude montre que les trois massifs sont caractérisés par des degrés de serpentinisation variables avec des teneurs en serpentine comprises entre 0 et 100 pds%. La détermination des températures de serpentinisation est principalement basée sur l'étude minéralogique et notamment la mise en évidence d'une phase, la magnétite. Le massif de Montaut et les ophicalcites du massif d'Urdach présentent un contenu important en magnétite pouvant atteindre 4 pds%. La présence de magnétite témoigne d'une serpentinisation à des températures  $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Klein et al., 2013). Il est important de noter que les ophicalcites d'Urdach enregistrent également une serpentinisation tardive (après exhumation sur le fond marin), à des températures  $< 200^{\circ}\text{C}$  qui se traduit par l'absence de magnétite.

A contrario, le massif du Turon et les serpentinites du massif d'Urdach ne contiennent pas ou très peu de magnétite. L'absence de magnétite au niveau du massif du Turon peut être issue : i) de conditions de serpentinisation  $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , et/ou ii) d'un faible degré de serpentinisation. De telles conclusions ne peuvent être avancées pour les serpentinites d'Urdach appauvries en magnétite. En effet, ces dernières n'étant pas tectoniquement dissociées des ophicalcites, il est compliqué d'envisager des températures de serpentinisation différentes entre les ophicalcites exhumées qui contiennent de la magnétite ( $> 200^{\circ}\text{C}$ ) et les serpentinites non exhumées qui ne contiennent pas de magnétite.

- **L'origine des fluides mis en jeu dans les réactions de serpentinisation et leurs interactions avec les différentes lithologies sus-jacentes (sédiments, croûte et manteau continental).**

Les trois massifs présentent des environnements géologiques contrastés. Les péridotites d'Urdach présentent des évidences d'exhumation (brèches d'Urdach avec clastes de péridotites) sur le fond marin des bassins Albien, tandis que les massifs du Turon et de Montaut sont restés en dessous d'une unité de croûte continentale et de couverture pré-rift (Lagabrielle et al., 2010). Les possibles interactions de la croûte et des sédiments sus-jacents avec le manteau ont été déterminées grâce à l'analyse et la comparaison des compositions chimiques des unités encaissantes avec les péridotites. Les péridotites de Turon et de Montaut présentent des compositions d'éléments mobiles fluides (FME) similaires à celles des unités encaissantes suggérant que les fluides qui atteignent le manteau dérivent d'une eau de mer qui interagit avec les sédiments et la croûte sus-jacente.

Les ophicalcites et serpentinites d'Urdach présentent également des compositions d'éléments mobiles fluides (FME) similaires à celles des unités encaissantes. En revanche, le lithium est sélectivement enrichi dans les serpentinites, suggérant une composante siliclastique plus importante dans la source de fluide. Nous proposons que le développement des deux domaines reflète principalement un mélange hétérogène de fluides de ces différentes sources. Il est également important de noter que la seconde phase de serpentinisation enregistrée dans les ophicalcites d'Urdach se développe de façon contemporaine ou après la carbonatation. Cette

observation suggère que le second épisode de serpentinisation a lieu après l'exhumation du manteau.

Ainsi, nos résultats montrent le contrôle de la position du manteau le long de l'OCT sur les interactions fluides/roches. Ces interactions variables influent notamment sur la composition minéralogique des roches altérées, avec par exemple la formation ou non de magnétite.

- **La quantification de la production d'H<sub>2</sub> produit par kg de roche au niveau de la transition continent-océan de la paléo-marge Ibérique.**

L'étude couplée de la distribution du fer et de son état d'oxydation est un excellent marqueur des conditions d'interaction fluides-roches et de la production en hydrogène. Notre étude de la production en hydrogène au niveau de l'OCT de la paléo-marge est donc réalisée à partir de l'étude du comportement du fer. Cette étude montre que le contraste du contenu en magnétite, conduit à une variabilité de la teneur en fer des minéraux de serpentine. En effet, le contenu en magnétite est inversement proportionnel à la teneur en fer des serpentines. Les conditions variables de serpentinisation conduisent donc à une variabilité de la redistribution du fer dans les espèces secondaires.

Nos résultats montrent également que, relativement à la teneur en fer ferrique, la contribution de la serpentine dans la production d'hydrogène est plus importante que la magnétite. Ainsi, en l'absence de magnétite, la production d'hydrogène est exclusivement assurée par la formation de Fe<sup>3+</sup>-serpentine. De plus, même en présence de magnétite, nous observons une forte contribution de la Fe<sup>3+</sup>-serpentine (40 à 48%) dans la production d'H<sub>2</sub>, en lien avec sa forte teneur dans les roches.

Nos résultats démontrent que la production d'H<sub>2</sub> des massifs situés dans l'OCT, à degré de serpentinisation équivalent, est semblable à celle calculée dans les systèmes océaniques. Cependant, ces estimations doivent être mises en perspectives dans leur contexte naturel. En considérant une épaisseur de croûte océanique de 6 km, un volume de roche ultrabasique qui représente environ 9% du volume total de la croûte océanique, une longueur de 10000km, et une vitesse d'expansion de 2 cm.an<sup>-1</sup>, Marcaillou (2011) estime à 2.2\*10<sup>8</sup> m<sup>3</sup> le volume de roche serpentinisé en une année le long de la dorsale Atlantique. En comparaison, en considérant une longueur de 3000km pour la marge passive Ibérie-/Terre Neuve, une largeur de 50km pour le manteau exhumé et une épaisseur de 7km (limite de serpentinisation) nous estimons un volume de roche serpentinisé, depuis l'initiation de l'exhumation à 1.1\*10<sup>15</sup> m<sup>3</sup>, équivalent à (en considérant l'événement principal de rifting daté de la fin du Jurassique), un volume de roches serpentinisées de l'ordre de 6.7\*10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> par an. Autrement dit, il faudrait 5 Ma à la dorsale Atlantique pour produire autant de roches serpentinisées que la marge passive en 165 Ma. Ces estimations, témoignent de l'importance de la considération des marges passives dans le cycle global de l'H<sub>2</sub>.

## VI.2. Recontextualisation et perspectives analytiques

Dans le contexte d'une marge passive fossile inversée dans un orogène, la question de la temporalité de la serpentinitisation est importante. En effet, la serpentinitisation est souvent associée à l'exhumation du manteau via les failles de détachement. Cependant des évidences de serpentinitisation avant la rupture continentale, par convection thermique, existent (e.g., Manatschal et al., 2006; Manatschal et al., 2000). Notre étude n'a pas permis de caractériser les modes d'interaction (via un conduit ou par convection thermique) et la serpentinitisation est associée à l'extension extrême de la croûte et l'exhumation mantellique.

D'après la connaissance des événements d'exhumation du manteau et des conditions de stabilité des serpentines, Clerc et al. (2013), estiment que les conditions optimales de serpentinitisation sont atteintes entre 108 et 100 Ma (Albien) pour l'ouest des Pyrénées (Fig. VII-1a). D'après les observations de terrain et les mesures de température Raman réalisées sur les sédiments encaissants, Corre (2015) montre qu'à la suite de l'exhumation du manteau au niveau du massif d'Urdach, l'extension cesse et migre vers le continent. Le manteau est alors en contact direct avec les sédiments pré-rifts (Fig. VII-1b). Les flyschs albo-cénomaniens qui s'épaississent jouent alors le rôle d'une couverture thermique permettant la remontée des isothermes dans le fond des bassins (Fig. VII-1b, 1c). La prise en compte de ces données nous permet de dire que :

- La serpentinitisation observée au niveau du massif d'Urdach se produit majoritairement sous l'isotherme de 300°C en dessous de 6km de profondeur.
- La présence de croûte inférieure sur les bords du massif d'Urdach expliquent la composante siliclastique des serpentinites et l'absence de magnétite.
- Le massif du Turon se situe sous l'isotherme 450°C jusqu'à la fin du Santonien (>7km de profondeur), ce qui limite sa serpentinitisation.
- Ainsi, l'absence de magnétite au massif du Turon serait principalement issue d'un faible de degré de serpentinitisation et non de conditions de serpentinitisation <200°C.
-

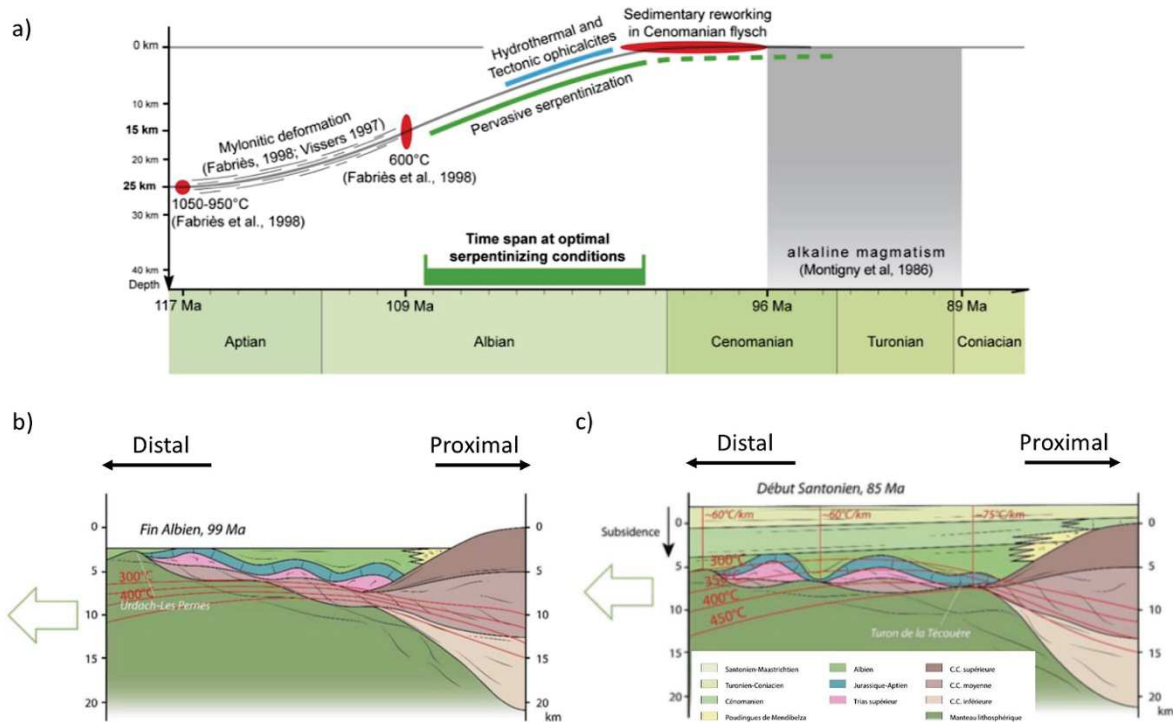


Figure VI-1: a) Schéma de la chronologie d'exhumation des péridotites de l'ouest des Pyrénées d'après les données de la littérature (Fabriès et al., 1998; Fabriès et al., 1991; Montigny et al., 1986; Vissers et al., 1997). Estimation de la chronologie de serpentinisation (en vert) et de carbonatation (en bleu) des péridotites d'après la chronologie d'exhumation du manteau et des conditions optimales de serpentinisation. Issu de Clerc et al. (2013). b) Schémas d'évolution des isothermes (en rouge) entre la fin de l'Albien et c) le début du Santonien. Issus de Corre (2017).

La serpentinisation présente un contrôle direct sur la structuration de la marge. En effet, l'obtention de données gravimétriques et de vitesses des ondes P au niveau des OCT, démontrent que le degré de serpentinisation varie entre 15 et 100% dans une zone qui s'étend jusqu'à 5 km de profondeur. En-dessous, les ondes sismiques sont plus rapides (8 km/s) et indiquent la présence de manteau non altéré. Cette transition est définie comme un front de serpentinisation (Debret et al., 2013; Mével, 2003) qui marque le changement rhéologique des roches ultrabasiqes. En effet, à partir de 15% de serpentinisation, la rhéologie des roches altérées est équivalente à celle d'une serpentine (Escartin et al., 2001). La limite de serpentinisation de 15% représente donc une couche de découplage mécanique importante. La serpentinisation du manteau supérieur modifie fortement sa rhéologie, la rendant trop faible pour rester couplée à la croûte. L'apport des données sismiques témoignent de la présence d'un réflecteur S au niveau du front de serpentinisation, sur lequel les failles crustales s'enracinent et permettent l'accommodation de l'extension par le manteau exhumé. La réduction de la densité des roches serpentinisées couplée à la libération de chaleur pourrait également être la cause du soulèvement tardif synrift. De plus, dans le cas des orogènes Alpine et Pyrénéenne, issues de la fermeture de domaines océaniques peu étendus, il est démontré que la structuration de la marge influe directement sur la structuration de l'orogène (Chenin et al., 2017).

Pour ces raisons, la caractérisation de la serpentinisation en contexte de marge passive est une étape importante dans la compréhension du processus d'exhumation du manteau et de



la structuration de la marge. Pour cela, il est nécessaire de poursuivre l'étude la serpentinisation dans les Pyrénées. Il serait donc intéressant de caractériser la serpentinisation dans les autres massifs de la ZNP. En particulier, il serait intéressant d'obtenir données de  $\delta^{18}\text{O}$ . En effet, la composition isotopique en oxygène est généralement utilisée comme traceur de la température. Il serait également intéressant de caractériser sur le terrain les interactions issues des fluides enrichis en éléments du manteau par la serpentinisation avec les sédiments sus-jacents. En effet, lors de leur remontée ils interagissent avec les sédiments sus-jacents entraînant leur silicification, un enrichissement des hydroxydes et/ou des carbonates (Pinto et al., 2015).

### VI.3. Synthèse des principaux résultats expérimentaux

Chapitre VII : La partie terrain/analytique de la thèse est couplée à une étude expérimentale. L'étude du terrain permet la sélection d'échantillons frais du massif du Turon. Cette partie de la thèse s'intéresse plus particulièrement à l'aspect redox, et notamment à la boucle de rétroaction de l'hydrogène (tampon pour la  $f\text{O}_2$ ) sur le processus de serpentinisation. Pour cela, nous avons étudié la variation du ratio  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  au niveau des serpentines produites en surface et à l'intérieur d'un échantillon ayant réagi durant 393 jours. Lors de cette expérience, de l'hématite et de la serpentine sont produites. La production d'hématite est en lien avec des conditions de fortes  $f\text{O}_2$ , issues notamment des rapports eau/roche élevés et de l'ouverture du batch pour la collecte des échantillons (perte de l' $\text{H}_2$  produit lors de la réaction). Ainsi, la formation couplée de serpentine et d'hématite démontre que la serpentinisation peut se produire dans des gammes importantes de  $f\text{O}_2$  et témoigne du contrôle de la  $f\text{O}_2$  sur les produits de la réaction. Ces résultats sont en accord avec le modèle proposé par Seyfried et al. (2007) dans lequel le renouvellement du fluide (et donc la diminution de  $\text{H}_2$  dans celui-ci) entraîne la formation de nouvelles espèces porteuses du fer et notamment de l'hématite lorsque la concentration en  $\text{H}_2(\text{aq})$  dans le fluide est la plus basse.

L'étude comparative de l'état d'oxydation du fer entre la surface et l'intérieur de l'échantillon (proche surface) témoigne de la mise en place de deux systèmes distincts. En effet, la surface de l'échantillon (équivalent à un système ouvert) présente un fort degré d'oxydation du fer, en lien avec les conditions de fortes  $f\text{O}_2$  et le contrôle du fluide sur la réaction. A contrario, l'accès du fluide à l'intérieur de la roche via des veines de faibles ouvertures (équivalant un système fermé avec un rapport eau/roche plus faible), limite le renouvellement du fluide et permet une accumulation de l' $\text{H}_2$  dans celui-ci. Cette accumulation d'hydrogène dans le fluide induit une  $f\text{H}_2$  plus élevée qu'en surface de l'échantillon et limite l'oxydation du fer. Nos résultats mettent donc en évidence la présence d'un gradient de  $f\text{H}_2$  (ou  $f\text{O}_2$ ), depuis la surface de l'échantillon jusqu'à la nouvelle serpentine formée, en lien avec un changement de système. Ces résultats témoignent de l'importance de l'hydrogène et de son devenir dans le fluide. L'hydrogène n'est donc pas seulement un produit de la réaction mais également un paramètre qui influe sur celle-ci. Il est important de noter que le système ( $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ ) tamponne la  $f\text{O}_2$  dans les réactions de serpentinisation (sauf en cas d'absence d' $\text{H}_2$  pour les systèmes ouverts).

Il est important de remarquer que l'hématite n'est pas observée dans les roches serpentinisées, et ne semblent donc pas directement s'appliquer aux systèmes naturels. En revanche, ils mettent en évidence l'importance du contrôle de la  $fH_2$  selon le système, paramètre qui lui, peut être comparé aux systèmes naturels. Le cas d'un système ouvert peut être comparé aux cas naturels conduisant à de forts rapports eau/roche par exemple dans le cas du renouvellement d'un fluide par l'action d'une faille. A contrario, le système fermé peut être comparé aux systèmes naturels associés à de faibles rapports eau/roche et l'accumulation d' $H_2$  dans le fluide. En lien avec notre étude de terrain, ces deux systèmes peuvent également être reportés. Ainsi, le système ouvert peut être apparenté au cas des veines, constituants des zones préférentielles de passage des fluides, et présentant (par exemple à Montaut) de fortes valeurs de  $Fe^{3+}/Fe_{Total}$ . Le système fermé peut être apparenté au cas des serpentinites d'Urdach, exemptes de veines et qui, malgré une serpentinisation complète, présentent de plus faibles rapports  $Fe^{3+}/Fe_{Total}$  que les veines de Montaut. Ainsi, l'étude des rapports  $Fe^{3+}/Fe_{Total}$  pourrait permettre de distinguer les deux types de systèmes, ouvert ou fermé.

Il serait intéressant de tester et comparer :

- L'extraction régulière du  $H_2$  lors d'une expérience de serpentinisation avec un faible rapport eau/roche.
- La conservation dans le système du  $H_2$  produit, lors d'une expérience réalisée dans les mêmes conditions de pression, température et rapport eau/roche.

Il faudrait pouvoir suivre l'évolution de la fugacité en hydrogène dans ces deux expériences. A la suite de ces expériences, l'analyse des phases secondaires, de la distribution du fer et l'estimation des rapports  $Fe^{3+}/Fe_{Total}$  dans la serpentine permettraient d'établir/quantifier le contrôle de l'hydrogène sur la réaction de serpentinisation et la formation des différents types de produits de réaction.

- Agrinier, P., Cornen, G.B., M.O., 1996. Mineralogical and oxygen isotopic features of serpentinites recovered from the ocean/continent transition in the Iberia Abyssal Plain. In *Proceedings-Ocean Drilling Program Scientific Results*, 541-552.
- Alt, J.C., Shanks, W.C., 1998. Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: Serpentinization processes and microbial sulfate reduction. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 103, 9917-9929.
- Clerc, C., Boulvais, P., Lagabrielle, Y., de Saint Blanquat, M., 2013. Ophicalcites from the northern Pyrenean belt: a field, petrographic and stable isotope study. *International Journal of Earth Sciences* 103, 141-163.
- Corre, B., 2017. La bordure nord de la plaque ibérique à l'Albo-Cénomaniens: architecture d'une marge passive de type ductile (Chaînons Béarnais, Pyrénées Occidentales. Rennes 1.
- Fabriès, J., Lorand, J.P., Bodinier, J.L., 1998. Petrogenetic evolution of orogenic lherzolite massifs in the central and western Pyrenees. *Tectonophysics* 292, 145-167.
- Fabriès, J., Lorand, J.P., Bodinier, J.L., Dupuy, C., 1991. Evolution of the Upper Mantle beneath the Pyrenees: Evidence from Orogenic Spinel Lherzolite Massifs. *Journal of Petrology* 2, 55-76.
- Hébert, R., Gueddari, K., Lafleche, M.R., Beslier, M.O., Gardien, V., 2001. Petrology and geochemistry of exhumed peridotites and gabbros at non-volcanic margins: ODP Leg 173 West Iberia ocean-continent transition zone. *Geological Society, London, Special Publications* 187, 161-189.
- Klein, F., Bach, W., Humphris, S.E., Kahl, W.A., Jons, N., Moskowitz, B., Berquo, T.S., 2013. Magnetite in seafloor serpentinite--Some like it hot. *Geology* 42, 135-138.
- Lagabrielle, Y., Asti, R., Fourcade, S., Corre, B., Labaume, P., Uzel, J., Clerc, C., Lafay, R., Picazo, S., 2019. Mantle exhumation at magma-poor passive continental margins. Part II: Tectonic and metasomatic evolution of large-displacement detachment faults preserved in a fossil distal margin domain (Sarailé lherzolites, northwestern Pyrenees, France). *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 190.
- Lagabrielle, Y., Labaume, P., de Saint Blanquat, M., 2010. Mantle exhumation, crustal denudation, and gravity tectonics during Cretaceous rifting in the Pyrenean realm (SW Europe): Insights from the geological setting of the lherzolite bodies. *Tectonics* 29, n/a-n/a.
- Le Roux, V., Bodinier, J.L., Tommasi, A., Alard, O., Dautria, J.M., Vauchez, A., Riches, A.J.V., 2007. The Lherz spinel lherzolite: Refertilized rather than pristine mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 259, 599-612.
- Manatschal, G., Engström, A., Desmurs, L., Schaltegger, U., Cosca, M., Müntener, O., Bernoulli, D., 2006. What is the tectono-metamorphic evolution of continental break-up: The example of the Tasma Ocean-Continent Transition. *Journal of Structural Geology* 28, 1849-1869.
- Manatschal, G., Marquer, D., Fruh-Green, G.L., 2000. Channelized fluid flow and mass transfer along a rift-related detachment fault (Eastern Alps, southeast Switzerland). *Geological Society of America Bulletin* 112, 21-33.
- Marcaillou, C., 2011. Serpentinisation et production d'hydrogène en contexte de dorsale lente: approche expérimentale et numérique. Université de Grenoble.
- McCarthy, A., Tugend, J., Mohn, G., Candiotti, L., Chelle-Michou, C., Arculus, R., Schmalholz, S.M., Müntener, O., 2020. A case of Ampferer-type subduction and consequences for the Alps and the Pyrenees. *American Journal of Science* 320, 313-372.
- Montigny, R., Azambre, B., Rossy, M., Thuizat, R., 1986. K-Ar study of cretaceous magmatism and metamorphism in the pyrenees: Age and length of rotation of the Iberian Peninsula. *Tectonophysics* 129(257-273).

- Muntener, O., Manatschal, G., Desmurs, L., Pettke, T., 2009. Plagioclase Peridotites in Ocean-Continent Transitions: Refertilized Mantle Domains Generated by Melt Stagnation in the Shallow Mantle Lithosphere. *Journal of Petrology* 51, 255-294.
- Pinto, V.H.G., Manatschal, G., Karpoff, A.M., Viana, A., 2015. Tracing mantle-reacted fluids in magma-poor rifted margins: The example of Alpine Tethyan rifted margins. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 16, 3271-3308.
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q., 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3872-3886.
- Vissers, R.L.M., Drury, M.R., Newman, J., Fliervoet, T.F., 1997. Mylonitic deformation in upper mantle peridotites of the North Pyrenean Zone (France): implications for strength and strain localization in the lithosphere. *Tectonophysics* 279, 303-325.

## Bibliographie

- Abrajano, T.A., Sturchio, N.C., Bohlke, J.K., Lyon, G.L., Poreda, R.J., Stevens, C.M., 1988. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? *Chemical Geology* 71, 211-222.
- Abrajano, T.A., Sturchio, N.C., Kennedy, B.M., Lyon, G.L., Muehlenbachs, K., Bohlke, J.K., 1990. Geochemistry of reduced gas related to serpentinization of the Zambales ophiolite, Philippines. *Applied Geochemistry* 5, 625-630.
- Agrinier, P., Cornen, G., Beslier, M.O., 1996. Mineralogical and oxygen isotopic features of serpentinites recovered from the ocean/continent transition in the Iberia Abyssal Plain. In *Proceedings-Ocean Drilling Program Scientific Results NATIONAL SCIENCE FOUNDATION*, 541-552.
- Agrinier, P., Cornen, G.B., M.O., 1996. Mineralogical and oxygen isotopic features of serpentinites recovered from the ocean/continent transition in the Iberia Abyssal Plain. In *Proceedings-Ocean Drilling Program Scientific Results*, 541-552.
- Albers, E., Bach, W., Pérez-Gussinyé, M., McCammon, C., Frederichs, T., 2021. Serpentinization-Driven H<sub>2</sub> Production From Continental Break-Up to Mid-Ocean Ridge Spreading: Unexpected High Rates at the West Iberia Margin. *Frontiers in Earth Science* 9.
- Allen, D.E., Seyfried, W.E., 2003. Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400°C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1531-1542.
- Allen, D.E., Seyfried, W.E., 2004. Serpentinization and heat generation: Constraints from Lost City and rainbow hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1347-1354.
- Alt, J.C., Shanks, W.C., 1998. Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: Serpentinization processes and microbial sulfate reduction. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 103, 9917-9929.
- Andreani, M., Baronnet, A., Boullier, A.M., Gratier, J.P., 2004. A microstructural study of a “crack-seal” type serpentine vein using SEM and TEM techniques. *European Journal of Mineralogy* 16, 585-595.
- Andreani, M., Daniel, I., Pollet-Villard, M., 2013a. Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. *American Mineralogist* 98, 1738-1744.
- Andreani, M., Mével, C., Boullier, A.M., Escartín, J., 2007. Dynamic control on serpentine crystallization in veins: Constraints on hydration processes in oceanic peridotites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8, n/a-n/a.
- Andreani, M., Muñoz, M., Marcaillou, C., Delacour, A., 2013b.  $\mu$ XANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization. *Lithos* 178, 70-83.
- Bach, W., Garrido, C.J., Paulick, H., Harvey, J., Rosner, M., 2004. Seawater-peridotite interactions: First insights from ODP Leg 209, MAR 15°N. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 5, n/a-n/a.
- Bach, W., Paulick, H., Garrido, C.J., Ildefonse, B., Meurer, W.P., Humphris, S.E., 2006. Unraveling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry,



- and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophysical Research Letters* 33.
- Barnes, I., O'Neil, J.R., 1969. The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization, western United States. . *Geological Society of America Bulletin* 80, 1947-1960.
- Barnes, I., O'Neil, J.R., Trescases, J.J., 1978. Present day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 144-145.
- Barnes, I., O'Neil, J.R., 1977. Present day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 144-145.
- Barnett-Moore, N., Hosseinpour, M., Maus, S., 2016. Assessing discrepancies between previous plate kinematic models of Mesozoic Iberia and their constraints. *Tectonics* 35, 1843-1862.
- Beard, J.S., Frost, B.R., Fryer, P., McCaig, A., Searle, R., Ildefonse, B., Zinin, P., Sharma, S.K., 2009. Onset and Progression of Serpentinization and Magnetite Formation in Olivine-rich Troctolite from IODP Hole U1309D. *Journal of Petrology* 50, 387-403.
- Beard, J.S., Hopkinson, L., 2000. A fossil, serpentinization-related hydrothermal vent, Ocean Drilling Program Leg 173, Site 1068 (Iberia Abyssal Plain): Some aspects of mineral and fluid chemistry. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 105, 16527-16539.
- Berndt, M.E., Allen, D.E., Seyfried Jr, W.E., 1996. Reduction of CO<sub>2</sub> during serpentinization of olivine at 300 °C and 500 bar. *Geology* 24, 351-354.
- Beslier, M.O., Ask, M., Boillot, G., 1993. Ocean-continent boundary in the Iberia Abyssal Plain from multichannel seismic data. *Tectonophysics* 218, 383-393.
- Bodinier, J.L., Dupuy, C., Dostal, J., 1988. Geochemistry and petrogenesis of Eastern Pyrenean peridotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2893-2907.
- Bodinier, J.L., Godard, M., 2003. Orogenic, ophiolitic, and abyssal peridotites. *Treatise on geochemistry* 2.
- Bodinier, J.L., Vasseur, G., Vernieres, J., Dupuy, C., Fabries, J., 1990. Mechanisms of Mantle Metasomatism: Geochemical Evidence from the Lherz Orogenic Peridotite. *Journal of Petrology* 31, 597-628.
- Boschi, C., Bonatti, E., Ligi, M., Brunelli, D., Cipriani, A., Dallai, L., D'Orazio, M., Früh-Green, G.L., Tonarini, S., Barnes, J.D., Bedini, R.M., 2013. Serpentinization of mantle peridotites along an uplifted lithospheric section, Mid Atlantic Ridge at 11° N. *Lithos* 178, 3-23.
- Boschi, C., Früh-Green, G.L., Delacour, A., Karson, J.A., Kelley, D.S., 2006. Mass transfer and fluid flow during detachment faulting and development of an oceanic core complex, Atlantis Massif (MAR 30°N). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7, n/a-n/a.
- Boudier, F., Baronnet, A., Mainprice, D., 2010. Serpentine Mineral Replacements of Natural Olivine and their Seismic Implications: Oceanic Lizardite versus Subduction-Related Antigorite. *Journal of Petrology* 51, 495-512.
- Boudier, F., Nicolas, A., Mainprice, D., 2005. Does Anisotropy of Thermal Contraction Control Hydrothermal Circulation at the Moho Level below Fast Spreading Oceanic Ridges? *International Geology Review* 47, 101-112.

- Brey, G.P., Köhler, T., 1990. Geothermobarometry in four-phase lherzolites II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. *Journal of Petrology* 31, 1353-1378.
- Bronner, A., Sauter, D., Manatschal, G., Péron-Pinvidic, G., Munsch, M., 2011. Magmatic breakup as an explanation for magnetic anomalies at magma-poor rifted margins. *Nature Geoscience* 4, 549-553.
- Cannat, M., Fontaine, F., Escartin, J., 2010. Serpentinization and associated hydrogen and methane fluxes at slow spreading ridges.
- Cannat, M., Manatschal, G., Sauter, D., Péron-Pinvidic, G., 2009. Assessing the conditions of continental breakup at magma-poor rifted margins: What can we learn from slow spreading mid-ocean ridges? *Comptes Rendus Geoscience* 341, 406-427.
- Caruso, L.J., Chernosky, J.V., 1979. The stability of lizardite. *The Canadian Mineralogist* 17, 757-769.
- CEA, 2013. L'hydrogène, un vecteur d'énergie
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Holm, N., 2002. Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology* 191, 345-359.
- Charlou, J.L., Fouquet, Y., Donval, J.P., Auzende, J.M., Jean-Baptiste, P., Stievenard, M., Michel, S., 1996. Mineral and gas chemistry of hydrothermal fluids on an ultrafast spreading ridge: East Pacific Rise, 17° to 19°S (Naudur cruise, 1993) phase separation processes controlled by volcanic and tectonic activity. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 101, 15899-15919.
- Chenin, P., Manatschal, G., Picazo, S., Müntener, O., Karner, G., Johnson, C., Ulrich, M., 2017. Influence of the architecture of magma-poor hyperextended rifted margins on orogens produced by the closure of narrow versus wide oceans. *Geosphere* 13, 559-576.
- Chernosky, J.V., 1973. An Experimental Study of the Serpentine and Chlorite Group Minerals in the System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Department of Earth and Planetary Science.
- Chernosky, J.V., Berman, R.G., Bryndzia, L.T., 1988. Stability, phase relations and thermodynamic properties of chlorite and serpentine group minerals. *Rev Mineral* 19, 295-346.
- Cipolli, F., Gambardella, B., Marini, L., Ottonello, G., Vetuschi Zuccolini, M., 2004. Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO<sub>2</sub> sequestration in serpentinite aquifers. *Applied Geochemistry* 19, 787-802.
- Clerc, C., 2012. EVOLUTION DU DOMAINE NORD-PYRENEEN AU CRETACE. AMINCISSEMENT CRUSTAL EXTREME ET THERMICITE ELEVEE: UN ANALOGUE POUR LES MARGES PASSIVES, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Clerc, C., Boulvais, P., Lagabrielle, Y., de Saint Blanquat, M., 2013. Ophicalcites from the northern Pyrenean belt: a field, petrographic and stable isotope study. *International Journal of Earth Sciences* 103, 141-163.

- Clerc, C., Lagabrielle, Y., 2014. Thermal control on the modes of crustal thinning leading to mantle exhumation: Insights from the Cretaceous Pyrenean hot paleomargins. *Tectonics* 33, 1340-1359.
- Clerc, C., Lagabrielle, Y., Neumaier, M., Reynaud, J.Y., de Saint Blanquat, M., 2012. Exhumation of subcontinental mantle rocks: evidence from ultramafic-bearing clastic deposits nearby the Lherz peridotite body, French Pyrenees. *Bulletin de la Société géologique de France* 183, 443-459.
- Clerc, C., Lahfid, A., Monié, P., Lagabrielle, Y., Chopin, C., Pujol, M., Boulvais, P., Ringenbach, J.C., Masini, E., de St Blanquat, M., 2015. High-temperature metamorphism during extreme thinning of the continental crust: a reappraisal of the North Pyrenean passive paleomargin. *Solid Earth* 6, 643-668.
- Coleman, R.G., 1971. Plate tectonic emplacement of upper mantle peridotites along continental edges. *Journal of Geophysical Research* 76, 1212-1222.
- Coltat, R., Boulvais, P., Branquet, Y., Collot, J., Epin, M.E., Manatschal, G., 2019a. Syntectonic carbonation during synmagmatic mantle exhumation at an ocean-continent transition. *Geology* 47, 183-186.
- Coltat, R., Branquet, Y., Gautier, P., Campos Rodriguez, H., Pujol, M., Pelleter, E., McClenaghan, S., Manatschal, G., Boulvais, P., 2019b. Unravelling the root zone of ultramafic-hosted black smokers-like hydrothermalism from an Alpine analog. *Terra Nova* 31, 549-561.
- Corliss, B., E, A.B.S., Horrm, J., 1980. An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on Earth. *Oceanologica Acta*.
- Corre, B., 2017. La bordure nord de la plaque ibérique à l'Albo-Cénomaniens: architecture d'une marge passive de type ductile (Chaînes Béarnais, Pyrénées Occidentales. Rennes 1.
- Corre, B., Boulvais, P., Boiron, M.C., Lagabrielle, Y., Marasi, L., Clerc, C., 2018. Fluid circulations in response to mantle exhumation at the passive margin setting in the north Pyrenean zone, France. *Mineralogy and Petrology* 112, 647-670.
- de Obeso, J.C., Kelemen, P.B., 2020. Major element mobility during serpentinization, oxidation and weathering of mantle peridotite at low temperatures. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 378, 20180433.
- Deer, W.A., Lowie, R.A., Zussman, J., 1962. *Rock-Forming Minerals*. John Wiley & Sons, New York vol. 3.
- DeFelipe, I., Pedreira, D., Pulgar, J.A., Iriarte, E., Mendia, M., 2017. Mantle exhumation and metamorphism in the Basque-Cantabrian Basin (NSpain): Stable and clumped isotope analysis in carbonates and comparison with ophicalcites in the North-Pyrenean Zone (Urdach and Lherz). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 18, 631-652.
- Delacour, A., Früh-Green, G.L., Frank, M., Gutjahr, M., Kelley, D.S., 2008. Sr- and Nd-isotope geochemistry of the Atlantis Massif (30°N, MAR): Implications for fluid fluxes and lithospheric heterogeneity. *Chemical Geology* 254, 19-35.
- Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., Chauvel, C., Andreani, M., Hattori, K., Wunder, B., France, L., 2012. Behavior of fluid-mobile elements in serpentines from abyssal to subduction environments: Examples from Cuba and Dominican Republic. *Chemical Geology* 312-313, 93-117.

- Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., Hattori, K., 2013. Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos* 178, 96-127.
- Doebelin, N., Kleeberg, R., 2015. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *J Appl Crystallogr* 48, 1573-1580.
- Douville, E., Charlou, J.L., Oelkers, E.H., Bienvenu, P., Jove Colon, C.F., Donval, J.P., Fouquet, Y., Prieur, D., Appriou, P., 2002. The Raibow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology* 184, 37-48.
- Downes, H., Bodinier J.-L., Thirlwall M.F., Lorand J.-P., J., F., 1991. REE and Sr-Nd Isotopic Geochemistry of Eastern Pyrenean Peridotite Massifs: Sub-Continental Lithospheric Mantle Modified by Continental Magmatism. *Journal of petrology*
- Ellison, E.T., Mayhew, L.E., Miller, H.M., Templeton, A.S., 2020. Quantitative microscale Fe redox imaging by multiple energy X-ray fluorescence mapping at the Fe K pre-edge peak. *American Mineralogist* 105, 1812-1829.
- Escario, S., Godard, M., Gouze, P., Leprovost, R., 2018. Experimental study of the effects of solute transport on reaction paths during incipient serpentinization. *Lithos* 323, 191-207.
- Escartin, J., Hirth, G., Evans, B., 1997. Effects of serpentinization on the lithospheric strength and the style of normal faulting at slow-spreading ridges. *Earth and Planetary Science Letters* 151, 181-189.
- Escartin, J., Hirth, G., Evans, B., 2001. Strength of slightly serpentinized peridotites: Implications for the tectonics of oceanic lithosphere. *Geology* 29, 1023-1026.
- Escartín, J., Mével, C., MacLeod, C.J., McCaig, A.M., 2003. Constraints on deformation conditions and the origin of oceanic detachments: The Mid-Atlantic Ridge core complex at 15°45'N. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 4.
- Evans, B.W., 2004. The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable. *International Geology Review* 46, 479-506.
- Evans, B.W., 2008. Control of the Products of Serpentinization by the Fe<sup>2+</sup>+Mg-1 Exchange Potential of Olivine and Orthopyroxene. *Journal of Petrology* 49, 1873-1887.
- Evans, B.W., 2010. Lizardite versus antigorite serpentinite: Magnetite, hydrogen, and life(?). *Geology* 38, 879-882.
- Evans, B.W., Hattori, K., Baronnet, A., 2013. Serpentinite: What, Why, Where? *Elements* 9, 99-106.
- Evans, B.W., Johannes, W., Oterdoom, H., T., rommsdorf, V., 1976. Stability of chrysotile and antigorite in the serpentine multisystem. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 56, 79-93.
- Evans, B.W., Kuehner, S.M., Chopelas, A., 2009. Magnetite-free, yellow lizardite serpentinization of olivine websterite, Canyon Mountain complex, NE Oregon. *American Mineralogist* 94, 1731-1734.
- Fabriès, J., Lorand, J.P., Bodinier, J.L., 1998. Petrogenetic evolution of orogenic lherzolite massifs in the central and western Pyrenees. *Tectonophysics* 292, 145-167.
- Fabriès, J., Lorand, J.P., Bodinier, J.L., Dupuy, C., 1991a. Evolution of the upper mantle beneath the Pyrenees: evidence from orogenic spinel lherzolite massifs. *Journal of Petrology*, 55-76.

- Fabriès, J., Lorand, J.P., Bodinier, J.L., Dupuy, C., 1991b. Evolution of the Upper Mantle beneath the Pyrenees: Evidence from Orogenic Spinel Lherzolite Massifs. *Journal of Petrology* 2, 55-76.
- Farough, A., Moore, D.E., Lockner, D.A., Lowell, R.P., 2016. Evolution of fracture permeability of ultramafic rocks undergoing serpentinization at hydrothermal conditions: An experimental study. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 17, 44-55.
- Frost, B.R., 1985. On the Stability of Sulfides, Oxides, and Native Metals in Serpentinite. *Journal of Petrology* 26, 31-63.
- Frost, B.R., Beard, J.S., 2007. On Silica Activity and Serpentinization. *Journal of Petrology* 48, 1351-1368.
- Fruh-Green, G.L., Kelley, D.S., Bernasconi, S.M., Karson, J.A., Ludwig, K.A., Butterfield, D.A., Boschi, C., Proskurowski, G., 2003. 30,000 years of hydrothermal activity at the lost city vent field. *Science* 301, 495-498.
- Fumagalli, P., Borghini, G., Rampone, E., Poli, S., 2017. Experimental calibration of Forsterite–Anorthite–Ca-Tschermak–Enstatite (FACE) geobarometer for mantle peridotites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 172, 38.
- Fyfe, W.S., 1974. Heats of chemical reactions and submarine heat production *Geophysical Journal International* 37, 213-215.
- Gaucher, E.C., 2020. New Perspectives in the Industrial Exploration for Native Hydrogen. *Elements* 16, 8-9.
- German, C.R., Klinkhammer, G.P., Rudnicki, M.D., 1996. The Rainbow Hydrothermal Plume, 36°15'N, MAR. *Geophysical Research Letters* 23, 2979-2982.
- Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., 2013. Incipient hydration of mantle lithosphere at ridges: A reactive-percolation experiment. *Earth and Planetary Science Letters* 371-372, 92-102.
- Griffin, W.L., 2008. GLITTER: data reduction software for laser ablation ICP-MS. *Laser Ablation ICP-MS. In the Earth Sciences: Current practices and outstanding issues*, 308-311.
- Gueddari, K., Piboule, M., Amossé, J., 1996. Differentiation of platinum-group elements (PGE) and of gold during partial melting of peridotites in the lherzolic massifs of the Betico-Rifean range (Ronda and Beni Bousera). *Chemical Geology* 134, 181-197.
- Guillot, S., Schwartz, S., Reynard, B., Agard, P., Prigent, C., 2015. Tectonic significance of serpentinites. *Tectonophysics* 646, 1-19.
- Hart, S.R., Zindler, A., 1986. In search of a bulk-Earth composition. *Chemical Geology* 57, 247-267.
- Hébert, R., Gueddari, K., Lafleche, M.R., Beslier, M.O., Gardien, V., 2001. Petrology and geochemistry of exhumed peridotites and gabbros at non-volcanic margins: ODP Leg 173 West Iberia ocean-continent transition zone. *Geological Society, London, Special Publications* 187, 161-189.
- Hövelmann, J., Austrheim, H., Jamtveit, B., 2012. Microstructure and porosity evolution during experimental carbonation of a natural peridotite. *Chemical Geology* 334, 254-265.



- Huang, R., Song, M., Ding, X., Zhu, S., Zhan, W., Sun, W., 2017. Influence of pyroxene and spinel on the kinetics of peridotite serpentinization. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 122, 7111-7126.
- Huang, R., Sun, W., Ding, X., Zhao, Y., Song, M., 2020. Effect of pressure on the kinetics of peridotite serpentinization. *Physics and Chemistry of Minerals* 47.
- IEA, 2019. The future of hydrogen
- Ionov, D.A., Savoyant, L., Dupuy, C., 1992. Application of the ICP-MS technique to trace element analysis of peridotites and their minerals. *Geostandards Newsletter* 16, 311-315.
- Iyer, K., Jamtveit, B., Mathiesen, J., Malthesorensen, A., Feder, J., 2008. Reaction-assisted hierarchical fracturing during serpentinization. *Earth and Planetary Science Letters* 267, 503-516.
- Jagoutz, E., Palme, H., Baddenhausen, H., Blum, K., Cendales, M., Dreibus, G., Spettel, B., Lorenz, V., Wänke, H., 1979. The abundances of major, minor and trace elements in the earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. In *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings* 10, 2031-2050.
- Jammes, S., Manatschal, G., Lavier, L., Masini, E., 2009. Tectonosedimentary evolution related to extreme crustal thinning ahead of a propagating ocean: Example of the western Pyrenees. *Tectonics* 28, n/a-n/a.
- Janecky, D.R., Seyfried Jr, W.E., 1986. Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: Experimental investigations of mineralogy and major element chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 1357-1378.
- Jochum, K.P., Seufert, H.M., Thirlwall, M.F., 1990. High-sensitivity Nb analysis by spark-source mass spectrometry (SSMS) and calibration of XRF Nb and Zr. *Chemical Geology* 81, 1-16.
- Johannes, W., 1968. Experimental investigation of the reaction  $\text{forsterite} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{serpentine} + \text{brucite}$ . *Contributions to Mineralogy and Petrology* 19, 309-315.
- Kelemen, P.B., Hirth, G., 2012. Reaction-driven cracking during retrograde metamorphism: Olivine hydration and carbonation. *Earth and Planetary Science Letters* 345, 81-89.
- Kelemen, P.B., Matter, J., 2008. In situ carbonation of peridotite for CO<sub>2</sub> storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105, 17295-17300.
- Kelemen, P.B., Matter, J., Streit, E.E., Rudge, J.F., Curry, W.B., Blusztajn, J., 2011. Rates and Mechanisms of Mineral Carbonation in Peridotite: Natural Processes and Recipes for Enhanced, in situ CO<sub>2</sub> Capture and Storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 39, 545-576.
- Kelley, D.S., Karson, J.A., Blackman, D.K., Früh-Green, G.L., Butterfield, D.A., Lilley, M.D., Olson, E.J., Schrenk, M.O., Roe, K.K., Lebon, G.T., Rivizzigno, P., Party, A.T.S., 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., Früh-Green, G.L., Yoerger, D.R., Shank, T.M., Butterfield, D.A., Hayes, J.M., Schrenk, M.O., Olson, E.J., Proskurowski, G., Jakuba, M., 2005a. A Serpentinite-Hosted Ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field. *Science* 307, 1428-1434.
- Kelley, D.S., Karson, J.A., Früh-Green, G.L., Yoerger, D.R., Shank, T.M., Butterfield, D.A., Hayes, J.M., Schrenk, M.O., Olson, E.J., Proskurowski, G., Jakuba, M., Bradley, A.,

- Larson, B., Ludwig, K., Glickson, D., Buckman, K., Bradley, A.S., J., B.W., Roe, K., Elend, M.J., Delacour, A., Bernasconi, S.M., Lilley, M.D., Baross, J.A., Summons, R.E., Sylva, S.P., 2005b. A serpentinite-hosted ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field. *Science* 307, 1428-1434.
- Klein, F., Bach, W., 2009. Fe-Ni-Co-O-S Phase Relations in Peridotite-Seawater Interactions. *Journal of Petrology* 50, 37-59.
- Klein, F., Bach, W., Humphris, S.E., Kahl, W.A., Jons, N., Moskowitz, B., Berquo, T.S., 2013a. Magnetite in seafloor serpentinite--Some like it hot. *Geology* 42, 135-138.
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B., Berquó, T., 2009. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6868-6893.
- Klein, F., Bach, W., McCollom, T.M., 2013b. Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Lithos* 178, 55-69.
- Klein, F., Garrido, C.J., 2011. Thermodynamic constraints on mineral carbonation of serpentinized peridotite. *Lithos* 126, 147-160.
- Klein, F., Grozeva, N.G., Seewald, J.S., McCollom, T.M., Humphris, S.E., Moskowitz, B., Berquo, T.S., Kahl, W.A., 2015a. Experimental constraints on fluid-rock reactions during incipient serpentinization of harzburgite. *American Mineralogist* 100, 991-1002.
- Klein, F., Humphris, S.E., Guo, W., Schubotz, F., Schwarzenbach, E.M., Orsi, W.D., 2015b. Fluid mixing and the deep biosphere of a fossil Lost City-type hydrothermal system at the Iberia Margin. *Proc Natl Acad Sci U S A* 112, 12036-12041.
- Klein, F., Le Roux, V., 2020. Quantifying the volume increase and chemical exchange during serpentinization. *Geology* 48, 552-556.
- Kodolányi, J., Pettke, T., Spandler, C., Kamber, B.S., Gméling, K., 2012. Geochemistry of ocean floor and fore-arc serpentinites: constraints on the ultramafic input to subduction zones. *Journal of Petrology* 53, 235-270.
- Labaume, P., Teixell, A., 2020. Evolution of salt structures of the Pyrenean rift (Chaînons Béarnais, France): From hyper-extension to tectonic inversion. *Tectonophysics* 785.
- Lacroix, A., 1894. Etude minéralogique de la lherzolite des Pyrénées et de ses phénomènes de contact. G. Masson.
- Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Janots, E., Chiriach, R., Findling, N., Toche, F., 2012. Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions. *Journal of Crystal Growth* 347, 62-72.
- Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Janots, E., Chiriach, R., Findling, N., Toche, F., 2014. Simultaneous precipitation of magnesite and lizardite from hydrothermal alteration of olivine under high-carbonate alkalinity. *Chemical Geology* 368, 63-75.
- Lafuente, B., Downs, R.T., Yang, H., Stone, N., 2015. The power of databases: The RRUFF project. *Highlights in Mineralogical Crystallography*. .
- Lagabrielle, Y., Asti, R., Fourcade, S., Corre, B., Labaume, P., Uzel, J., Clerc, C., Lafay, R., Picazo, S., 2019a. Mantle exhumation at magma-poor passive continental margins. Part II: Tectonic and metasomatic evolution of large-displacement detachment faults preserved in a fossil distal margin domain (Sarailié lherzolites, northwestern Pyrenees, France). *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 190.

- Lagabrielle, Y., Asti, R., Fourcade, S., Corre, B., Poujol, M., Uzel, J., Labaume, P., Clerc, C., Lafay, R., Picazo, S., Maury, R., 2019b. Mantle exhumation at magma-poor passive continental margins. Part I. 3D architecture and metasomatic evolution of a fossil exhumed mantle domain (Urdach lherzolite, north-western Pyrenees, France). *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 190.
- Lagabrielle, Y., Bodinier, J.-L., 2008. Submarine reworking of exhumed subcontinental mantle rocks: field evidence from the Lherz peridotites, French Pyrenees. *Terra Nova* 20, 11-21.
- Lagabrielle, Y., Labaume, P., de Saint Blanquat, M., 2010. Mantle exhumation, crustal denudation, and gravity tectonics during Cretaceous rifting in the Pyrenean realm (SW Europe): Insights from the geological setting of the lherzolite bodies. *Tectonics* 29, n/a-n/a.
- Lamadrid, H.M., Rimstidt, J.D., Schwarzenbach, E.M., Klein, F., Ulrich, S., Dolocan, A., Bodnar, R.J., 2017. Effect of water activity on rates of serpentinization of olivine. *Nat Commun* 8, 16107.
- Lamadrid, H.M., Zajacz, Z., Klein, F., Bodnar, R.J., 2021. Synthetic fluid inclusions XXIII. Effect of temperature and fluid composition on rates of serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 292, 285-308.
- Le Roux, V., Bodinier, J.L., Tommasi, A., Alard, O., Dautria, J.M., Vauchez, A., Riches, A.J.V., 2007. The Lherz spinel lherzolite: Refertilized rather than pristine mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 259, 599-612.
- Lefevre, N., Truche, L., Donze, F.V., Ducoux, M., Barré, G., Fakoury, R.-A., Calassou, S., Gaucher, E., 2021. Native H<sub>2</sub> Exploration in the Western Pyrenean Foothills. . *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 22.
- Liang, Y., Sun, C., Yao, L., 2013. A REE-in-two-pyroxene thermometer for mafic and ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 102, 246-260.
- Lowell, R.P., Rona, P.A., 2002. Seafloor hydrothermal systems driven by the serpentinization of peridotite. *Geophysical Research Letters* 29.
- Macdonald, A.H., Fyfe, W.S., 1985. Rate of serpentinization in seafloor environments. *Tectonophysics* 116, 123-135.
- Malvoisin, B., 2015. Mass transfer in the oceanic lithosphere: Serpentinization is not isochemical. *Earth and Planetary Science Letters* 430, 75-85.
- Malvoisin, B., Brantut, N., Kaczmarek, M.-A., 2017. Control of serpentinisation rate by reaction-induced cracking. *Earth and Planetary Science Letters* 476, 143-152.
- Malvoisin, B., Brunet, F., 2014. Water diffusion-transport in a synthetic dunite: Consequences for oceanic peridotite serpentinization. *Earth and Planetary Science Letters* 403, 263-272.
- Malvoisin, B., Brunet, F., Carlut, J., Rouméjon, S., Cannat, M., 2012a. Serpentinization of oceanic peridotites: 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 117, n/a-n/a.
- Malvoisin, B., Carlut, J., Brunet, F., 2012b. Serpentinization of oceanic peridotites: 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 117, n/a-n/a.

- Malvoisin, B., Zhang, C., Müntener, O., Baumgartner, L.P., Kelemen, P.B., 2020. Measurement of Volume Change and Mass Transfer During Serpentinization: Insights From the Oman Drilling Project. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 125.
- Manatschal, G., 2004. New models for evolution of magma-poor rifted margins based on a review of data and concepts from West Iberia and the Alps. *International Journal of Earth Sciences* 93.
- Manatschal, G., Engström, A., Desmurs, L., Schaltegger, U., Cosca, M., Müntener, O., Bernoulli, D., 2006. What is the tectono-metamorphic evolution of continental break-up: The example of the Tasna Ocean–Continent Transition. *Journal of Structural Geology* 28, 1849-1869.
- Manatschal, G., Marquer, D., Fruh-Green, G.L., 2000. Channelized fluid flow and mass transfer along a rift-related detachment fault (Eastern Alps, southeast Switzerland). *Geological Society of America Bulletin* 112, 21-33.
- Manatschal, G., Müntener, O., 2009. A type sequence across an ancient magma-poor ocean–continent transition: the example of the western Alpine Tethys ophiolites. *Tectonophysics* 473, 4-19.
- Manatschal, G., Nievergelt, P., 1997. A continent-ocean transition recorded in the Err and Platta nappes (Eastern Switzerland). *Eclogae Geologicae Helvetiae* 90, 3-28.
- Marcaillou, C., 2011. Serpentinisation et production d'hydrogène en contexte de dorsale lente: approche expérimentale et numérique. Université de Grenoble.
- Marcaillou, C., Muñoz, M., Vidal, O., Parra, T., Harfouche, M., 2011. Mineralogical evidence for H<sub>2</sub> degassing during serpentinization at 300°C/300bar. *Earth and Planetary Science Letters* 303, 281-290.
- Martin, B., Fyfe, W.S., 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chemical Geology* 6, 185-202.
- Martin, W., Baross, J., Kelley, D., Russell, M.J., 2008. Hydrothermal vents and the origin of life. *Nat Rev Microbiol* 6, 805-814.
- Mayhew, L.E., Ellison, E.T., 2020. A synthesis and meta-analysis of the Fe chemistry of serpentinites and serpentine minerals. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 378, 20180420.
- Mayhew, L.E., Ellison, E.T., McCollom, T.M., Trainor, T.P., Templeton, A.S., 2013. Hydrogen generation from low-temperature water–rock reactions. *Nature Geoscience* 6, 478-484.
- McCarthy, A., Tugend, J., Mohn, G., Candiotti, L., Chelle-Michou, C., Arculus, R., Schmalholz, S.M., Müntener, O., 2020. A case of Ampferer-type subduction and consequences for the Alps and the Pyrenees. *American Journal of Science* 320, 313-372.
- McCollom, T.M., Bach, W., 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 856-875.
- McCollom, T.M., Klein, F., Robbins, M., Moskowitz, B., Berquó, T.S., Jöns, N., Bach, W., Templeton, A., 2016. Temperature trends for reaction rates, hydrogen generation, and partitioning of iron during experimental serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 181, 175-200.

- McCollom, T.M., Klein, F., Solheid, P., Moskowitz, B., 2020. The effect of pH on rates of reaction and hydrogen generation during serpentinization. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 378, 20180428.
- McCollom, T.M., Seewald, J.S., 2001. Potential reduction of dissolved CO<sub>2</sub> to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3769-3778.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, 223-253.
- Mellini, M., Zanazzi, P.F., 1987. Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 from Coli, Italy. *American Mineralogist* 72, 943-948.
- Mével, C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 825-852.
- Miller, D.J., Christensen, N.I., 1997. Seismic velocities of lower crustal and upper mantle rocks from the slow-spreading Mid-Atlantic Ridge, south of the Kane Transform Zone (MARK). *PROCEEDINGS-OCEAN DRILLING PROGRAM SCIENTIFIC RESULTS NATIONAL SCIENCE FOUNDATION*, 437-456.
- Miller, H.M., Matter, J.M., Kelemen, P., Ellison, E.T., Conrad, M.E., Fierer, N., Ruchala, T., Tominaga, M., Templeton, A.S., 2016. Modern water/rock reactions in Oman hyperalkaline peridotite aquifers and implications for microbial habitability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 179, 217-241.
- Miller, H.M., Mayhew, L.E., Ellison, E.T., Kelemen, P., Kubo, M., Templeton, A.S., 2017. Low temperature hydrogen production during experimental hydration of partially-serpentinized dunite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 209, 161-183.
- Miller, S.L., 1953. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Journal of NIH Research* 5, 71-71.
- Minshull, T.A., 2009a. Geophysical characterisation of the ocean–continent transition at magma-poor rifted margins. *Comptes Rendus Geoscience* 341, 382-393.
- Minshull, T.A., 2009b. Geophysical characterisation of the ocean–continent transition at magma-poor rifted margins. *Comptes Rendus Geoscience* 341, 382-393.
- Monchoux, P., 1971. Comparaison et classement des massifs de lherzolite de la zone mésozoïque Nord-Pyrénéenne. *Bulletin de la Société d'histoire naturelle*.
- Montigny, R., Azambre, B., Rossy, M., Thuizat, R., 1986. K-Ar study of cretaceous magmatism and metamorphism in the pyrenees: Age and length of rotation of the Iberian Peninsula. *Tectonophysics* 129(257-273).
- Muñoz, M., De Andrade, V., Vidal, O., Lewin, E., Pascarelli, S., Susini, J., 2006. Redox and speciation micromapping using dispersive X-ray absorption spectroscopy: Application to iron in chlorite mineral of a metamorphic rock thin section. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7.
- Muñoz, M., Pascarelli, S., Aquilanti, G., Narygina, O., Kurnosov, A., Dubrovinsky, L., 2008. Hyperspectral  $\mu$ -XANES mapping in the diamond-anvil cell: analytical procedure applied to the decomposition of (Mg,Fe)-ringwoodite at the upper/lower mantle boundary. *High Pressure Research* 28, 665-673.
- Muñoz, M., Ulrich, M., Cathelineau, M., Mathon, O., 2019. Weathering processes and crystal chemistry of Ni-bearing minerals in saprock horizons of New Caledonia ophiolite. *Journal of Geochemical Exploration* 198, 82-99.



- Muñoz, M., Vidal, O., Marcaillou, C., Pascarelli, S., Mathon, O., Farges, F., 2013. Iron oxidation state in phyllosilicate single crystals using Fe-K pre-edge and XANES spectroscopy: Effects of the linear polarization of the synchrotron X-ray beam. *American Mineralogist* 98, 1187-1197.
- Muntener, O., Manatschal, G., Desmurs, L., Pettke, T., 2009. Plagioclase Peridotites in Ocean-Continent Transitions: Refertilized Mantle Domains Generated by Melt Stagnation in the Shallow Mantle Lithosphere. *Journal of Petrology* 51, 255-294.
- Muradov, N., 2017. Low to near-zero CO<sub>2</sub> production of hydrogen from fossil fuels: Status and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 14058-14088.
- Neal, C., Stanger, G., 1985. Past and present serpentinisation of ultramafic rocks; an example from the Semail Ophiolite Nappe of Northern Oman. *The Chemistry of Weathering*, 249-275.
- Nirrengarten, M., Manatschal, G., Tugend, J., Kuszniir, N., Sauter, D., 2018. Kinematic Evolution of the Southern North Atlantic: Implications for the Formation of Hyperextended Rift Systems. *Tectonics* 37, 89-118.
- Noël, J., Godard, M., Oliot, E., Martinez, I., Williams, M., Boudier, F., Rodriguez, O., Chaduteau, C., Escario, S., Gouze, P., 2018. Evidence of polygenetic carbon trapping in the Oman Ophiolite: Petro-structural, geochemical, and carbon and oxygen isotope study of the Wadi Dima harzburgite-hosted carbonates (Wadi Tayin massif, Sultanate of Oman). *Lithos* 323, 218-237.
- Normand, C., Williams-Jones, A.E., Martin, R.F., Vali, H., 2002. Hydrothermal alteration of olivine in a flow-through autoclave: Nucleation and growth of serpentine phases. *American Mineralogist* 87, 1699-1709.
- Noussan, M., Raimondi, P.P., Scita, R., Hafner, M., 2020. The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition—A Technological and Geopolitical Perspective. *Sustainability* 13.
- O'Hanley, D.S., 1992. Solution to the volume problem in serpentinization. *Geology* 20.
- O'Hanley, D.S., 1996. *Serpentinites. Records of Tectonic and Petrological History* Oxford University Press on Demand.
- O'Hanley, D.S., Dyar, M.D., 1993. The composition of lizardite 1T and the formation of magnetite in serpentinites. *American Mineralogist* 78, 391-404.
- O'Hanley, D.S., Wicks, F.J., 1995. Conditions of formation of lizardite, chrysotile and antigorite, Cassiar, British Columbia. *The Canadian Mineralogist* 33, 753-773.
- Oufi, O., Cannat, M., 2002. Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites. *Journal of Geophysical Research* 107.
- Palandri, J.L., Reed, M.H., 2004. Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1115-1133.
- Paulick, H., Bach, W., Godard, M., De Hoog, J.C.M., Suhr, G., Harvey, J., 2006. Geochemistry of abyssal peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20'N, ODP Leg 209): Implications for fluid/rock interaction in slow spreading environments. *Chemical Geology* 234, 179-210.
- Pearce, N.J., Perkins, W.T., Westgate, J.A., Gorton, M.P., Jackson, S.E., Neal, C.R., Chenery, S.P., 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST

- SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter* 21, 115-144.
- Pens, M., Andreani, M., Daniel, I., Perrillat, J.-P., Cardon, H., 2016. Contrasted effect of aluminum on the serpentinization rate of olivine and orthopyroxene under hydrothermal conditions. *Chemical Geology* 441, 256-264.
- Pérez-Gussinyé, M., Reston, T.J., 2001. Rheological evolution during extension at nonvolcanic rifted margins: Onset of serpentinization and development of detachments leading to continental breakup. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 106, 3961-3975.
- Pérez-Gussinyé, M., Reston, T.J., Morgan, J.P., 2001. Serpentinization and magmatism during extension at non-volcanic margins: the effect of initial lithospheric structure. *Geological Society, London, Special Publications* 187, 551-576.
- Péron-Pinvidic, G., Manatschal, G., 2008. The final rifting evolution at deep magma-poor passive margins from Iberia-Newfoundland: a new point of view. *International Journal of Earth Sciences* 98, 1581-1597.
- Peters, D., Bretscher, A., John, T., Scambelluri, M., Pettke, T., 2017. Fluid-mobile elements in serpentinites: Constraints on serpentinisation environments and element cycling in subduction zones. *Chemical Geology* 466, 654-666.
- Peuble, S., Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Martinez, I., Gouze, P., 2015. CO<sub>2</sub> geological storage in olivine rich basaltic aquifers: New insights from reactive-percolation experiments. *Applied Geochemistry* 52, 174-190.
- Pinto, V.H.G., Manatschal, G., Karpoff, A.M., Ulrich, M., Viana, A.R., 2017. Seawater storage and element transfer associated with mantle serpentinization in magma-poor rifted margins: A quantitative approach. *Earth and Planetary Science Letters* 459, 227-237.
- Pinto, V.H.G., Manatschal, G., Karpoff, A.M., Viana, A., 2015. Tracing mantle-reacted fluids in magma-poor rifted margins: The example of Alpine Tethyan rifted margins. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 16, 3271-3308.
- Plümper, O., Røyne, A., Magrasó, A., Jamtveit, B., 2012. The interface-scale mechanism of reaction-induced fracturing during serpentinization. *Geology* 40, 1103-1106.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2000. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3313-3325.
- Quesnel, B., Boiron, M.-C., Cathelineau, M., Truche, L., Rigaudier, T., Bardoux, G., Agrinier, P., de Saint Blanquat, M., Masini, E., Gaucher, E.C., 2019. Nature and Origin of Mineralizing Fluids in Hyperextensional Systems: The Case of Cretaceous Mg Metasomatism in the Pyrenees. *Geofluids* 2019, 1-18.
- Reston, T.J., Pérez-Gussinyé, M., 2007. Lithospheric extension from rifting to continental breakup at magma-poor margins: rheology, serpentinisation and symmetry. *International Journal of Earth Sciences* 96, 1033-1046.
- Rouméjon, S., Cannat, M., 2014. Serpentinization of mantle-derived peridotites at mid-ocean ridges: Mesh texture development in the context of tectonic exhumation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 15, 2354-2379.

- Roumejon, S., Cannat, M., Agrinier, P., Godard, M., Andreani, M., 2015. Serpentinization and Fluid Pathways in Tectonically Exhumed Peridotites from the Southwest Indian Ridge (62-65 E). *Journal of Petrology* 56, 703-734.
- Rouméjon, S., Früh-Green, G.L., Orcutt, B.N., 2018. Alteration Heterogeneities in Peridotites Exhumed on the Southern Wall of the Atlantis Massif (IODP Expedition 357). *Journal of Petrology* 59, 1329-1358.
- Roure, F., Choukroune, P., Berastegui, X., Munoz, J.A., Villien, A., Matheron, P., Bareyt, M., Seguret, M., Camara, P., Deramond, J., 1989. ECORS deep seismic data and balanced cross sections: geometric constraints on the evolution of the Pyrenees. *Tectonics* 8, 41-50.
- Røyne, A., Jamtveit, B., Mathiesen, J., Malthe-Sørensen, A., 2008. Controls on rock weathering rates by reaction-induced hierarchical fracturing. *Earth and Planetary Science Letters* 275, 364-369.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Putnis, A., 2014. Coupled dissolution and precipitation at mineral–fluid interfaces. *Chemical Geology* 383, 132-146.
- Rüpke, L.H., Schmid, D.W., Perez-Gussinye, M., Hartz, E., 2013. Interrelation between rifting, faulting, sedimentation, and mantle serpentinization during continental margin formation—including examples from the Norwegian Sea. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 4351-4369.
- Russel, M., 2006. First life. *American Scientist* 94.
- Salters, V.J., Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 5, 5.
- Schwartz, S., Guillot, S., Reynard, B., Lafay, R., Debret, B., Nicollet, C., Lanari, P., Auzende, A.L., 2013. Pressure–temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites. *Lithos* 178, 197-210.
- Schwarzenbach, E.M., Caddick, M.J., Beard, J.S., Bodnar, R.J., 2015. Serpentinization, element transfer, and the progressive development of zoning in veins: evidence from a partially serpentinized harzburgite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 171.
- Schwarzenbach, E.M., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Alt, J.C., Plas, A., 2013. Serpentinization and carbon sequestration: A study of two ancient peridotite-hosted hydrothermal systems. *Chemical Geology* 351, 115-133.
- Schwarzenbach, E.M., Vogel, M., Früh-Green, G.L., Boschi, C., 2021. Serpentinization, Carbonation, and Metasomatism of Ultramafic Sequences in the Northern Apennine Ophiolite (NW Italy). *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 126.
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q., 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3872-3886.
- Sherwood Lollar, B., Voglesonger, K., Lin, L.H., Lacrampe-Couloume, G., Telling, J., Abrajano, T.A., Onstott, T.C., Pratt, L.M., 2007. Hydrogeologic controls on episodic H<sub>2</sub> release from precambrian fractured rocks--energy for deep subsurface life on earth and mars. *Astrobiology* 7, 971-986.

- Solé, V.A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, P., Susini, J., 2007. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62, 63-68.
- Stamoudi, C., 2002. Processus de serpentinisation des péridotites de Hess-Deep (leg 147, site 895) et de la zone MARK (leg 153, site 920): approche chimique et minéralogique. Université Pierre Marie Curie Paris 6.
- Sutra, E., Manatschal, G., 2012. How does the continental crust thin in a hyperextended rifted margin? Insights from the Iberia margin. *Geology* 40, 139-142.
- Sutra, E., Manatschal, G., Mohn, G., Unternehr, P., 2013. Quantification and restoration of extensional deformation along the Western Iberia and Newfoundland rifted margins. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 2575-2597.
- Syverson, D.D., Tutolo, B.M., Borrok, D.M., Seyfried, W.E., 2017. Serpentinization of olivine at 300 °C and 500 bars: An experimental study examining the role of silica on the reaction path and oxidation state of iron. *Chemical Geology* 475, 122-134.
- Teixell, A., Labaume, P., Ayarza, P., Espurt, N., de Saint Blanquat, M., Lagabrielle, Y., 2018. Crustal structure and evolution of the Pyrenean-Cantabrian belt: A review and new interpretations from recent concepts and data. *Tectonophysics* 724-725, 146-170.
- Teixell, A., Labaume, P., Lagabrielle, Y., 2016. The crustal evolution of the west-central Pyrenees revisited: Inferences from a new kinematic scenario. *Comptes Rendus Geoscience* 348, 257-267.
- Tutolo, B.M., Luhmann, A.J., Tosca, N.J., Seyfried, W.E., 2018. Serpentinization as a reactive transport process: The brucite silicification reaction. *Earth and Planetary Science Letters* 484, 385-395.
- Tutolo, B.M., Mildner, D.F.R., Gagnon, C.V.L., Saar, M.O., Seyfried, W.E., 2016. Nanoscale constraints on porosity generation and fluid flow during serpentinization. *Geology* 44, 103-106.
- Ulmer, P., Trommsdorff, V., 1995. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science* 268, 858-861.
- Ulrich, M., Muñoz, M., Guillot, S., Cathelineau, M., Picard, C., Quesnel, B., Boulvais, P., Couteau, C., 2014. Dissolution–precipitation processes governing the carbonation and silicification of the serpentinite sole of the New Caledonia ophiolite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 167.
- Van Acken, D., Becker, H., Walker, R.J., 2008. Refertilization of Jurassic oceanic peridotites from the Tethys Ocean—implications for the Re–Os systematics of the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 268, 171-181.
- Van der Wal, D., Bodinier, J.L., 1996. Origin of the recrystallisation front in the Ronda peridotite by km-scale pervasive porous melt flow. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 122, 387-405.
- Van Renssen, S., 2020. The hydrogen solution? *Nature Climate Change* 10, 799-801.
- Vergés, J., Fernandez, M., Martinez, A., 2002. The Pyrenean orogen: pre-, syn- and post-collisional evolution. *Journal of the Virtual Explorer* 8, 55-74.
- Vielzeuf, D., Kornprobst, J., 1984. Crustal splitting and the emplacement of Pyrenean lherzolites and granulites. *Earth and Planetary Science Letters* 76, 87-96.

- Vissers, R.L.M., Drury, M.R., Newman, J., Fliervoet, T.F., 1997. Mylonitic deformation in upper mantle peridotites of the North Pyrenean Zone (France): implications for strength and strain localization in the lithosphere. *Tectonophysics* 279, 303-325.
- Wegner, W.W., Ernst, W.G., 1983. Experimentally determined hydration and dehydration reaction rates in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *American Journal of Science* 283, 151-180.
- Wells, P.R., 1977. Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 62, 129-139.
- White, L.M., Shibuya, T., Vance, S.D., Christensen, L.E., Bhartia, R., Kidd, R., Hoffmann, A., Stucky, G.D., Kanik, I., Russell, M.J., 2020. Simulating Serpentinization as It Could Apply to the Emergence of Life Using the JPL Hydrothermal Reactor. *Astrobiology* 20, 307-326.
- White, R.S., Spence, G.D.F., S.R. McKenzie, D.P., Westbrook, G.K.B., A.N., 1987. Magmatism at rifted continental margins. *Nature* 330, 439-444.
- Whitmarsh, R.B.P., L.M. Miles, P.R. , M., R., Sibuet, J.C., 1993. Thin crust at the western Iberia ocean-continent transition and ophiolites. *Tectonics* 12, 1230-1239.
- Wilke, M., Farges, F., Petit, P.-E., Brown, G.E., Martin, F., 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An FeK-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist* 86, 714-730.



## ANNEXE A

---

L'annexe A comprend toutes les données complémentaires du chapitre III.

## Supplementary Material A1: Analytical methods

XRD analyses were performed on powders with a Malvern Panalytical X-Pert PRO diffractometer at the Charles Gerhardt institute at the RRXG (Réseau des Rayonnements X et Gamma; University of Montpellier, France). A large X-ray beam was emitted by a Cu- K-alpha beam with 45 kV accelerating voltage and 30 mA current. XRD data were processed with PROFEX software, a graphical user interface working with BGMN program (Doebelin & Kleeberg, 2015). We used PROFEX for a qualitative and quantitative phase analysis. Mineral phases are first identified with the search-match software. The phase quantification is then realized by Rietveld refinement, taking into account primary minerals such as olivine, clinopyroxene, orthopyroxene, amphiboles and spinels, secondary minerals such as serpentine, talc and magnetite, and weathering minerals such as clays (Supplementary Material Table A2).

Raman spectroscopy was performed at the Charles Coulomb laboratory (University of Montpellier, France) using a Renishaw Invia spectrometer operating with a wavelength of 532 nm and a power of 15 mW, coupled to an open microscope equipped with 50x objective or 100x objective lens (Leica N Plan), which give a spatial resolution of approximately 1-2  $\mu\text{m}$ . One spectrum corresponds to three accumulations of 10 s. The spectral region investigated was from 100 to 3800  $\text{cm}^{-1}$ . The Raman spectrometer was calibrated using the Si peak at 520  $\text{cm}^{-1}$  prior to analysis. Raman spectral data were corrected for baseline and artefacts using Wire software. Spectral data were identified by comparison to the RRUFF spectral database (Lafuente et al., 2016).

EPMA analyses were performed at Géosciences Montpellier (University of Montpellier, France), using a CAMECA SX100 equipped with five wavelength-dispersive X-ray spectrometers (WDS). Point analyses were performed with 20 kV accelerating potential, 10 mA beam current, and 30 s counting times. Elementary maps (Si, Al, Mg, Fe, Ni, Cr, Ca) were performed on thin section of sample TT9 from Turon with the same parameters than point analyses and a dwell time of 50 ms and a step of 3  $\mu\text{m}$ . Standards used for calibration are: wollastonite for Si and Ca,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for Al,  $\text{TiO}_2$  for Ti, forsterite for Mg, hematite for Fe, orthose for K, albite for Na, apatite for P, metals for Ni, Mn and Cu, barytine for S and Ba, fluorite for F and chloroapatite for Cl. Results, standard deviation and detection limit are reported in Supplementary Material Table A3.

Bulk major element compositions of peridotites and sediments were measured by XRF at Geoscience Laboratories (Ontario Geological Survey; Canada). The samples were first run for Loss On Ignition (LOI; 105°C (N atmosphere) then 1000°C). The ignited samples were then fused with a borate flux to produce the glass beads for analysis. Results are reported in Supplementary Material Table A4.

Bulk trace element concentrations (Li, Sc, Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, Pb, Th, U and Rare Earth Elements (REE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) were determined at Géosciences Montpellier AETE-

ISO platform (University of Montpellier, France) using an Agilent 7700X quadrupole ICP-MS. Powdered samples were prepared following the HF/HClO<sub>4</sub> procedure described in Ionov et al. (1992) and Godard et al. (2000). The samples were analysed after a dilution of 2000 for peridotites and 8000 for sediments. Element concentrations were measured by external calibration, except for Nb and Ta that are calibrated by using Zr and Hf, respectively, as internal standards. This technique is an adaptation to ICP-MS analysis of the method described by Jochum et al. (1990) and aims at avoiding memory effects due to the introduction of concentrated Nb-Ta solutions in the instrument. The Helium cell gas mode of the Agilent 7700X was used to measure Sc, Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sn, Sb, while removing polyatomic interferences. The external precision and accuracy of the analyses were assessed by measuring, as “unknown” samples, serpentinite UB-N, dunite DTS-2b and peridotite JP-1 for peridotites and serpentinite UB-N, slate OU-6 and carbonatite COQ-1 for sediments. Our results show good agreement between measured values and expected values for the international standards, and reproducibility is generally better than 10% at concentrations > 1 µg/g; it is within 2-15% for concentrations of 10-1000 ng/g, and 5-20% for concentrations less than 10 ng/g. Results with standard deviations, procedural blanks and standards are reported in Supplementary Material Table A4.

In-situ trace element concentrations (Li, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sb, Ba, REE, Hf, Ta, Pb, Th and U) were determined in olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, amphibole and serpentine by LA-ICP-MS, using a Element2 XR ICP-MS coupled to a Geolas automated platform with a 193 nm Excimer G2 at Geosciences Montpellier (AETE-ISO, OSU OREME) and an Element XR ICP-MS coupled to a 193 nm Resonetics M50 Excimer Ar/F at Laboratoire Magmas et Volcans (LMV, University of Clermont-Ferrand). A mixture of helium and argon was used as gas carrier. At Geosciences Montpellier, data were collected in time resolved acquisition mode, with 110 s dedicated to background signal followed by 40 s of sample ablation. The laser energy density was set to 5.5 J/cm<sup>2</sup> at a frequency of 10 Hz. Analyzed spots were first pre-ablated at 130 µm then measured with a spot of 110 µm. At LMV, data were collected in time resolved acquisition mode, with 60 s dedicated to background signal followed by 90 s of sample ablation. The laser energy density was set to 2.8 J/cm<sup>2</sup> at a frequency of 7 Hz. Analyzed spots were first pre-ablated at 130 µm then measured with a spot of 107 µm. Data were reduced using the Glitter software (Griffin et al., 2008) and the linear fit to ratio method. Internal standardization relative to EPMA data was done using <sup>29</sup>Si for serpentine and olivine and <sup>43</sup>Ca for orthopyroxene, clinopyroxene and amphibole. The concentrations were calibrated using the NIST 612 standard (Pearce et al., 1997). Detection limits were < 5 ppb for most incompatible elements and (REE) except for Sr (< 0.1 ppm). They were < 0.1 ppm Li, V, Sc, Mn, Cu, Co, Zn, < 0.2 ppm for Ti, < 0.3 ppm for Cr, and < 0.3 ppm for Ni. At Geosciences Montpellier, repeated analyses of international reference material basalt BIR 1-G were used to assess the reproducibility and accuracy. At LMV, repeated analyses of international reference material basalt BIR 1-G and BCR-2G were used to assess the reproducibility and accuracy. Results, NIST 612 glass measurements and instrument sensitivity, and analyses of international reference materials BIR 1-G, and BCR-2G are reported in Supplementary Material Table A5.

Supplementary Material Table A2: Mass composition of spinel-Iherzolites from XRD analysis.																			
Massif	Sample	Name	Rock type	Rock name	Location		Modal composition (wt%) (XRD Analysis)												Fit error $\chi^2$
					latitude	longitude	OI	Opx	Cpx	Sp	Amp*	Chl	Tlc	Plg	Cal	Srp	Mag	Total	
Montaut	<b>Peridotites</b>																		
		MP01	Serp. Per.	Lh	43°8'15.717"N	0°9'51.968"W	2	2	2	1	18	3	4	-	-	67	1	100	3.1
		MP02	Serp. Per.	Lh	43°8'15.792"N	0°9'52.042"W	2	2	3	1	15	10	3	-	-	63	1	100	3.81
		MP03	Serp. Per.	Px	43°8'15.891"N	0°9'52.062"W	3	8	8	1	27	6	12	-	-	34	1	100	4.3
		MP04	Serp. Per.	Lh	43°8'15.992"N	0°9'51.999"W	15	2	2	1	4	4	15	-	-	55	2	100	3.7
		MP05	Serp. Per.	Lh	43°8'16.128"N	0°9'51.915"W	21	6	2	1	8	-	10	-	-	50	1	100	3.2
		MP06	Serp. Per.	Lh	43°8'15.968"N	0°9'51.736"W	2	5	2	1	8	16	7	-	-	57	2	100	2.6
		MP07	Serp. Per.	Lh	43°8'16.091"N	0°9'51.644"W	3	1	1	1	1	26	-	-	-	65	2	100	2.5
	<b>Sediments</b>																		
	MNC		Limestone	43°8'51.81"N	0°8'27.657"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MFC	Flysch	Limestone	43°8'17.57"N	0°10'15.528"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Turon	<b>Peridotites</b>																		
		TT1	PML	Lh	43°3'47.89"N	0°29'40.50"W	58	18	11	3	-	-	-	3	-	7	-	100	1.3
		TT2	PML	Lh	43°3'47.89"N	0°29'40.50"W	46	20	12	2	-	-	-	3	-	17	-	100	3.7
		TT3	PML	Lh	43°3'49.02"N	0°29'41.17"W	43	16	11	2	-	-	-	3	-	24	-	99	1.5
		TT4	PML	Lh	43°3'48.85"N	0°29'39.71"W	35	23	11	3	-	-	-	2	-	26	-	100	4.5
		TT5	PML	Lh	43°3'48.85"N	0°29'39.71"W	41	26	17	3	-	-	-	2	26	10	-	99	3.8
		TT6	ML	Lh	43°3'50.94"N	0°29'38.38"W	55	20	14	3	-	-	-	3	-	5	-	100	1.3
		TT7	ML	Lh	43°3'51.33"N	0°29'37.18"W	52	21	14	3	-	-	-	4	-	6	-	100	2.2
		TT8	UML	Lh	43°3'53.46"N	0°29'32.74"W	59	19	11	3	-	-	-	2	-	5	-	99	1.2
		TT9	UML	Lh	43°3'55.16"N	0°29'32.28"W	60	21	12	3	-	-	-	5	-	2	-	100	1.2
		TT10	UML	Lh	43°3'55.97"N	0°29'31.14"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		TT11	UML	H	43°3'56.87"N	0°29'30.15"W	38	16	2	-	5	-	-	7	-	32	-	100	1.7
		TT12	UML	Lh	43°3'57.61"N	0°29'30.08"W	50	28	15	2	-	-	-	4	-	1	-	100	2.9
	<b>Sediments</b>																		
	TCC		Limestone	43°3'21.596"N	0°29'43.796"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	T.Trias 1		Marl	43°4'11.053"N	0°29'37.77"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Urdach	<b>Peridotites</b>																		
		OU1	Oph	Lh	43°7'7.35"N	0°40'28.48"W	-	10	1	-	9	-	-	-	27	49	4	100	1.8
		OUFOL	Oph	Lh	43°7'7.35"N	0°40'28.48"W	16	7	6	1	1	-	-	-	10	55	4	100	1.7
		UL	Serp	-	43°6'54.7"N	0°40'19.48"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	100	1.5
		TU1	Serp	-	43°7'1.65"N	0°40'9.13"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		TU2	Serp	-	43°7'1.65"N	0°40'9.13"W	-	-	-	-	3	-	-	-	-	97	-	100	1.6
		TU3	Serp	-	43°7'1.91"N	0°40'7.46"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	100	1.6
		TU4	Serp	-	43°7'1.91"N	0°40'7.46"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		TU5	Serp	-	43°7'1.91"N	0°40'7.46"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		TU6	Serp	-	43°7'1.91"N	0°40'6.87"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	100	1.4
		TU7	Serp	-	43°7'4.91"N	0°39'59.73"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		TU8	Serp	-	43°7'5.84"N	0°39'59.37"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		TU9	Serp	-	43°7'5.84"N	0°39'59.37"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	100	1.4
		TUO	Oph	Lh	43°7'6.02"N	0°39'59.76"W	17	7	7	1	-	-	-	-	9	55	3	99	1.7
	<b>Sediments</b>																		
	USB	Breccia	Talc	43°7'3.248"N	0°40'29.157"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	UB	Breccia	Peridotite	43°7'5.131"N	0°40'24.301"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	UBT	Flysch	Limestone	43°7'0.368"N	0°39'54.143"W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Per= Peridotite, PML= Protomylonite, ML= Mylonite, UML= Ultramylonite, Lh= Iherzolite, H= Harzburgite, Px= Pyroxenite, Oph= Ophicalcite, Serp= Serpentinite

\* Tremolite amphibole in Montaut massif, pargasite amphibole in Turon massif and actinolite in Urdach massif

Supplementary Material Table A3: Major element composition of olivine in spinel-hercynite																
Massif	MONTAUT															
Name	MPO4															
Point	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO <sub>2</sub>	40.95	40.77	40.85	41.04	41.01	41.16	41.29	40.95	40.76	40.70	40.07	40.29	40.19	39.95	40.17	40.17
TiO <sub>2</sub>	-	0.02	0.01	-	-	0.00	-	-	-	0.03	-	-	0.05	0.00	0.03	0.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.00	0.08	-	0.01	0.01	0.01	-	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	-	0.01	-
MgO	49.33	49.06	49.52	49.32	49.32	49.32	49.19	49.52	49.22	49.48	49.92	50.03	49.46	49.95	49.85	49.48
FeO	10.06	10.02	10.14	9.99	10.29	9.83	10.21	10.06	10.64	10.14	10.22	9.44	10.01	10.13	10.01	10.53
MnO	0.16	0.11	0.14	0.10	0.14	0.14	0.13	0.14	0.18	0.13	0.11	0.14	0.11	0.15	0.16	0.13
CaO	0.03	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	-	0.01	-	0.01	0.00	0.03
Na <sub>2</sub> O	-	0.02	0.04	-	-	-	0.00	0.01	0.05	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01
K <sub>2</sub> O	-	0.00	0.01	-	-	0.01	0.01	0.01	0.00	-	-	-	0.00	0.01	0.00	-
NiO	0.32	0.35	0.36	0.35	0.40	0.37	0.35	0.40	0.37	0.38	0.38	0.42	0.35	0.42	0.37	0.40
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	-	0.00	-	0.02	0.00	-	0.04	0.01	-	-	-	0.02	0.01	-	0.01
SO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.00	0.05	0.03	-	-	-	-	-	-	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01
Cl	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	0.01	0.09	0.02	0.01	-	-	-	-	0.01
<b>Total</b>	<b>100.92</b>	<b>100.39</b>	<b>101.17</b>	<b>100.85</b>	<b>101.24</b>	<b>100.84</b>	<b>101.21</b>	<b>101.15</b>	<b>101.35</b>	<b>100.93</b>	<b>100.72</b>	<b>100.37</b>	<b>100.23</b>	<b>100.66</b>	<b>100.63</b>	<b>100.81</b>
<i>Numbers of ions on the basis of 40</i>																
Si	1.00	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	0.98	0.98	0.98	0.97	0.98	0.98
Ti	-	0.00	0.00	-	-	0.00	-	-	-	0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-
Mg	1.79	1.78	1.80	1.79	1.79	1.79	1.78	1.80	1.79	1.80	1.81	1.82	1.79	1.81	1.81	1.80
Fe	0.20	0.20	0.21	0.20	0.21	0.20	0.21	0.20	0.22	0.21	0.21	0.19	0.20	0.21	0.20	0.21
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	0.00
Na	-	0.00	0.00	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	-	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	-	0.00	0.00	0.00	-
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cr	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-	-	-	0.00	0.00	-	0.00
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	-	-	0.00
Mg#	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.89	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.89
<b>Total</b>	<b>3.00</b>	<b>2.99</b>	<b>3.01</b>	<b>3.00</b>	<b>3.01</b>	<b>3.00</b>	<b>3.01</b>	<b>3.01</b>	<b>3.01</b>	<b>3.01</b>	<b>3.01</b>	<b>3.00</b>	<b>2.99</b>	<b>3.00</b>	<b>3.00</b>	<b>3.00</b>

Supplementary Material Table A3: Major element composition of olivine in spinel-hercynite							
Massif	MONTAUT						
Name	MPO5						
Point	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	40.31	40.41	40.44	40.20	39.99	39.83	40.31
TiO <sub>2</sub>	-	0.03	0.02	-	-	-	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	0.01	-	-	-
MgO	49.68	50.15	49.83	49.76	49.80	49.62	49.60
FeO	9.94	10.00	9.42	9.84	10.04	10.14	9.89
MnO	0.16	0.14	0.14	0.12	0.15	0.14	0.13
CaO	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Na <sub>2</sub> O	0.02	0.01	0.02	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	0.01	0.00	0.01	-	0.00	-	-
NiO	0.41	0.39	0.39	0.36	0.31	0.41	0.37
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.01	0.01	0.01	-	0.00	-
SO <sub>2</sub>	0.00	-	0.03	-	-	0.03	-
Cl	0.01	-	0.00	0.00	-	0.00	0.01
<b>Total</b>	<b>100.58</b>	<b>101.15</b>	<b>100.31</b>	<b>100.30</b>	<b>100.30</b>	<b>100.19</b>	<b>100.33</b>
<i>Numbers of ions on the basis of 40</i>							
Si	0.98	0.98	0.98	0.98	0.97	0.97	0.98
Ti	-	0.00	0.00	-	-	-	0.00
Al	-	-	-	0.00	-	-	-
Mg	1.80	1.82	1.81	1.81	1.81	1.80	1.80
Fe	0.20	0.20	0.19	0.20	0.20	0.21	0.20
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	-	-	-	-
K	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-	-
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-
S	0.00	-	0.00	-	-	0.00	-
Cl	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	0.00
Mg#	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
<b>Total</b>	<b>3.00</b>	<b>3.02</b>	<b>3.00</b>	<b>2.99</b>	<b>2.99</b>	<b>2.99</b>	<b>2.99</b>



Supplementary Material Table A3: Major element composition of olivine in spinel-hercynitic											
Massif	TURON										
Name	TT3				TT4						
Point	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	40.30	41.27	40.87	40.97	40.63	40.65	40.63	41.42	40.77	40.27	43.32
TiO <sub>2</sub>	-	0.03	0.03	-	0.00	0.01	-	0.05	0.00	-	0.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.00	0.00	-	-	0.03	0.01	0.04	-	0.02	1.34
MgO	48.01	48.64	48.38	48.81	47.13	47.06	47.54	48.29	47.73	47.76	45.48
FeO	10.83	10.23	10.36	10.12	10.56	10.36	10.72	9.88	9.85	9.57	9.22
MnO	0.17	0.16	0.15	0.16	0.20	0.15	0.14	0.15	0.16	0.14	0.15
CaO	0.02	0.01	0.04	0.01	0.05	0.01	-	0.04	0.02	0.04	0.22
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.01	-	-	-	0.01	0.02	0.01	-	-	0.56
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NiO	0.40	0.43	0.39	0.43	0.41	0.41	0.40	0.42	0.45	0.40	0.36
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	-	0.02	0.02	0.05	-	0.08	0.09	0.16	0.25	0.10
SO <sub>2</sub>	0.02	-	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.03	-	0.03	-
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total</b>	<b>99.81</b>	<b>100.78</b>	<b>100.25</b>	<b>100.54</b>	<b>99.04</b>	<b>98.69</b>	<b>99.56</b>	<b>100.42</b>	<b>99.13</b>	<b>98.48</b>	<b>100.88</b>
<i>Numbers of ions on the basis of 40</i>											
Si	1.00	1.01	1.00	1.00	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.00	1.04
Ti	-	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00
Al	-	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.04
Mg	1.77	1.77	1.77	1.78	1.75	1.75	1.75	1.76	1.76	1.77	1.63
Fe	0.22	0.21	0.21	0.21	0.22	0.22	0.22	0.20	0.20	0.20	0.19
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01
Na	0.00	0.00	-	-	-	0.00	0.00	0.00	-	-	0.03
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cr	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-
S	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg#	0.89	0.89	0.89	0.90	0.89	0.89	0.89	0.90	0.90	0.90	0.90
<b>Total</b>	<b>3.00</b>	<b>2.99</b>	<b>3.00</b>	<b>3.00</b>	<b>2.99</b>	<b>2.99</b>	<b>2.99</b>	<b>2.99</b>	<b>2.99</b>	<b>2.99</b>	<b>2.95</b>

Supplementary Material Table A3: Major element composition of olivine in spinel-hercynitic																								
Massif	TURON																							
Name	TT6																							
Point	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO <sub>2</sub>	41.53	41.01	40.81	41.31	41.24	40.96	40.69	40.79	39.98	45.12	41.65	47.64	42.18	42.16	47.73	41.52	43.47	40.70	40.97	41.44	40.73	39.95	48.00	41.64
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.04	0.05	-	0.05	0.02	0.05	-	0.01	0.47	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.02	0.02	0.00	0.03	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.00	0.16	0.01	0.03	0.01	0.01	0.14	0.78	0.23	0.17	0.42	0.12	0.19	0.37	0.04	0.07	0.03	0.08	1.08	-	0.11	0.28	0.06
MgO	47.32	47.23	48.10	47.47	47.06	47.67	47.69	47.36	46.99	43.13	44.58	41.18	46.57	46.28	41.58	47.17	45.55	47.93	47.56	45.18	47.77	47.75	41.50	46.77
FeO	10.06	10.01	10.15	9.98	9.80	10.15	10.00	9.88	10.11	9.50	9.23	8.89	9.76	9.80	8.87	9.87	9.47	10.01	10.03	9.74	10.03	9.88	9.01	9.97
MnO	0.13	0.18	0.14	0.14	0.16	0.14	0.14	0.15	0.14	0.16	0.13	0.19	0.18	0.16	0.19	0.13	0.16	0.15	0.16	0.16	0.17	0.16	0.15	0.15
CaO	0.34	0.05	0.32	0.02	1.19	0.07	0.01	0.04	0.07	0.10	2.57	0.53	0.03	0.12	0.09	0.04	0.04	-	0.08	0.21	0.00	0.01	0.13	0.03
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.03	0.02	-	-	0.02	0.01	-	0.02	-	0.04	0.03	0.02	-	0.01	0.02	0.01	-	0.01	0.17	0.00	-	0.02	-
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NiO	0.38	0.34	0.40	0.37	0.36	0.41	0.45	0.41	0.41	0.31	0.36	0.22	0.40	0.37	0.25	0.37	0.34	0.41	0.45	0.35	0.40	0.42	0.27	0.42
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.03	0.17	0.01	0.03	0.03	0.08	0.22	0.47	0.07	0.21	0.15	0.05	0.27	0.15	-	0.15	-	0.06	0.54	0.09	0.06	0.07	0.08
SO <sub>2</sub>	0.01	-	-	0.01	0.02	-	0.01	-	0.00	0.00	-	0.02	-	0.02	0.01	-	-	0.01	-	0.00	0.00	0.00	-	0.00
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total</b>	<b>99.84</b>	<b>98.93</b>	<b>100.33</b>	<b>99.31</b>	<b>99.94</b>	<b>99.48</b>	<b>99.13</b>	<b>99.00</b>	<b>98.97</b>	<b>99.11</b>	<b>99.01</b>	<b>99.33</b>	<b>99.35</b>	<b>99.42</b>	<b>99.29</b>	<b>99.16</b>	<b>99.30</b>	<b>99.25</b>	<b>99.43</b>	<b>98.90</b>	<b>99.20</b>	<b>98.35</b>	<b>99.47</b>	<b>99.12</b>
<i>Numbers of ions on the basis of 40</i>																								
Si	1.02	1.02	1.00	1.02	1.01	1.01	1.01	1.01	0.99	1.10	1.03	1.15	1.04	1.04	1.15	1.02	1.06	1.01	1.01	1.02	1.01	1.00	1.15	1.03
Ti	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	-	0.00	0.01	0.00	0.00
Mg	1.73	1.74	1.76	1.74	1.72	1.75	1.76	1.75	1.74	1.57	1.65	1.48	1.71	1.69	1.49	1.73	1.66	1.77	1.75	1.67	1.76	1.78	1.49	1.72
Fe	0.21	0.21	0.21	0.21	0.20	0.21	0.21	0.20	0.21	0.19	0.19	0.18	0.20	0.20	0.19	0.21	0.19	0.21	0.21	0.20	0.21	0.21	0.18	0.21
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.01	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.01	0.00	-	0.00	-
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cr	0.00	-	-	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00
S	0.00	-	-	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg#	0.89	0.89	0.89	0.89	0.90	0.89	0.89	0.89	0.90	0.89	0.90	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.90	0.90	0.89	0.89	0.89	0.90	0.89	0.89
<b>Total</b>	<b>2.98</b>	<b>2.98</b>	<b>2.99</b>	<b>2.98</b>	<b>2.98</b>	<b>2.99</b>	<b>2.99</b>	<b>2.98</b>	<b>2.98</b>	<b>2.89</b>	<b>2.96</b>	<b>2.84</b>	<b>2.96</b>	<b>2.95</b>	<b>2.84</b>	<b>2.98</b>	<b>2.93</b>	<b>2.99</b>	<b>2.99</b>	<b>2.95</b>	<b>2.99</b>	<b>3.00</b>	<b>2.84</b>	<b>2.97</b>

Supplementary Material Table A3: Major element composition of orthopyroxene in spinel-lherzolite

Massif	MONTAUT												
Name	MP04									MP05			
Texture													
Point	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	54.86	54.53	54.45	54.32	54.47	54.58	54.25	54.61	55.17	54.87	54.56	54.29	54.52
TiO <sub>2</sub>	0.10	0.12	0.11	0.12	0.13	0.14	0.09	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10	0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.90	3.20	3.33	2.96	3.23	3.34	3.38	3.49	3.07	3.07	3.65	3.57	3.25
MgO	33.61	33.43	33.33	33.95	33.63	33.37	33.93	33.20	33.63	33.95	33.50	33.48	33.81
FeO	7.04	7.16	6.90	7.17	7.06	6.99	6.89	6.94	7.02	6.91	6.95	6.94	6.98
MnO	0.17	0.18	0.15	0.15	0.13	0.18	0.18	0.14	0.18	0.20	0.14	0.17	0.12
CaO	0.32	0.40	0.66	0.36	0.36	0.41	0.50	0.49	0.40	0.33	0.48	0.56	0.35
Na <sub>2</sub> O	0.04	0.00	0.04	0.02	0.01	0.01	0.05	0.02	-	0.05	0.01	0.04	0.00
K <sub>2</sub> O	-	0.02	0.04	0.01	-	-	-	-	0.01	0.01	-	0.00	0.01
NiO	0.03	0.04	0.09	0.10	0.12	0.05	0.07	0.05	0.06	0.07	0.10	0.10	0.08
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	0.27	0.30	0.29	0.32	0.38	0.38	0.42	0.30	0.26	0.31	0.37	0.28
SO <sub>2</sub>	0.02	0.08	-	0.02	0.01	0.00	0.03	-	-	-	0.03	-	0.01
Cl	0.00	0.02	0.02	-	0.01	-	-	-	0.02	0.01	-	0.00	-
<b>Total</b>	<b>99.39</b>	<b>99.45</b>	<b>99.44</b>	<b>99.46</b>	<b>99.50</b>	<b>99.45</b>	<b>99.75</b>	<b>99.46</b>	<b>99.96</b>	<b>99.84</b>	<b>99.83</b>	<b>99.64</b>	<b>99.50</b>
<i>Numbers of ions on the basis of 60</i>													
Si	1.91	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.89	1.90	1.91	1.91	1.90	1.89	1.90
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.12	0.13	0.14	0.12	0.13	0.14	0.14	0.14	0.13	0.13	0.15	0.15	0.13
Mg	1.75	1.74	1.74	1.77	1.75	1.74	1.76	1.73	1.74	1.76	1.74	1.74	1.76
Fe	0.21	0.21	0.20	0.21	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Mn	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Ca	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00
K	-	0.00	0.00	0.00	-	-	-	-	0.00	0.00	-	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
S	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	-	0.00	-	0.00
Cl	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-	-	-	0.00	0.00	-	0.00	-
Mg#	0.89	0.89	0.90	0.89	0.89	0.89	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
<b>Total</b>	<b>4.02</b>	<b>4.02</b>	<b>4.03</b>	<b>4.03</b>	<b>4.02</b>	<b>4.02</b>	<b>4.03</b>	<b>4.02</b>	<b>4.02</b>	<b>4.03</b>	<b>4.02</b>	<b>4.03</b>	<b>4.03</b>

Supplementary Material Table A3: Major element composition of orthopyroxene in spinel-lherzolite											
Massif	URDACH										
Name	OU1		Oufol								
Texture											
Point	1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	54.22	55.00	54.23	53.78	53.41	53.63	54.15	56.13	55.27	54.35	54.62
TiO <sub>2</sub>	0.22	0.20	0.11	0.13	0.12	0.12	0.13	0.12	0.09	0.17	0.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.70	5.60	4.30	4.42	4.60	4.72	4.13	4.07	4.82	3.23	3.46
MgO	32.10	33.40	32.15	33.01	32.73	32.58	32.76	32.81	32.36	33.08	33.11
FeO	6.68	6.14	6.65	6.70	6.74	6.84	6.80	6.70	6.71	6.74	6.68
MnO	0.15	0.16	0.13	0.15	0.12	0.15	0.14	0.16	0.17	0.18	0.16
CaO	0.60	0.50	0.40	0.46	0.59	0.40	0.48	0.31	0.39	0.37	0.63
Na <sub>2</sub> O	0.16	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0.09	0.04	0.03	0.02	0.04
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	0.00	0.01	0.00	0.00	-	0.00	0.00
NiO	0.05	0.14	0.07	0.13	0.09	0.09	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.33	0.40	0.51	0.55	0.54	0.57	0.36	0.42	0.47	0.32	0.36
SO <sub>2</sub>	-	-	0.02	0.02	0.01	-	-	-	0.03	-	0.03
Cl	-	-	0.01	-	-	-	0.01	0.01	-	0.01	0.01
<b>Total</b>	<b>99.21</b>	<b>101.56</b>	<b>98.61</b>	<b>99.36</b>	<b>98.97</b>	<b>99.14</b>	<b>99.11</b>	<b>100.83</b>	<b>100.40</b>	<b>98.54</b>	<b>99.31</b>
<i>Numbers of ions on the basis of 60</i>											
Si	1.89	1.87	1.90	1.88	1.87	1.88	1.89	1.92	1.90	1.91	1.91
Ti	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.19	0.22	0.18	0.18	0.19	0.19	0.17	0.16	0.20	0.13	0.14
Mg	1.67	1.69	1.68	1.72	1.71	1.70	1.71	1.68	1.66	1.73	1.72
Fe	0.20	0.17	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.19	0.19	0.20	0.20
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Ca	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
Na	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
K	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
S	-	-	0.00	0.00	0.00	-	-	-	0.00	-	0.00
Cl	-	-	0.00	-	-	-	0.00	0.00	-	0.00	0.00
Mg#	0.90	0.91	0.90	0.90	0.90	0.89	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
<b>Total</b>	<b>4.01</b>	<b>4.01</b>	<b>4.00</b>	<b>4.02</b>	<b>4.02</b>	<b>4.02</b>	<b>4.02</b>	<b>3.99</b>	<b>3.99</b>	4.01	4.01

Supplementary Material Table A3: Major element composition of orthopyroxene in spinel-lherzolite

Massif	TURON															
Name	TT1				TT3											
Texture	Porph. Core		Neoblast		Porph. Core				Porph. Rim				Neoblast			
Point	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	52.85	54.19	53.66	56.67	54.04	54.16	53.94	53.70	55.40	54.21	55.74	55.03	56.83	56.16	55.68	55.74
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.10	0.17	0.12	0.14	0.20	0.21	0.21	0.13	0.18	0.15	0.12	0.08	0.08	0.06	0.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.67	3.16	2.70	0.75	5.23	4.71	5.24	5.38	4.14	4.50	3.33	3.28	0.49	0.50	1.13	0.59
MgO	31.72	32.30	33.10	32.90	32.21	32.31	32.68	32.23	32.51	32.40	33.38	33.44	33.58	34.49	34.09	34.60
FeO	7.09	6.70	7.10	7.30	6.73	6.64	6.87	6.54	6.55	6.71	7.04	6.72	7.26	7.57	7.63	7.52
MnO	0.17	0.14	0.19	0.16	0.17	0.20	0.16	0.15	0.14	0.14	0.18	0.16	0.23	0.21	0.16	0.19
CaO	0.98	0.80	0.30	0.33	0.56	1.27	0.32	0.75	0.56	1.04	0.39	0.38	0.26	0.49	0.40	0.20
Na <sub>2</sub> O	0.97	0.01	0.02	0.01	0.06	0.08	0.01	0.05	0.06	0.07	0.02	0.02	0.02	0.00	0.22	0.01
K <sub>2</sub> O	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	-	0.01	-	-	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
NiO	0.14	0.08	0.08	0.09	0.10	0.14	0.07	0.05	0.05	0.10	0.10	0.09	0.07	0.08	0.11	0.08
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.58	1.24	0.92	0.12	0.49	0.48	0.38	0.51	0.35	0.42	0.20	0.16	0.22	0.15	0.22	0.22
SO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.04	-	0.00	-	0.01	-	0.00	0.00	0.00	0.01
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-	0.00	-	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
<b>Total</b>	<b>99.24</b>	<b>98.72</b>	<b>98.24</b>	<b>98.45</b>	<b>99.75</b>	<b>100.20</b>	<b>99.93</b>	<b>99.58</b>	<b>99.91</b>	<b>99.76</b>	<b>100.55</b>	<b>99.42</b>	<b>99.05</b>	<b>99.75</b>	<b>99.72</b>	<b>99.27</b>
<i>Numbers of ions on the basis of 60</i>																
Si	1.86	1.91	1.90	1.99	1.88	1.88	1.87	1.87	1.92	1.89	1.92	1.92	1.87	1.96	1.94	1.95
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Al	0.19	0.13	0.11	0.03	0.21	0.19	0.21	0.22	0.17	0.18	0.14	0.13	0.22	0.02	0.05	0.02
Mg	1.67	1.70	1.75	1.72	1.67	1.67	1.69	1.67	1.68	1.68	1.71	1.74	1.67	1.79	1.77	1.81
Fe	0.21	0.20	0.21	0.21	0.20	0.19	0.20	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.19	0.22	0.22	0.22
Mn	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
Ca	0.04	0.03	0.01	0.01	0.02	0.05	0.01	0.03	0.02	0.04	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.01
Na	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-	0.01	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.02	0.03	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
S	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	-	-	-	-	0.00
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-
Mg#	0.89	0.90	0.89	0.89	0.90	0.90	0.89	0.90	0.90	0.90	0.89	0.90	0.90	0.89	0.89	0.89
<b>Total</b>	<b>4.06</b>	<b>4.01</b>	<b>4.03</b>	<b>3.99</b>	<b>4.01</b>	<b>4.02</b>	<b>4.01</b>	<b>4.01</b>	<b>3.99</b>	<b>4.01</b>	<b>4.01</b>	<b>4.01</b>	<b>4.01</b>	<b>4.03</b>	<b>4.04</b>	<b>4.03</b>

Supplementary material Table A3: Major element composition of clinopyroxene in spinel-lherzolite

Massif	MONTAUT			URDACH							
Name	MP04			OU1				Oufol			
Texture											
Point	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	50.58	50.24	50.24	49.83	50.26	50.29	50.32	50.42	51.10	51.53	50.42
TiO <sub>2</sub>	0.47	0.50	0.50	1.50	1.14	1.13	1.09	0.57	0.50	0.58	0.46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.76	4.76	5.16	7.92	7.39	7.48	7.46	6.19	6.82	6.84	7.36
MgO	15.10	15.37	15.01	13.34	13.73	13.78	13.52	14.85	13.39	13.78	18.31
FeO	2.69	2.70	2.63	2.03	2.50	2.28	2.43	2.63	2.40	2.32	3.89
MnO	0.06	0.05	0.07	0.07	0.09	0.08	0.10	0.09	0.11	0.10	0.10
CaO	22.75	22.54	22.54	21.39	21.07	21.45	21.18	23.62	23.55	23.85	18.75
Na <sub>2</sub> O	1.10	1.17	1.15	1.84	1.87	1.72	1.76	1.79	1.80	1.83	1.29
K <sub>2</sub> O	0.00	-	0.01	0.00	0.01	-	0.01	-	-	0.01	0.00
NiO	0.03	0.06	0.03	0.03	0.01	0.01	0.06	0.04	0.00	0.02	0.10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.72	0.69	0.81	0.75	0.79	0.77	0.76	0.93	1.02	1.12	1.23
SO <sub>2</sub>	0.01	0.02	0.04	0.01	-	0.01	-	0.01	-	-	0.02
Cl	0.00	0.00	0.00	-	-	-	0.01	-	-	-	0.01
<b>Total</b>	98.27	98.11	98.17	98.71	98.86	99.02	98.70	101.13	100.70	101.99	101.93
<i>Numbers of ions on the basis of 60</i>											
Si	1.88	1.87	1.87	1.83	1.85	1.84	1.85	1.83	1.86	1.85	1.80
Ti	0.01	0.01	0.01	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01
Al	0.21	0.21	0.23	0.34	0.32	0.32	0.32	0.26	0.29	0.29	0.31
Mg	0.84	0.85	0.83	0.73	0.75	0.75	0.74	0.80	0.73	0.74	0.97
Fe	0.08	0.08	0.08	0.06	0.08	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07	0.12
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ca	0.91	0.90	0.90	0.84	0.83	0.84	0.84	0.92	0.92	0.92	0.72
Na	0.08	0.08	0.08	0.13	0.13	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.09
K	0.00	-	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-	-	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
S	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	-	-	0.00
Cl	0.00	0.00	0.00	-	-	-	0.00	-	-	-	0.00
En	0.46	0.46	0.46	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.42	0.43	0.54
Wo	0.50	0.49	0.50	0.52	0.50	0.51	0.51	0.51	0.53	0.53	0.40
Fs	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.06
Mg#	0.91	0.91	0.91	0.92	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.89
<b>Total</b>	4.03	4.04	4.04	4.01	4.02	4.02	4.01	4.07	4.04	4.04	4.06



Supplementary material Table A3: Major element composition of clinopyroxene in spinel-lherzolite																				
Massif	TURON																			
Name	TT1				TT3															
Texture	Porph core		Neoblast		Porph core							Porph rim				Neoblast				
Point	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO <sub>2</sub>	49.78	50.69	50.34	50.25	49.78	50.69	51.61	50.97	48.03	50.67	51.41	50.34	50.25	51.65	51.54	50.86	51.43	50.87	51.51	51.99
TiO <sub>2</sub>	0.79	0.77	0.79	0.78	0.79	0.77	0.76	0.64	1.24	0.70	0.71	0.79	0.78	0.71	0.74	0.67	1.28	0.77	1.03	1.13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.33	7.28	6.74	7.01	7.33	7.28	7.54	7.55	8.96	7.31	7.34	6.74	7.01	7.26	7.11	2.96	3.35	4.27	2.43	2.50
MgO	13.46	13.56	14.27	14.03	13.46	13.56	13.34	13.49	14.98	14.07	13.61	14.27	14.03	13.71	13.34	14.97	16.78	13.88	15.80	15.98
FeO	3.41	3.34	3.29	3.42	3.41	3.34	2.59	2.65	3.28	2.32	2.36	3.29	3.42	2.51	2.36	3.01	2.80	2.60	2.66	2.51
MnO	0.08	0.08	0.07	0.09	0.08	0.08	0.07	0.11	0.09	0.09	0.11	0.07	0.09	0.08	0.06	0.10	0.08	0.09	0.07	0.09
CaO	20.73	20.21	21.42	21.85	20.73	20.21	23.21	23.01	20.77	22.80	23.39	21.42	21.85	23.42	23.38	24.13	21.90	21.81	23.43	23.42
Na <sub>2</sub> O	1.61	2.07	1.36	1.26	1.61	2.07	2.10	2.15	2.29	2.13	2.10	1.36	1.26	2.16	1.98	0.78	0.99	1.86	0.88	0.82
K <sub>2</sub> O	-	-	-	0.01	0.00	-	-	0.00	0.01	-	-	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	1.14	0.00	0.00
NiO	0.06	-	0.06	-	0.06	0.00	0.02	0.01	0.06	0.03	0.02	0.06	-	0.07	0.05	0.03	0.04	0.03	0.05	0.03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.64	0.90	0.54	0.59	0.64	0.90	0.86	0.88	0.96	0.92	0.85	0.54	0.59	0.82	0.85	2.49	2.35	2.12	1.53	1.29
SO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	0.03	0.02	0.02	-	0.04	0.00	0.01	0.02	-	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
Cl	-	-	-	-	0.01	0.01	-	-	0.00	-	-	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02
<b>Total</b>	<b>97.89</b>	<b>98.90</b>	<b>98.88</b>	<b>99.29</b>	<b>97.89</b>	<b>98.94</b>	<b>102.12</b>	<b>101.49</b>	<b>100.66</b>	<b>101.08</b>	<b>101.90</b>	<b>98.91</b>	<b>99.32</b>	<b>102.40</b>	<b>101.45</b>	<b>100.02</b>	<b>101.00</b>	<b>99.45</b>	<b>99.39</b>	<b>99.78</b>
<i>Numbers of ions on the basis of 60</i>																				
Si	1.85	1.86	1.86	1.85	1.85	1.86	1.85	1.84	1.75	1.83	1.84	1.85	1.85	1.84	1.85	1.88	1.87	1.89	1.90	1.91
Ti	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03
Al	0.32	0.32	0.29	0.30	0.32	0.32	0.32	0.32	0.39	0.31	0.31	0.29	0.30	0.31	0.30	0.13	0.14	0.19	0.11	0.11
Mg	0.75	0.74	0.78	0.77	0.75	0.74	0.71	0.72	0.81	0.76	0.73	0.78	0.77	0.73	0.72	0.82	0.91	0.77	0.87	0.87
Fe	0.11	0.10	0.10	0.11	0.11	0.10	0.08	0.08	0.10	0.07	0.07	0.10	0.11	0.07	0.07	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ca	0.83	0.80	0.85	0.86	0.83	0.80	0.89	0.89	0.81	0.88	0.90	0.85	0.86	0.90	0.90	0.95	0.85	0.87	0.93	0.92
Na	0.12	0.15	0.10	0.09	0.12	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15	0.15	0.10	0.09	0.15	0.14	0.06	0.07	0.13	0.06	0.06
K	-	-	-	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.05	0.00	0.00
Ni	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.07	0.07	0.06	0.04	0.04
S	-	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00
Cl	-	-	-	-	0.00	0.00	-	-	0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00
En	0.44	0.45	0.45	0.44	0.44	0.45	0.42	0.43	0.47	0.44	0.43	0.45	0.44	0.43	0.42	0.44	0.49	0.45	0.46	0.47
Wo	0.49	0.48	0.49	0.50	0.49	0.48	0.53	0.52	0.47	0.52	0.53	0.49	0.50	0.53	0.53	0.51	0.46	0.51	0.49	0.49
Fs	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06	0.04	0.04	0.06	0.06	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04
Mg#	0.88	0.88	0.89	0.88	0.88	0.88	0.90	0.90	0.89	0.92	0.91	0.89	0.88	0.91	0.91	0.90	0.91	0.90	0.91	0.92
<b>Total</b>	<b>4.02</b>	<b>4.02</b>	<b>4.02</b>	<b>4.02</b>	<b>4.02</b>	<b>4.02</b>	<b>4.04</b>	<b>4.05</b>	<b>4.09</b>	<b>4.06</b>	<b>4.05</b>	<b>4.02</b>	<b>4.02</b>	<b>4.05</b>	<b>4.03</b>	<b>4.03</b>	<b>4.03</b>	<b>4.06</b>	<b>4.03</b>	<b>4.02</b>

Supplementary Material Table A3: Major element composition of spinel and magnetite in spinel-ilherzolite																		
Massif	MONTAUT									URDACH				TURON				
Name	MP05									OU1		TU2		TT1				
Mineral	Spinel (core)				Spinel (rim)			Magnetite		Spinel (core)		Magnetite		Spinel (core)			Magnetite	
Point	1	2	3	4	5	6	7	1	2	1	2	1	2	1	2	3	1	2
SiO <sub>2</sub>	0.05	0.05	0.07	0.05	0.05	0.04	0.11	0.35	0.40	0.05	0.06	0.95	1.71	0.02	0.07	0.02	0.09	0.06
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.03	0.01	0.05	0.05	0.01	0.03	-	-	0.04	0.02	0.10	0.05	0.07	0.01	0.12	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.94	50.89	54.27	52.25	53.02	44.25	39.16	0.01	0.00	57.48	57.20	-	0.08	37.02	36.36	39.01	0.04	-
MgO	18.23	16.77	17.78	17.15	17.36	14.42	12.81	1.20	5.05	13.19	13.19	0.59	0.57	21.24	20.73	20.79	0.04	0.01
FeO	14.75	17.43	15.65	16.94	16.04	21.26	23.98	89.36	74.01	19.46	19.58	90.92	89.26	13.28	13.23	14.21	45.54	51.37
MnO	0.33	0.39	0.34	0.38	0.38	0.57	0.73	0.28	4.55	0.01	0.02	0.08	-	0.11	0.12	0.12	-	-
CaO	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.03	0.28	0.25	0.05	0.10	0.00	0.07	0.01	0.03	0.03
Na <sub>2</sub> O	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.22	0.26	0.00	0.02	0.05	0.04	0.02	0.02	0.06	0.06	0.07
K <sub>2</sub> O								-	-			-	-	2.94	0.00	0.01	-	-
NiO	0.37	0.30	0.34	0.38	0.32	0.24	0.22	0.23	0.10			0.00	0.00	0.45	0.44	0.37	37.43	35.29
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.82	14.06	11.09	12.61	12.39	18.50	21.44	-	0.01	9.24	9.12	0.01	0.15	21.89	25.69	22.37	0.02	0.02
SO <sub>2</sub>								-	-			-	-	0.01	0.01	0.02	-	-
Cl	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	-	-	0.03	0.01	-	-	0.01	0.00	0.01	-	-
Total	100.56	99.92	99.56	99.85	99.64	99.34	98.49	91.67	84.43	99.79	99.46	92.75	91.97	97.06	96.76	97.11	83.25	86.84
<i>Numbers of ions on the basis of 40</i>																		
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.05	0.09	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
Al	1.71	1.63	1.71	1.67	1.68	1.49	1.37	0.00	0.00	1.82	1.82	-	0.00	1.28	1.25	1.32	0.00	-
Mg	0.72	0.68	0.71	0.69	0.70	0.61	0.57	0.09	0.40	0.53	0.53	0.04	0.04	0.93	0.90	0.89	0.00	0.00
Fe	0.33	0.40	0.35	0.38	0.36	0.51	0.59	3.84	3.32	0.44	0.44	3.84	3.76	0.32	0.32	0.34	2.22	2.40
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.21	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	-	-
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-	0.11	0.00	0.00	-	-
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	-	-	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	1.76	1.59
Cr	0.25	0.30	0.23	0.27	0.26	0.42	0.50	-	0.00	0.20	0.19	0.00	0.01	0.51	0.59	0.51	0.00	0.00
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00	-	-
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	-	-	0.00	-	0.00	-	-
Mg#	0.69	0.63	0.67	0.64	0.66	0.55	0.49			0.55	0.55			0.74	0.74	0.72		
Cr#	0.13	0.16	0.12	0.14	0.14	0.22	0.27			0.10	0.10			0.28	0.32	0.28		
Total	3.02	3.03	3.02	3.03	3.02	3.05	3.06	3.99	3.99	2.99	2.99	3.95	3.91	3.16	3.08	3.08	4.00	4.00

Supplementary Material Table A3: Major element composition of amphibole in spinel-lherzolite

<b>Massif</b>	<b>MONTAUT</b>	<b>URDACH</b>		
<b>Name</b>	MP01	OU1		
<b>Mineral</b>	Amp	Amp		
<b>Point</b>	1	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	51.57	43.85	48.2	42.1
TiO <sub>2</sub>	1.90	1.04	0.58	4.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.89	11.71	8.87	13.39
MgO	17.70	18.15	20.14	16.57
FeO	3.30	5.62	4.71	4.38
MnO	0.09	0.06	0.08	0.08
CaO	11.42	11.85	11.63	11.79
Na <sub>2</sub> O	2.82	2.23	1.62	3.02
K <sub>2</sub> O	0.00	0.23	0.12	0.09
NiO	0.00	0.09	0.09	0.1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.71	0.96	0.38	0.71
SO <sub>2</sub>	0.00	0.07	0.04	0.01
Cl	0.03	0.39	0.18	0.01
<b>Total</b>	97.43	96.25	96.64	96.45
<i>Numbers of ions on the basis of 230</i>				
Si	7.19	6.38	6.86	6.08
Ti	0.20	0.11	0.06	0.46
Al	1.30	2.01	1.49	2.28
Mg	3.68	3.94	4.27	3.57
Fe	0.38	0.68	0.56	0.53
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01
Ca	1.71	1.85	1.77	1.83
Na	0.76	0.63	0.45	0.85
K	0.00	0.04	0.02	0.02
Ni	0.00	0.01	0.01	0.01
Cr	0.08	0.11	0.04	0.08
S	0.00	0.01	0.01	0.00
Cl	0.01	0.10	0.04	0.00
Total	15.31	15.87	15.59	15.71

Supplementary Material Table A3: Major element composition of plagioclase in spinel-lherzolite

<b>Massif</b>	<b>TURON</b>	
<b>Name</b>	TT3	
<b>Mineral</b>	Plg	
<b>Point</b>	1	2
SiO <sub>2</sub>	53.40	52.38
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.90	28.03
MgO	5.87	0.39
FeO	1.62	0.43
MnO	0.00	0.01
CaO	7.35	10.15
Na <sub>2</sub> O	5.75	5.89
K <sub>2</sub> O	0.04	0.10
NiO	0.05	0.00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14	0.43
SO <sub>2</sub>	0.01	-
Cl	0	0
<b>Total</b>	102.17	97.88
<i>Numbers of ions on the basis of 80</i>		
Si	2.37	2.43
Ti	0.00	0.00
Al	1.46	1.53
Mg	0.39	0.03
Fe	0.06	0.02
Mn	0.00	0.00
Ca	0.35	0.50
Na	0.50	0.53
K	0.00	0.01
Ni	0.00	0.00
Cl	-	-
Cr	0.00	0.02
S	0.00	-
ab	0.59	0.51
an	0.41	0.49
Total	5.14	5.06

Supplementary Material Table A3: Major element composition of calcite in spinel-lherzolite											
Massif	URDACH										
Name	OU1			Oufol							
Point	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	0.36	0.11	0.05	0.14	0.05	0.55	0.02	-	0.37	0.01	0.00
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	0.05	0.03	-	0.04	-	-	0.02	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	0.85	1.12	1.68	0.26	0.26	0.31	0.18	-	0.36	0.27	0.74
FeO	0.15	0.01	0.02	0.01	0.00	-	-	0.01	0.02	0.02	-
MnO	0.03	-	0.03	0.17	0.11	0.12	0.05	0.06	0.06	0.05	0.00
CaO	56.92	53.65	53.70	57.13	56.24	55.02	59.02	59.39	57.01	58.49	56.57
Na <sub>2</sub> O	-	-	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	0.03	-	-	-	-	0.03	-	0.12	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0.01	0.03	0.01	0.01	-	0.01	-	0.02	0.01
SO <sub>2</sub>	0.07	0.14	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	0.06	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total</b>	58.45	55.08	55.58	57.79	56.70	56.01	59.36	59.47	57.93	58.89	57.32
<i>Numbers of ions on the basis of 3O</i>											
Si	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	-	0.02	0.00	0.00
Ti	-	-	-	0.00	0.00	-	0.00	-	-	0.00	-
Al	-	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	0.06	0.08	0.12	0.02	0.02	0.02	0.01	-	0.03	0.02	0.05
Fe	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	-
Mn	0.00	-	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	2.89	2.89	2.86	2.96	2.97	2.92	2.98	3.00	2.93	2.97	2.95
Na	-	-	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-
K	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	0.00	-	-	-	-	0.00	-	0.00	-	-
Cr	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00
S	0.00	0.01	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	0.00	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total</b>	2.98	2.99	3.00	2.99	3.00	2.97	3.00	3.00	2.98	3.00	3.00

Supplementary Material Table A3: Major element composition of serpentine in spinel-therzolit

MONTAUT																									
MP01																									
Massif																									
Name																									
Texture	Mesh		Bastite			Vein MV1			Vein MV2						Vein MV3										
Point	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
SiO <sub>2</sub>	45.30	46.53	44.88	44.48	44.44	44.13	42.94	43.51	44.03	44.73	45.02	42.58	44.46	44.04	44.54	44.42	45.21	44.92	43.97	43.89	44.69	44.96	43.53	42.48	42.37
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.04	0.00	0.04	0.07	0.04	0.07	0.03	0.04	0.03	0.06	0.01	0.02	0.04	0.00	0.04	0.06	0.06	0.09	0.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18	0.47	2.36	1.65	1.72	2.80	0.85	1.18	0.28	0.28	0.65	0.44	0.46	0.28	0.63	0.68	0.64	0.26	0.68	0.63	0.65	0.67	0.63	0.49	0.63
MgO	39.64	38.11	39.23	39.15	38.95	39.08	39.64	39.19	39.46	39.57	39.91	39.82	39.67	37.23	40.81	40.58	40.91	40.81	40.45	40.59	40.37	40.39	40.26	40.43	40.06
FeO	2.21	2.51	1.77	1.77	1.71	1.64	2.05	2.23	1.74	1.91	1.75	1.75	1.69	4.65	1.51	1.63	1.62	1.57	1.61	1.58	1.59	1.63	1.62	1.28	1.50
MnO	0.07	0.10	0.11	0.09	0.06	0.07	0.10	0.07	0.04	0.01	0.05	0.04	0.04	0.31	0.02	0.06	0.02	0.05	0.03	0.05	0.04	0.01	0.05	0.02	0.01
CaO	0.04	0.04	0.01	0.05	0.05	0.03	0.02	0.07	0.04	0.02	0.13	0.05	0.02	0.06	0.04	0.03	0.03	0.06	0.02	0.03	0.03	0.03	0.05	0.03	0.06
Na <sub>2</sub> O	-	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	-	0.10	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.00
K <sub>2</sub> O	0.00	0.01	-	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	-	0.00	0.01	-	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	-	0.00	-	0.01	0.01	-	0.01
NiO	0.10	0.04	0.05	0.25	0.16	0.05	0.04	0.06	0.14	0.16	0.02	0.17	0.04	0.08	0.20	0.21	0.20	0.15	0.28	0.18	0.15	0.17	0.18	0.15	0.13
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.01	0.03	0.16	0.09	0.12	-	0.04	-	-	0.02	0.03	0.02	0.00	0.01	0.03	0.02	-	0.01	0.09	0.04	0.03	0.03	0.04	0.01
SO <sub>2</sub>	0.08	0.10	0.07	0.07	0.07	0.08	0.13	0.13	0.08	0.08	0.10	0.07	0.05	0.07	0.06	0.05	0.06	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.08	0.06	0.05
Cl	87.67	87.94	88.52	87.73	87.31	88.06	85.84	86.49	85.86	86.86	87.71	85.04	86.48	86.89	87.88	87.80	88.75	87.92	87.19	87.13	87.71	88.04	86.52	85.08	84.85
<i>Numbers of ions on the basis of 70</i>																									
Si	2.08	2.13	2.04	2.04	2.05	2.02	2.03	2.04	2.07	2.08	2.07	2.03	2.07	2.08	2.04	2.04	2.05	2.06	2.04	2.03	2.05	2.06	2.03	2.02	2.02
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.01	0.03	0.13	0.09	0.09	0.15	0.05	0.06	0.02	0.02	0.04	0.02	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03	0.01	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04
Mg	2.72	2.60	2.66	2.68	2.68	2.66	2.79	2.73	2.76	2.74	2.73	2.82	2.75	2.62	2.79	2.78	2.77	2.79	2.79	2.80	2.76	2.75	2.80	2.86	2.84
Fe	0.09	0.10	0.07	0.07	0.07	0.06	0.08	0.09	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.18	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-	0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Mg#	0.97	0.96	0.98	0.98	0.98	0.98	0.97	0.97	0.98	0.97	0.98	0.98	0.98	0.93	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
Total	4.92	4.87	4.90	4.91	4.91	4.91	4.96	4.94	4.93	4.92	4.92	4.97	4.92	4.93	4.94	4.94	4.94	4.94	4.95	4.95	4.93	4.93	4.96	4.97	4.97



Supplementary Material Table A3: Major element composition of serpentine in spinel-lherzolite																								
Massif		MONTAUT																						
Name		MP04											MP05											
Texture		Mesh			Vein MV1				Vein MV3				Bastite				Vein MV1					Vein MV2		
Point		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>		42.39	40.91	39.73	43.15	39.97	40.66	41.42	41.96	43.44	44.27	42.73	43.88	41.06	41.97	45.03	42.27	42.37	45.13	43.54	43.14	43.86	41.65	44.40
TiO <sub>2</sub>		0.01	-	0.02	0.01	0.06	0.08	0.03	0.06	0.01	0.03	0.01	0.03	0.06	0.01	0.05	0.05	0.05	0.07	0.01	0.03	0.01	0.00	0.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.01	0.01	0.00	1.95	1.36	2.80	0.92	0.16	0.14	0.13	0.28	0.45	1.19	3.99	2.75	2.84	0.62	0.92	0.21	0.21	0.26	0.05	0.52
MgO		40.83	39.86	40.87	39.69	41.06	38.31	38.83	39.66	40.50	39.58	40.53	39.76	38.82	39.10	37.45	36.94	39.10	39.65	39.69	40.08	39.90	39.77	39.81
FeO		2.42	3.88	6.50	2.21	2.67	3.00	3.31	2.89	2.21	2.84	2.07	1.76	4.03	3.19	1.75	2.78	2.57	1.26	2.32	2.00	2.03	2.95	1.81
MnO		0.04	0.03	0.09	0.11	0.06	0.11	0.14	0.06	0.03	0.07	0.02	0.07	0.12	0.11	0.07	0.12	0.10	0.06	0.08	0.10	0.06	0.11	0.08
CaO		0.00	0.02	0.01	0.02	0.01	0.05	0.04	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.06	0.02	0.38	0.04	0.04	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03
Na <sub>2</sub> O		0.01	-	-	0.00	0.02	0.01	0.03	0.04	0.01	0.02	-	0.03	0.01	0.02	0.07	0.05	0.02	-	0.01	0.01	-	0.02	-
K <sub>2</sub> O		-	0.00	0.01	-	-	0.01	0.01	-	0.00	-	-	0.01	0.00	-	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	-
NiO		0.30	0.25	0.18	0.01	0.05	0.04	0.48	0.06	0.03	0.10	0.05	0.02	0.07	0.07	0.05	-	0.06	0.04	0.07	0.03	0.02	0.20	0.02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.01	-	0.01	0.04	0.14	0.32	0.09	-	-	-	0.03	0.03	0.10	0.19	0.23	0.25	0.01	0.05	0.03	-	0.02	-	-
SO <sub>2</sub>		0.28	0.33	0.15	0.04	0.19	0.17	0.19	0.17	0.10	0.17	0.09	0.11	0.29	0.19	0.09	0.13	0.26	0.10	0.13	0.09	0.10	0.31	0.08
Cl		86.31	85.29	87.58	87.24	85.60	85.56	85.47	85.09	86.49	87.22	85.82	86.15	85.76	87.90	87.54	85.82	85.21	87.34	86.13	85.69	86.29	85.09	86.77
<i>Numbers of ions on the basis of 70</i>																								
Si		2.00	1.98	1.90	2.00	1.91	1.94	1.99	2.01	2.03	2.06	2.02	2.05	1.97	1.94	2.06	2.00	2.02	2.07	2.05	2.04	2.05	2.00	2.06
Ti		0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al		0.00	0.00	0.00	0.11	0.08	0.16	0.05	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.07	0.22	0.15	0.16	0.03	0.05	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03
Mg		2.88	2.87	2.92	2.74	2.93	2.73	2.78	2.83	2.83	2.75	2.85	2.78	2.78	2.69	2.56	2.61	2.78	2.72	2.78	2.82	2.78	2.85	2.76
Fe		0.10	0.16	0.26	0.09	0.11	0.12	0.13	0.12	0.09	0.11	0.08	0.07	0.16	0.08	0.07	0.11	0.10	0.05	0.09	0.08	0.08	0.12	0.07
Mn		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na		0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	-
K		-	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	-	0.00	-	-	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
Ni		0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Cr		0.00	-	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-	-
Cl		0.02	0.03	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Mg#		0.97	0.95	0.92	0.97	0.96	0.96	0.95	0.96	0.97	0.96	0.97	0.98	0.95	0.97	0.97	0.96	0.96	0.98	0.97	0.97	0.97	0.96	0.98
Total		5.02	5.05	5.11	4.95	5.06	4.99	5.00	5.00	4.97	4.95	4.98	4.94	5.02	4.97	4.87	4.93	4.98	4.91	4.96	4.96	4.95	5.02	4.93

Supplementary Material Table A3: Major element composition of serpentine in spinel-lherzolite

Massif	URDACH														
Name	TU6										OU1				
Texture	Mesh			Bastite							Mesh				
Point	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	39.91	40.88	42.62	36.96	37.15	39.71	38.04	38.80	37.16	35.57	42.65	42.44	42.78	43.33	43.29
TiO <sub>2</sub>	0.04	0.02	0.07	0.31	0.14	0.02	0.13	0.06	0.47	0.70	0.06	0.07	0.07	0.02	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.06	2.07	2.14	6.21	4.75	2.41	3.48	5.11	6.52	7.85	4.46	4.61	3.19	0.68	0.69
MgO	37.81	35.98	35.49	35.69	35.66	39.38	37.00	34.97	34.94	34.31	33.35	33.35	34.03	38.71	38.95
FeO	8.00	6.95	6.69	7.68	8.12	5.44	7.81	7.72	7.83	8.28	5.64	5.66	5.68	2.94	2.97
MnO	0.09	0.13	0.12	0.11	0.10	0.08	0.09	0.07	0.08	0.13	0.14	0.13	0.11	0.04	0.02
CaO	0.05	0.13	0.14	0.03	0.05	0.05	0.03	0.07	0.07	0.02	0.22	0.29	0.25	0.07	0.06
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.01	0.03	0.00	0.02	0.10	0.13	0.10	0.01	-	0.04	0.04	0.05	0.04	0.03
K <sub>2</sub> O	-	-	0.01	-	0.01	0.02	0.00	0.03	0.00	-	0.05	0.06	0.03	0.01	0.01
NiO	0.23	0.35	0.38	0.36	0.18	0.06	0.12	0.26	0.18	0.08	0.03	0.05	0.06	0.02	0.03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	-	0.07	0.47	0.49	0.03	0.47	0.38	0.87	1.11	0.30	0.36	0.30	0.03	-
SO <sub>2</sub>	0.10	0.11	0.13	0.03	0.20	0.09	0.27	0.13	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03
Cl	87.35	86.61	87.88	87.85	86.86	87.39	87.56	87.69	88.18	88.06	86.99	87.10	86.57	85.91	86.07
<i>Numbers of ions on the basis of 70</i>															
Si	1.92	1.97	2.01	1.77	1.81	1.89	1.84	1.86	1.78	1.71	2.01	2.00	2.03	2.05	2.04
Ti	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	-
Al	0.06	0.12	0.12	0.35	0.27	0.13	0.20	0.29	0.37	0.44	0.25	0.26	0.18	0.04	0.04
Mg	2.72	2.58	2.50	2.55	2.59	2.79	2.66	2.50	2.49	2.46	2.34	2.34	2.41	2.72	2.74
Fe	0.32	0.28	0.26	0.31	0.33	0.22	0.32	0.31	0.31	0.33	0.22	0.22	0.23	0.12	0.12
Mn	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	-	-	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	-	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02	0.01	0.03	0.04	0.01	0.01	0.01	0.00	-
Cl	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg#	0.89	0.90	0.90	0.89	0.89	0.93	0.89	0.89	0.89	0.88	0.91	0.91	0.91	0.96	0.96
Total	5.05	4.98	4.94	5.03	5.06	5.06	5.08	5.00	5.01	5.02	4.86	4.87	4.88	4.94	4.94

Supplementary Material Table A3: Major element composition of serpentine in spinel-lherzolite

Massif	URDACH																	
Name	OU1														Oufol			
Texture	Vein									Vein UV4					Bastite			Vein UV4
Point	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	40.50	40.71	39.96	42.65	43.84	42.44	43.28	43.79	42.78	41.52	42.87	42.19	42.59	42.67	39.60	39.37	39.60	42.23
TiO <sub>2</sub>	0.17	0.01	0.03	0.06	0.05	0.07	0.07	0.02	0.07	0.02	-	0.03	0.01	0.03	1.45	0.02	1.45	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.88	4.21	3.57	4.46	1.87	4.61	2.05	2.12	3.19	0.65	0.64	0.63	0.60	0.67	5.56	5.49	5.56	0.68
MgO	35.73	36.85	37.33	33.35	33.80	33.35	35.01	34.42	34.03	42.43	42.02	42.87	42.92	41.70	32.17	38.21	32.17	42.55
FeO	5.59	4.98	5.82	5.64	6.16	5.66	6.13	5.75	5.68	2.56	2.82	2.38	2.06	2.62	6.88	4.50	6.88	2.47
MnO	0.12	0.08	0.12	0.14	0.14	0.13	0.09	0.11	0.11	0.04	0.05	0.04	0.06	0.04	0.32	0.07	0.32	0.04
CaO	0.27	0.27	0.19	0.22	0.19	0.29	0.29	0.29	0.25	0.06	0.03	0.03	0.05	0.08	0.23	0.13	0.23	0.05
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.01	0.00	0.04	0.04	0.04	-	0.03	0.05	0.02	0.04	0.01	0.03	0.02	0.06	0.01	0.06	0.03
K <sub>2</sub> O	0.02	0.03	0.01	0.05	0.04	0.06	0.02	0.02	0.03	-	0.01	0.02	0.01	0.01	0.08	0.00	0.08	0.00
NiO	0.07	0.06	0.09	0.03	0.03	0.05	0.26	0.21	0.06	-	-	0.03	0.02	0.01	0.06	0.03	0.06	0.03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38	-	0.01	0.30	0.08	0.36	-	0.02	0.30	-	-	0.01	0.02	-	0.34	0.00	0.34	-
SO <sub>2</sub>	0.06	0.04	0.12	0.03	0.02	0.02	0.04	0.04	0.03	0.01	0.03	0.00	0.00	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01
Cl	86.78	87.25	87.24	86.99	86.26	87.10	87.24	86.81	86.57	87.32	88.50	88.24	88.37	87.84	86.77	87.86	86.77	88.11
<i>Numbers of ions on the basis of 70</i>																		
Si	1.93	1.92	1.90	2.01	2.09	2.00	2.04	2.07	2.03	1.94	1.97	1.95	1.96	1.98	1.90	1.84	1.90	1.95
Ti	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00
Al	0.22	0.23	0.20	0.25	0.10	0.26	0.11	0.12	0.18	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.31	0.30	0.31	0.04
Mg	2.54	2.59	2.65	2.34	2.40	2.34	2.46	2.43	2.41	2.96	2.89	2.95	2.94	2.88	2.30	2.67	2.30	2.93
Fe	0.22	0.20	0.23	0.22	0.25	0.22	0.24	0.23	0.23	0.10	0.11	0.09	0.08	0.10	0.28	0.18	0.28	0.10
Mn	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.01	-	0.00	0.01	0.00	0.01	-	0.00	0.01	-	-	0.00	0.00	-	0.01	0.00	0.01	-
Cl	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg#	0.92	0.93	0.92	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.97	0.96	0.97	0.97	0.97	0.89	0.94	0.89	0.97
Total	4.95	4.97	5.01	4.86	4.86	4.87	4.90	4.88	4.88	5.04	5.01	5.03	5.02	5.01	4.89	5.01	4.89	5.03

Supplementary Material Table A3: Major element composition of serpentine in spinel-lherzolite																
Massif	TURON															
Name	TT3															
Texture	Mesh															
Point	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO <sub>2</sub>	40.62	42.27	40.72	39.00	41.38	40.61	40.45	41.63	40.78	41.25	39.12	40.10	42.26	41.45	41.46	42.62
TiO <sub>2</sub>	0.07	0.01	-	0.03	0.02	-	0.02	-	-	0.02	0.03	-	0.05	0.04	0.06	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43	0.05	0.19	0.00	0.09	0.01	0.02	0.03	0.05	0.25	0.01	0.01	1.85	1.44	1.34	1.76
MgO	38.00	38.47	37.39	39.29	38.48	39.48	38.06	37.97	38.33	37.87	39.56	37.67	34.99	37.07	36.92	35.24
FeO	7.24	5.55	7.61	7.48	6.30	7.06	7.07	6.44	7.47	6.08	6.86	7.11	6.68	6.82	6.60	6.07
MnO	0.05	0.04	0.06	0.07	0.09	0.06	0.03	0.07	0.04	0.04	0.06	0.06	0.08	0.06	0.05	0.06
CaO	0.06	0.06	0.09	0.03	0.10	0.05	0.02	0.08	0.03	0.09	0.04	0.05	0.19	0.13	0.16	0.22
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.06	0.05	0.03	0.08	0.02	0.03	0.04	0.07	0.07	0.01	0.03	0.03	0.03	0.13	0.24
K <sub>2</sub> O	0.00	0.01	-	0.01	0.01	-	0.00	-	0.00	0.02	0.01	-	0.02	0.01	0.02	0.04
NiO	0.28	0.21	0.37	0.35	0.26	0.35	0.34	0.31	0.44	0.31	0.27	0.30	0.39	0.29	0.34	0.45
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.03	-	0.01	0.01	-	0.02	0.01	0.02	0.01	-	0.03	0.18	0.01	-	0.02
SO <sub>2</sub>	0.11	0.10	0.07	0.10	0.10	0.06	0.09	0.09	0.08	0.14	0.11	0.09	0.09	0.10	0.06	0.06
Cl	86.95	86.85	86.56	86.41	86.92	87.71	86.15	86.65	87.32	86.16	86.06	85.43	86.80	87.45	87.14	86.82
<i>Numbers of ions on the basis of 70</i>																
Si	1.96	2.01	1.97	1.90	1.98	1.94	1.97	2.00	1.96	1.99	1.91	1.97	2.02	1.97	1.98	2.03
Ti	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	-	-	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.10	0.08	0.08	0.10
Mg	2.73	2.73	2.70	2.86	2.75	2.81	2.76	2.72	2.75	2.73	2.88	2.75	2.49	2.63	2.63	2.50
Fe	0.29	0.22	0.31	0.31	0.25	0.28	0.29	0.26	0.30	0.25	0.28	0.29	0.27	0.27	0.26	0.24
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Na	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02
K	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Cr	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.01	0.00	-	0.00
Cl	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
Mg#	0.90	0.93	0.90	0.90	0.92	0.91	0.91	0.91	0.90	0.92	0.91	0.90	0.90	0.91	0.91	0.91
Total	5.04	5.00	5.03	5.10	5.03	5.06	5.04	5.01	5.05	5.02	5.10	5.04	4.93	4.99	4.99	4.94

Supplementary Material Table A4: Sample location, type and major element whole rock composition of peridotites

Sample	Major elements XRF (wt.%)														
	SiO2	TiO2	Al2O3	MgO	Fe2O3 Tot	MnO	CaO	Na2O	K2O	Cr2O3	P2O5	LOI 105	LOI 1000	Total	Mg#
<b>Montaut</b>															
MP01	41.17	0.13	3.37	34.85	6.98	0.19	1.88	0.14	0.03	0.34	0.02	1.19	10.64	100.9	95.2
MP02	41.24	0.11	2.86	33.18	6.75	0.25	2.49	0.10	0.04	0.35	0.01	2.38	12.16	101.9	95.2
MP03	45.99	0.15	3.68	29.52	7.12	0.17	5.96	0.39	0.08	0.27	0.01	0.84	6.48	100.7	94.3
MP04	40.42	0.10	1.75	36.79	9.06	0.14	1.93	0.14	0.05	0.27	0.01	0.83	9.24	100.7	94.2
MP05	40.47	0.08	2.27	37.42	8.81	0.18	1.76	0.16	0.05	0.33	0.01	0.59	8.15	100.3	94.4
MP06	40.24	0.08	2.46	35.13	7.83	0.19	1.59	0.07	0.04	0.35	0.01	1.11	11.50	100.6	94.7
MP07	36.65	0.06	1.37	35.32	12.51	0.16	0.16	0.00	0.01	0.22	0.02	1.62	12.95	101.0	91.9
<b>Turon</b>															
TT1	44.64	0.13	3.31	39.20	9.22	0.13	2.80	0.19	0.02	0.34	0.01	0.24	0.65	100.9	94.4
TT2	44.40	0.13	3.46	37.85	8.54	0.13	2.48	0.21	0.02	0.37	0.01	0.48	3.00	101.1	94.7
TT3	43.18	0.10	2.82	38.45	8.58	0.13	2.33	0.10	0.03	0.36	0.01	0.77	4.46	101.3	94.7
TT4	43.77	0.15	3.84	35.96	8.58	0.13	2.85	0.21	0.03	0.37	0.01	0.78	4.63	101.3	94.4
TT5	45.80	0.23	4.80	36.55	8.58	0.14	3.58	0.27	0.03	0.38	0.01	0.15	0.34	100.9	94.5
TT6	45.00	0.13	3.47	38.42	8.94	0.14	3.25	0.21	0.02	0.34	0.01	0.28	0.51	100.7	94.5
TT7	44.55	0.14	3.34	38.27	8.94	0.13	3.30	0.30	0.02	0.31	0.01	0.36	1.69	101.4	94.5
TT8	44.88	0.12	3.27	39.61	8.97	0.13	2.80	0.22	0.01	0.38	0.01	0.13	0.21	100.7	94.6
TT9	44.97	0.14	3.54	38.65	9.00	0.14	3.10	0.24	0.02	0.36	0.01	0.15	0.02	100.3	94.5
TT10	43.09	0.13	3.34	37.83	9.12	0.14	2.57	0.20	0.09	0.38	0.01	0.77	3.48	101.2	94.3
TT11	41.97	0.05	1.56	40.00	8.37	0.12	0.81	<0.02	0.01	0.37	0.01	1.02	6.32	100.6	95.0
TT12	45.02	0.22	4.67	36.38	9.64	0.14	3.61	0.40	0.02	0.34	0.01	0.28	0.19	100.9	93.8
<b>Urdach</b>															
OU1	31.93	0.25	2.96	25.09	6.00	0.12	14.28	0.21	0.04	0.29	0.02	1.39	19.07	101.7	94.4
OUFOL	38.51	0.08	2.34	33.95	7.95	0.10	5.97	0.09	0.03	0.30	0.01	0.79	11.23	101.3	94.5
UL	38.84	0.05	2.55	35.38	7.38	0.11	0.64	<0.02	0.01	0.29	0.00	1.61	14.03	100.9	95.0
TU2	39.11	0.05	2.24	34.27	8.38	0.07	0.36	<0.02	0.01	0.34	0.00	3.08	14.43	102.4	94.2
TU3	39.09	0.09	2.88	34.97	7.39	0.10	0.06	<0.02	0.01	0.32	0.00	2.55	14.73	102.2	95.0
TU6	39.28	0.09	2.92	35.07	7.86	0.11	0.05	<0.02	0.01	0.36	0.00	1.84	14.32	101.9	94.7
TU9	39.32	0.11	2.81	35.20	7.76	0.10	0.04	<0.02	0.01	0.31	0.00	1.50	13.67	100.8	94.8
TUO	39.52	0.07	2.31	35.27	8.23	0.09	4.20	0.08	0.02	0.31	0.01	0.64	10.22	101.0	94.5

LOI 105 = Loss on ignition at 105°C under nitrogen atmosphere; LOI 1000 = Loss on ignition at 1000 °C under oxygen atmosphere



Supplementary Material Table A4: Trace element content (ICP-MS) of peridotites (ppm)														
	ppm	Li	Sc	Ti	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Sn	Sb
<b>Montaut</b>														
MP01		16.85	17.94	854	89.0	1538	106.3	1744	127.9	149.8	3.75	1.07	0.07	0.426
	std dev	0.08	0.07	3	0.9	9	0.4	21	1.0	0.7	0.04	0.02	0.03	0.010
MP02		19.34	23.00	740	100.7	1992	120.5	2360	22.9	120.9	2.95	1.38	0.11	1.029
	std dev	0.64	0.06	1	0.3	2	0.5	11	0.3	0.7	0.06	0.09	0.03	0.011
MP03		17.86	35.69	1040	132.9	1365	68.5	1366	38.3	64.5	3.82	1.03	0.21	0.217
	std dev	0.52	0.29	11	1.2	13	0.3	7	0.5	0.9	0.03	0.03	0.03	0.007
MP04		5.52	16.23	606	73.5	1092	101.9	2200	9.3	72.3	1.95	1.04	0.15	0.089
	std dev	0.05	0.24	8	0.3	9	0.9	31	0.4	0.8	0.04	0.02	0.03	0.009
MP05		6.95	12.64	473	63.9	1446	103.6	2215	15.5	91.8	2.20	0.71	0.07	0.074
	std dev	0.05	0.06	2	0.4	9	0.4	13	0.4	0.7	0.04	0.02	0.03	0.004
MP06		9.48	14.13	516	63.0	1441	88.0	1828	60.0	134.6	3.08	0.62	0.09	0.153
	std dev	0.08	0.20	1	0.7	16	0.4	18	0.6	1.0	0.06	0.01	0.03	0.004
MP07		8.34	12.76	378	53.9	1237	104.1	1894	124.6	134.2	1.87	1.20	0.04	0.370
	std dev	0.09	0.09	2	0.4	12	0.5	17	0.9	1.4	0.06	0.03	0.03	0.023
<b>Turon</b>														
TT1		2.24	16.28	846	74.7	1006	104.3	2010	21.3	44.2	2.78	0.12	0.107	0.007
	std dev	0.01	0.20	7	0.5	11	0.8	12	0.3	0.7	0.05	0.01	0.010	0.001
TT2		2.88	15.88	769	72.6	916	90.5	1727	13.9	42.5	2.64	0.12	0.122	0.008
	std dev	0.04	0.07	9	0.6	9	0.3	17	0.1	0.7	0.03	0.01	0.006	0.001
TT3		4.24	14.00	652	63.1	888	97.1	1922	1.9	49.6	2.39	0.18	0.073	0.013
	std dev	0.05	0.01	6	0.2	4	0.1	19	0.1	0.4	0.04	0.01	0.006	0.001
TT4		5.77	17.45	917	81.2	958	91.1	1708	9.6	51.9	3.12	0.43	0.184	0.0170
	std dev	0.04	0.17	3	0.6	1	1.2	7	0.1	0.5	0.08	0.03	0.007	0.0003
TT5		4.89	18.82	1355	95.0	948	89.0	1658	65.3	51.3	3.88	0.23	0.140	0.022
	std dev	0.02	0.28	10	0.7	9	0.2	7	0.8	0.5	0.12	0.02	0.010	0.001
TT6		4.55	16.63	786	76.7	951	97.4	1846	32.8	48.2	2.98	0.53	0.082	0.033
	std dev	0.05	0.17	1	0.4	4	0.5	8	0.4	0.4	0.06	0.05	0.005	0.002
TT7		3.96	17.27	861	75.4	949	95.2	1826	31.7	41.5	2.63	0.11	0.089	0.004
	std dev	0.04	0.07	9	0.6	9	0.3	17	0.1	0.7	0.03	0.01	0.006	0.001
TT8		2.02	16.72	880	77.1	947	98.0	1983	27.8	47.2	2.95	0.08	0.097	0.007
	std dev	0.05	0.01	5	0.2	4	0.1	19	0.1	0.4	0.04	0.01	0.006	0.001
TT9		1.70	13.99	668	66.6	906	98.2	1880	23.4	45.2	2.64	0.07	0.108	0.008
	std dev	0.04	0.17	10	0.6	1	1.2	7	0.1	0.5	0.08	0.03	0.007	0.000
TT10		6.18	13.98	755	67.4	939	96.1	1930	1.3	52.8	2.89	0.14	0.144	0.030
	std dev	0.02	0.28	6	0.7	9	0.2	7	0.8	0.5	0.12	0.02	0.010	0.001
TT11		3.10	8.39	335	41.4	848	99.9	2400	1.3	40.8	1.42	0.18	0.190	0.030
	std dev	0.05	0.17	3	0.4	4	0.5	8	0.4	0.4	0.06	0.05	0.005	0.002
TT12		1.96	19.27	1313	95.4	962	93.0	1633	24.5	52.7	4.52	0.166	0.140	0.006
	std dev	0.03	0.23	5	0.4	5	0.6	15	0.3	0.5	0.04	0.005	0.004	0.001
<b>Urdach</b>														
OU1		16.74	15.79	1917	77.7	1068	81.1	1582	35.1	97.2	3.30	0.65	0.146	0.088
	std dev	0.08	0.18	21	1.2	12	1.1	22	0.3	1.0	0.02	0.07	0.015	0.005
OUFOL		7.24	13.72	520	58.9	688	88.8	1741	6.4	38.2	2.04	0.20	0.069	0.035
	std dev	0.13	0.13	5	0.8	18	1.0	20	0.1	0.2	0.11	0.01	0.004	0.001
UL		27.06	14.13	399	59.5	792	90.6	1758	16.4	37.8	2.27	0.41	0.035	0.062
	std dev	0.15	0.14	3	0.3	7	0.8	23	0.1	0.4	0.05	0.02	0.004	0.001
TU1		41.16	13.33	509	56.2	514	80.7	2195	5.2	30.8	2.37	0.53	0.068	0.040
	std dev	0.37	0.11	6	0.4	2	0.7	5	0.0	0.5	0.04	0.02	0.006	0.004
TU2		38.63	12.86	405	53.9	589	72.8	2444	3.2	44.8	2.55	0.51	0.070	0.030
	std dev	0.28	0.18	3	0.4	3	0.5	23	0.1	0.3	0.07	0.03	0.007	0.002
TU3		28.95	14.35	575	65.2	820	89.9	2053	3.0	47.0	2.63	0.29	0.051	0.042
	std dev	0.22	0.10	6	0.7	7	1.1	21	0.1	0.6	0.03	0.03	0.007	0.003
TU4		42.41	15.59	624	66.8	685	66.4	2457	4.6	61.1	2.68	0.33	0.079	0.043
	std dev	0.33	0.03	10	0.6	10	0.6	38	0.1	1.2	0.03	0.01	0.006	0.003
TU5		24.87	15.01	603	60.6	839	84.5	1963	4.3	48.9	1.96	0.48	0.045	0.107
	std dev	0.14	0.35	3	0.2	4	1.2	21	0.0	0.5	0.05	0.01	0.008	0.004
TU6		33.39	15.03	625	67.5	848	92.5	1792	0.4	64.8	2.37	2.81	0.058	0.023
	std dev	0.16	0.15	1	0.3	3	0.7	10	0.0	0.5	0.04	0.04	0.007	0.003
TU7		79.97	14.84	682	67.2	634	90.0	1763	0.7	40.9	2.72	0.19	0.083	0.029
	std dev	0.36	0.06	3	0.5	6	0.5	8	0.0	0.1	0.02	0.01	0.006	0.001
TU8		71.76	13.70	697	64.4	638	77.8	1452	99.6	53.1	3.20	0.23	0.174	0.031
	std dev	0.85	0.05	6	0.6	5	0.7	6	0.3	0.3	0.06	0.02	0.005	0.004
TU9		70.45	15.04	682	65.6	668	76.8	1547	3.0	62.4	2.50	0.27	0.057	0.021
	std dev	0.85	0.10	25	0.2	5	0.2	9	0.1	1.0	0.03	0.02	0.008	0.001
TUO		6.20	14.38	507	61.6	666	95.4	1852	21.6	36.4	2.08	0.21	0.079	0.0613
	std dev	0.04	0.17	8	0.7	4	1.4	6	0.2	0.4	0.03	0.01	0.007	0.0003

Supplementary Material Table A4: Trace element content (ICP-MS) of peridotites (ppm)														
	ppm	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
<b>Montaut</b>														
		0.51	12.15	2.396	4.128	0.158	0.874	118.4	2.97	3.91	0.373	1.32	0.283	0.145
MP01		0.01	0.06	0.009	0.008	0.002	0.002	1.0	0.02	0.01	0.002	0.02	0.006	0.001
	std dev	0.60	9.77	2.556	2.746	0.235	0.976	46.9	4.68	6.91	0.685	2.45	0.455	0.194
MP02		0.01	0.07	0.027	0.018	0.006	0.014	0.5	0.04	0.06	0.010	0.04	0.007	0.004
	std dev	1.18	34.69	4.740	6.803	1.230	1.278	95.9	8.94	15.11	1.603	5.63	0.952	0.470
MP03		0.02	0.30	0.026	0.020	0.016	0.008	0.3	0.05	0.05	0.009	0.03	0.008	0.003
	std dev	0.22	17.03	1.989	2.327	0.316	0.231	53.2	3.13	5.88	0.681	2.47	0.432	0.241
MP04		0.01	0.16	0.005	0.009	0.006	0.009	0.3	0.01	0.05	0.005	0.01	0.012	0.002
	std dev	0.23	16.93	1.593	2.140	0.120	0.188	54.6	2.48	3.70	0.337	1.086	0.210	0.129
MP05		0.01	0.12	0.006	0.003	0.003	0.003	0.3	0.02	0.01	0.004	0.002	0.003	0.002
	std dev	0.41	11.95	1.627	2.072	0.264	0.447	43.1	3.25	4.43	0.375	1.16	0.216	0.126
MP06		0.01	0.18	0.010	0.015	0.003	0.006	0.3	0.02	0.02	0.003	0.01	0.005	0.001
	std dev	0.22	3.17	1.016	2.028	0.400	0.421	30.8	4.09	4.56	0.355	1.09	0.179	0.110
MP07		0.01	0.04	0.009	0.008	0.005	0.004	0.1	0.03	0.03	0.003	0.01	0.002	0.002
	std dev													
<b>Turon</b>														
		0.206	14.47	3.325	5.630	0.0670	0.033	3.52	0.462	0.728	0.109	0.61	0.231	0.106
TT1		0.003	0.06	0.018	0.038	0.0002	0.002	0.01	0.002	0.004	0.001	0.01	0.005	0.002
	std dev	0.29	9.29	3.041	5.001	0.0104	0.054	8.6	0.088	0.354	0.077	0.48	0.205	0.095
TT2		0.01	0.03	0.023	0.020	0.0002	0.001	0.1	0.001	0.002	0.002	0.01	0.003	0.000
	std dev	0.39	12.78	2.872	5.712	0.0329	0.073	18.6	0.142	0.440	0.0814	0.49	0.199	0.092
TT3		0.01	0.09	0.037	0.054	0.0002	0.002	0.2	0.001	0.006	0.0003	0.01	0.005	0.002
	std dev	0.56	20.90	3.866	7.076	0.0187	0.131	33.0	0.300	0.593	0.110	0.67	0.274	0.127
TT4		0.01	0.19	0.023	0.035	0.0002	0.001	0.2	0.002	0.004	0.001	0.02	0.001	0.001
	std dev	0.35	49.57	4.876	8.910	0.1296	0.081	70.8	0.311	1.041	0.195	1.13	0.403	0.181
TT5		0.01	0.47	0.019	0.038	0.0002	0.003	0.3	0.001	0.005	0.003	0.01	0.009	0.003
	std dev	0.31	24.61	3.509	5.887	0.0355	0.058	14.8	0.129	0.442	0.089	0.55	0.236	0.109
TT6		0.00	0.26	0.010	0.023	0.0002	0.001	0.0	0.001	0.003	0.001	0.01	0.002	0.001
	std dev	0.23	18.67	3.909	6.917	0.0650	0.030	14.0	0.169	0.530	0.106	0.65	0.267	0.127
TT7		0.01	0.03	0.023	0.020	0.0002	0.001	0.1	0.001	0.002	0.002	0.01	0.003	0.000
	std dev	0.20	11.02	3.892	7.110	0.3617	0.008	2.9	0.302	0.728	0.1299	0.71	0.275	0.124
TT8		0.01	0.09	0.037	0.054	0.0002	0.002	0.2	0.001	0.006	0.0003	0.01	0.005	0.002
	std dev	0.11	10.08	2.847	5.273	0.0421	0.003	0.6	0.157	0.467	0.087	0.51	0.202	0.093
TT9		0.01	0.19	0.023	0.035	0.0002	0.001	0.2	0.002	0.004	0.001	0.02	0.001	0.001
	std dev	0.38	44.10	3.116	6.512	0.7019	0.093	32.9	0.797	1.701	0.216	0.99	0.282	0.133
TT10		0.01	0.47	0.019	0.038	0.0002	0.003	0.3	0.001	0.005	0.003	0.01	0.009	0.003
	std dev	0.160	9.17	0.617	2.007	0.1070	0.091	8.6	0.160	0.325	0.047	0.23	0.080	0.034
TT11		0.004	0.26	0.010	0.023	0.0002	0.001	0.0	0.001	0.003	0.001	0.01	0.002	0.001
	std dev	0.13	17.39	5.178	10.185	0.0460	0.012	5.3	0.324	0.844	0.159	0.95	0.394	0.178
TT12		0.01	0.21	0.017	0.029	0.0002	0.002	0.1	0.003	0.008	0.001	0.01	0.005	0.002
	std dev													
<b>Urdach</b>														
		1.94	95.45	4.325	13.518	0.8355	3.071	23.6	2.233	3.631	0.367	1.57	0.476	0.191
OU1		0.02	0.82	0.008	0.024	0.0002	0.009	0.2	0.004	0.007	0.002	0.01	0.008	0.001
	std dev	1.107	23.35	2.461	2.104	0.0022	0.858	2.5	0.020	0.097	0.033	0.263	0.142	0.068
OUFOL		0.004	0.16	0.066	0.038	0.0002	0.016	0.1	0.000	0.002	0.001	0.002	0.000	0.001
	std dev	0.164	4.89	2.275	1.359	0.0175	0.312	5.6	0.680	0.899	0.067	0.274	0.110	0.029
UL		0.003	0.02	0.004	0.002	0.0003	0.003	0.1	0.005	0.029	0.001	0.003	0.002	0.000
	std dev	0.16	4.63	2.864	2.715	0.0151	0.313	12.0	0.859	0.890	0.114	0.551	0.188	0.074
TU1		0.01	0.03	0.028	0.007	0.0002	0.007	0.1	0.011	0.004	0.001	0.003	0.003	0.002
	std dev	0.12	4.02	2.060	2.201	0.0602	0.175	8.02	0.572	0.852	0.087	0.376	0.145	0.060
TU2		0.01	0.06	0.008	0.014	0.0002	0.006	0.01	0.005	0.005	0.001	0.004	0.003	0.001
	std dev	0.14	3.80	2.776	2.276	0.0144	1.123	10.6	0.395	0.381	0.049	0.31	0.153	0.083
TU3		0.01	0.04	0.030	0.020	0.0002	0.013	0.1	0.004	0.003	0.001	0.01	0.007	0.002
	std dev	0.138	2.88	2.470	2.500	0.0199	0.413	7.77	0.618	0.265	0.121	0.54	0.209	0.080
TU4		0.005	0.04	0.025	0.028	0.0002	0.010	0.04	0.008	0.003	0.001	0.01	0.003	0.003
	std dev	0.45	6.00	2.656	2.778	0.0064	2.503	14.62	0.861	0.584	0.060	0.34	0.154	0.087
TU5		0.01	0.04	0.006	0.006	0.0002	0.004	0.02	0.004	0.002	0.001	0.01	0.003	0.002
	std dev	0.607	6.53	2.556	3.644	0.0017	1.614	2.70	0.107	0.248	0.0513	0.34	0.160	0.093
TU6		0.004	0.06	0.013	0.036	0.0002	0.005	0.02	0.002	0.002	0.0005	0.01	0.002	0.001
	std dev	0.71	4.03	3.413	2.803	0.0027	2.326	1.05	0.476	0.657	0.076	0.42	0.200	0.098
TU7		0.01	0.05	0.012	0.023	0.0002	0.020	0.00	0.005	0.003	0.001	0.01	0.002	0.002
	std dev	0.96	3.59	3.743	5.150	0.1747	2.713	3.69	0.393	0.962	0.163	0.90	0.322	0.081
TU8		0.01	0.07	0.016	0.042	0.0002	0.005	0.01	0.002	0.011	0.003	0.01	0.003	0.001
	std dev	0.87	4.36	3.301	3.962	0.0069	3.218	4.92	0.296	0.808	0.153	0.90	0.288	0.108
TU9		0.02	0.05	0.017	0.038	0.0002	0.017	0.04	0.004	0.006	0.001	0.02	0.006	0.002
	std dev	1.131	14.77	2.405	2.533	0.0214	0.600	2.48	0.045	0.170	0.0413	0.287	0.140	0.064
TU0		0.004	0.16	0.010	0.026	0.0002	0.001	0.01	0.001	0.001	0.0003	0.002	0.005	0.001
	std dev													



Supplementary Material Table A4 : Sample location, type and major element whole rock composition of sediments														
Sample	Major elements XRF (wt.%)													
	SiO2	TiO2	Al2O3	MgO	Fe2O3 Tot	MnO	CaO	Na2O	K2O	Cr2O3	P2O5	LOI 105	LOI 1000	Total
<b>Montaut</b>														
MNC	9.66	0.06	0.97	0.60	1.18	0.04	48.03	0.07	0.13	<0,002	0.06	0.15	38.79	99.7
MFC	16.90	0.05	0.96	0.68	2.58	0.16	42.74	0.09	0.07	<0,002	0.07	0.03	34.51	98.8
<b>Turon</b>														
TCC	4.94	0.03	3.50	18.46	1.10	0.06	28.32	0.13	0.76	0.00	0.03	0.02	42.81	100.2
T.Trias 1	0.52	<0,01	0.18	1.62	0.06	0.00	52.79	0.07	0.02	<0,002	0.01	0.00	43.84	99.1
<b>Urdach</b>														
USB	56.88	1.00	22.66	2.05	7.86	0.05	0.17	0.48	4.58	0.04	0.13	0.24	4.53	100.7
UB	48.10	0.15	3.61	30.60	7.10	0.08	0.58	0.16	0.02	0.41	0.01	1.32	8.54	100.7
UBT	0.11	<0,01	0.06	16.16	0.64	0.08	35.02	<0,02	0.01	<0,002	0.01	1.14	47.20	100.4

LOI 105 = Loss on ignition at 105°C under nitrogen atmosphere; LOI 1000 = Loss on ignition at 1000 °C under oxygen atmosphere

Supplementary Material Table A4: Trace element content (ICP-MS) of peridotites (ppm)															
	ppm	Li	Sc	Ti	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Sn	Sb	
<b>Montaut</b>															
MNC		6.61	1.15	402	11.2	476	1.6	9	2.8	14.1	1.43	0.16	7.46	2020.554	
	std dev	0.24	0.11	15	0.2	2	0.1	0	0.0	0.2	0.29	0.02	1.45	135.630	
MFC		10.34	1.27	274	11.4	1853	6.1	15	3.6	7.6	1.87	0.49	3.20	827.974	
	std dev	0.43	0.12	10	0.2	112	0.1	0	0.1	0.1	0.24	0.05	0.28	47.748	
<b>Turon</b>															
TCC		11.12	1.86	213	48.8	455	1.2	6	0.4	13.6	5.75	0.21	43.820	113.388	
	std dev	0.15	0.05	2	0.9	3	0.0	0	0.0	0.2	0.20	0.03	0.225	1.113	
T.Trias 1		0.87	0.30	29	10.3	30	0.3	5	2.7	3.1	0.10	0.09	1.104	285.194	
	std dev	0.05	0.01	2	0.1	0	0.0	0	0.1	0.3	0.02	0.03	0.034	2.318	
<b>Urdach</b>															
USB		92.52	18.67	5957	158.5	445	17.4	201	16.8	89.1	37.15	10.68	178.264	158.003	
	std dev	1.12	0.11	110	2.7	6	0.4	3	0.3	0.7	1.52	0.27	1.419	1.881	
UB		11.04	13.70	830	92.9	639	101.6	3527	48.1	46.5	3.92	0.44	0.345	3.860	
	std dev	0.08	0.23	7	0.3	5	0.5	30	0.6	1.0	0.24	0.06	0.004	0.082	
UBT		1.58	0.58	16	3.7	739	1.2	11	0.7	204.9	0.25	0.18	0.355	125.108	
	std dev	0.29	0.06	6	0.3	1	0.0	2	0.2	1.4	0.26	0.06	1.192	0.443	

Supplementary Material Table A4: Trace element content (ICP-MS) of peridotites (ppm)														
	ppm	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
<b>Montaut</b>														
MNC		3.90	16.47	1.488	0.386	0.164	0.579	870.7	4.09	7.36	0.938	3.63	0.714	0.142
	std dev	0.11	0.10	0.011	0.009	0.005	0.020	32.4	0.13	0.63	0.082	0.21	0.048	0.012
MFC		9.61	8.63	1.066	0.301	0.406	0.218	14.5	8.29	19.50	2.322	9.88	2.315	0.604
	std dev	0.24	0.13	0.007	0.007	0.010	0.004	0.2	0.07	0.44	0.022	0.14	0.099	0.009
<b>Turon</b>														
TCC		4.510	5.48	0.885	1.845	0.0464	3.096	80.34	1.660	4.633	0.739	3.30	0.894	0.214
	std dev	0.044	0.03	0.011	0.042	0.0178	0.070	0.09	0.001	0.031	0.008	0.02	0.010	0.001
T.Trias 1		1.28	1.14	0.128	0.041	0.0540	0.069	18.3	1.111	0.997	0.165	0.64	0.117	0.040
	std dev	0.02	0.01	0.008	0.008	0.0097	0.002	0.2	0.008	0.010	0.007	0.03	0.001	0.003
<b>Urdach</b>														
USB		23.37	40.06	22.179	5.434	0.0539	3.894	885.9	99.731	134.874	23.276	84.89	16.239	3.509
	std dev	0.18	0.29	0.204	0.208	0.0043	0.011	5.5	1.290	1.929	0.297	0.78	0.175	0.019
UB		9.909	2.24	0.577	0.158	0.3046	0.338	6.2	2.955	1.240	0.816	3.479	0.749	0.224
	std dev	0.120	0.05	0.018	0.035	0.0089	0.014	0.1	0.017	0.016	0.009	0.052	0.021	0.008
UBT		10.162	0.74	0.068	0.034	0.4705	0.048	13.9	3.982	3.580	0.797	3.441	0.688	0.189
	std dev	0.026	0.08	0.198	0.298	0.0070	0.001	1.9	0.025	0.037	0.006	0.050	0.044	0.007

Supplementary Material Table A4: Trace element content (ICP-MS) of peridotites (ppm)														
	ppm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	Th	U
<b>Montaut</b>														
MNC		0.654	0.0981	0.608	0.124	0.362	0.0520	0.339	0.0475	0.433	0.09014	3.09	1.0678	0.4719
	std dev	0.030	0.0027	0.003	0.001	0.031	0.0045	0.020	0.0032	0.038	0.00408	0.09	0.0045	0.0045
MFC		2.294	0.3055	1.656	0.308	0.780	0.0989	0.587	0.0834	0.210	0.05274	11.15	1.2266	0.5940
	std dev	0.194	0.0018	0.018	0.009	0.018	0.0009	0.008	0.0036	0.003	0.00447	0.07	0.0137	0.0182
<b>Turon</b>														
TCC		0.873	0.1367	0.816	0.166	0.452	0.0629	0.372	0.0517	0.144	0.07355	0.91	0.5326	0.1839
	std dev	0.021	0.0008	0.002	0.004	0.012	0.0010	0.018	0.0012	0.002	0.00086	0.02	0.0049	0.0071
T.Trias 1		0.140	0.0211	0.135	0.028	0.087	0.0113	0.079	0.0109	0.0292	0.00873	1.07	1.204	3.3608
	std dev	0.008	0.0015	0.005	0.001	0.005	0.0007	0.006	0.0013	0.0008	0.00047	0.03	0.0015	0.0197
<b>Urdach</b>														
USB		11.846	1.5921	7.717	1.161	2.679	0.3403	2.118	0.2727	1.387	1.56489	17.72	17.8095	3.9798
	std dev	0.101	0.0249	0.129	0.020	0.063	0.0149	0.016	0.0112	0.017	0.00695	0.10	0.1097	0.0412
UB		1.065	0.1610	1.020	0.244	0.698	0.0905	0.533	0.0863	0.081	0.00870	1.12	0.0212	0.3262
	std dev	0.012	0.0024	0.010	0.006	0.019	0.0021	0.031	0.0047	0.003	0.00042	0.02	0.0015	0.0053
UBT		0.900	0.1287	0.869	0.197	0.589	0.0783	0.472	0.0650	0.0162	0.00374	1.80	0.0495	0.4802
	std dev	0.007	0.0033	0.018	0.003	0.008	0.0010	0.008	0.0022	0.0128	0.03006	0.02	0.0069	0.0036

Supplementary Material Table A5: Trace element concentrations and 1 error  $\sigma$  in primary minerals (olivines, orthopyroxene, clinopyroxene, amphibole, calcite)

Location - Sample	OLIVINE								ORTHOPIYROXENE											
	GEOSCIENCES				LMV				GEOSCIENCES					LMV						
	TURON				MONTAUT		URDACH		TURON					URDACH		MONTAUT		URDACH		
	TT1 n=4		TT6 n=1		MP05 n=1		Oufol n=2		TT1 n=6		TT3 n=4		TT6 n=3		Oph. Oufol n=4		MP05 n=2		Oph. Oufol n=2	
ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	
Si	207637	6566	189827	6002.95	187957	5943.76	187957	5944	260551	8239	253684	8022	260551	8239	249193	7881	255035	8065	254287	8041
Li	3.3	0.1	1.76	0.091	4.50	0.33	2	0	0.43	0.02	1.9	0.1	1.48	0.07	1.5	0.1	6	0	3	0
Sc	3.1	0.1	2.6	0.13	1.78	0.08	7	0	17.4	0.7	18.7	0.6	14.9	0.7	18.5	0.7	16.43	0.61	14.18	0.45
Ti	16.9	0.6	17.7	0.69	7.44	0.24	366	14	977	33	1022	34	801	29	830	31	665	20	780	34
V	1.3	0.1	1.47	0.072	0.383	0.024	47	1	104	4	103	4	93	4	97	5	93	4	96	3
Cr	7.6	0.3	12.9	0.59	18.040	0.55	568	17	2560	97	2955	121	1946	83	2572	137	1431	43	1829	56
Mn	1308	44	1193	43.89	1060.57	32.15	639	20	1249	42	1145	37	1259	45	1132	41	1149	35	1068	35
Co	170	7	150	7.13	142.85	5.61	75	2	56	2	52	2	69	3	49	3	50	2	52.0	1.8
Ni	3554	139	3060	142.74	3060.59	128.76	1171	36	650	25	629	27	943	41	560	33	554	20	591	19
Cu	3.4	0.1	0.075	0.0048	3.62	0.17	0.4	0.0	2.6	0.1	0.29	0.01	0.22	0.01	0.19	0.01	0.762	0.030	0.086	0.003
Zn	28	2	32	2.34	46.94	1.64	22.0	0.7	30	2	27	1	30	2	22.5	1.0	36.670	1.225	34.8	1.2
Rb	0.3	0.0	<0.00100	0.00062	0.41	0.012	0.6	0.0	0.30	0.01	0.123	0.006	0.088	0.004	0.183	0.009	0.310	0.010	0.3	0.0
Sr	1.4	0.0	0.0030	0.00064	14.36	0.45	2.5	0.1	1.29	0.04	2.56	0.09	0.93	0.03	0.85	0.04	15.2	0.5	0.5	0.0
Y	0.040	0.002	0.026	0.0013	0.006	0.00032	0.3	0.0	0.97	0.03	1.13	0.04	0.85	0.03	1.10	0.05	0.57	0.02	0.57	0.02
Zr	0.08	0.00	0.030	0.0019	0.004	0.00061	0.2	0.0	1.55	0.05	1.74	0.06	1.10	0.04	0.90	0.04	0.77	0.02	0.50	0.02
Nb	0.0008	0.0002	<0.00010	0.00006	0.000	0.00007	0.01	0.00	0.0061	0.0006	0.011	0.001	0.0056	0.0005	0.006	0.001	0.025	0.001	0.032	0.001
Sb	0.005	0.001	<0.00148	0.0009	0.02	0.0015	0.02	0.00	0.006	0.002	0.009	0.003	0.022	0.002	0.007	0.003	0.03	0.00	0.00	0.00
Ba	1.2	0.0	0.0012	0.00055	24.28	0.87	0.8	0.0	1.75	0.07	3.9	0.2	1.11	0.03	0.24	0.02	23.3	0.8	0.2	0.0
La	0.01	0.00	0.0009	0.00015	0.14	0.0047	0.00	0.00	0.018	0.001	0.020	0.001	0.0062	0.0005	0.0020	0.0004	0.9	0.0	0.0002	0.0001
Ce	0.022	0.001	0.0019	0.00024	0.08	0.0025	0.02	0.00	0.062	0.003	0.064	0.003	0.023	0.001	0.021	0.002	0.9	0.0	0.002	0.000
Pr	0.002	0.000	0.0002	0.00006	0.00	0.00013	0.01	0.00	0.0106	0.0007	0.0111	0.0009	0.0047	0.0004	0.0048	0.0007	0.040	0.002	0.0006	0.0001
Nd	0.007	0.001	<0.00	<0.00	0.00	0.00038	0.04	0.00	0.065	0.004	0.056	0.005	0.030	0.003	0.062	0.006	0.0713	0.0038	0.004	0.000
Sm	0.003	0.001	<0.00	<0.00	0.00	0.00021	0.02	0.00	0.026	0.003	0.026	0.004	0.014	0.002	0.033	0.005	0.009	0.001	0.005	0.001
Eu	0.001	0.000	<0.00	<0.00	0.00	0.00013	0.02	0.00	0.014	0.001	0.011	0.001	0.0086	0.0008	0.019	0.002	0.013	0.001	0.003	0.000
Gd	0.002	0.001	0.0003	0.00029	<0.00092	0.00039	0.02	0.00	0.050	0.004	0.066	0.006	0.038	0.003	0.064	0.008	0.02	0.00	0.015	0.001
Tb	0.00042	0.00011	0.0001	0.00004	<0.00006	0.00003	0.0054	0.0003	0.0130	0.0008	0.014	0.001	0.0097	0.0006	0.015	0.001	0.01	0.00	0.0055	0.0003
Dy	0.005	0.001	0.0016	0.00032	<0.00048	0.00023	0.05	0.00	0.127	0.006	0.144	0.007	0.102	0.005	0.142	0.009	0.07	0.00	0.058	0.002
Ho	0.0013	0.0002	0.0006	0.0001	0.000	0.00005	0.01	0.00	0.035	0.002	0.041	0.002	0.031	0.002	0.041	0.003	0.020	0.001	0.020	0.001
Er	0.007	0.001	0.0059	0.00065	0.001	0.00019	0.05	0.00	0.141	0.006	0.164	0.008	0.124	0.006	0.142	0.009	0.09	0.00	0.089	0.003
Tm	0.0013	0.0002	0.0015	0.00016	0.00	0.00007	0.01	0.00	0.029	0.001	0.033	0.002	0.027	0.001	0.031	0.002	0.022	0.001	0.0211	0.0008
Yb	0.013	0.002	0.018	0.0015	0.00	0.00042	0.1	0.0	0.26	0.01	0.28	0.01	0.24	0.01	0.27	0.02	0.20	0.01	0.199	0.008
Lu	0.0032	0.0003	0.0039	0.0003	0.00	0.00011	0.02	0.00	0.051	0.002	0.053	0.003	0.047	0.002	0.051	0.003	0.043	0.002	0.041	0.001
Hf	0.0004	0.0002	<0.00	<0.00	0.0001	0.00006	0.01	0.00	0.069	0.004	0.063	0.004	0.042	0.003	0.047	0.005	0.034	0.002	0.027	0.001
Ta	0.0001	0.0000	<0.00003	0.00001	<0.00021	0.00008	-	0.0	0.0002	0.0001	0.0006	0.0002	0.00021	0.00004	0.0001	0.0001	-	0.00	-	0.0
Pb	0.1	0.0	0.0019	0.00077	1.67	0.068	0.23	0.01	0.057	0.004	0.179	0.008	0.117	0.009	0.010	0.002	4.1	0.1	0.0017	0.0003
Th	0.00008	0.00005	0.00003	0.00002	0.0000	0.00001	-	0.0	0.0003	0.0001	0.0022	0.0003	0.0001	0.0001	-	-	0.002	0.000	0.000	0.000
U	0.0003	0.0001	0.00004	0.00002	0.00	0.00017	-	-	0.0002	0.0001	0.00032	0.00008	0.00008	0.00003	-	0.00001	0.01	0.00	-	-



Supplementary Material Table A5: Trace element concentrations and 1 error  $\sigma$  in primary minerals (olivines, orthopyroxene, clinopyroxene, amphibole, calcite)

Location - Sample	CLINOPYROXENE												AMPHIBOLE		CALCITE	
	GEOSCIENCES						LMV						LMV		GEOSCIENCES	
	TURON				URDACH		MONTAUT		URDACH		MONTAUT		URDACH			
Texture	TT1 n=4		TT3 n=4		TT6 n=2		Oph. Oufol n=2		MP05 n=5		Oph. Oufol n=4		MP05 n=2		Oph. Oufol n=2	
	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$
Si	224558	7101	239382	7570	224511	7100	237256	7503	235356	7443	237786	7520	227035	7180	59	2
Li	2.1	0.1	8.9	0.6	5.3	0.3	3	0.3	6	0	4	0	4.3	0.3	0.0037	0.0002
Sc	40	2	70	2	57	3	77	3	15	1	17	1	7	0	0.0004	0.0000
Ti	2949	101	4507	152	3817	148	3535.4	133.4	608	18	845	32	175	5	0.0026	0.0004
V	187	7	272	11	240	12	269.4	13.3	88	5	106	3	28	1	0.00062	0.00003
Cr	3763	144	5661	246	5281	244	6021.2	334.8	1263	38	1759	53	334	10	0.03	0.00
Mn	814	27	715	24	656	24	706.23	26.15	1093	33	1013	32	1429	43	1	0
Co	44.3	1.8	19.0	0.8	19.7	1.0	18.56	1.04	44	2	51	2	107	4	0.005	0.000
Ni	787	32	283	13	294	14	286.51	17.58	472	18	580	18	2549	102	0.1	0.0
Cu	5.6	0.2	0.87	0.04	0.38	0.02	0.703	0.041	1.9	0.1	0.5	0.0	0.4	0.0	0.001	0.000
Zn	16.9	1.1	13.8	0.5	18.0	1.4	7.71	0.36	33	1	34	1	57	2	0.0038	0.0002
Rb	0.5	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.3	0.0	0.31	0.01	0.46	0.02	0.4	0.0	0.0002	0.0000
Sr	42	1	87	3	73	3	19.2	0.9	13	0	1.7	0.1	4.7	0.1	1.1	0.0
Y	13.7	0.5	23.6	0.8	20.1	0.8	19.2	0.8	0.57	0.02	0.7	0.0	0.2	0.0	0.00006	0.00000
Zr	21	1	34	1	30	1	16.15	0.62	0.74	0.02	0.6	0.0	0.2	0.0	0.00002	0.000005
Nb	0.06	0.00	0.37	0.01	0.14	0.01	0.01	0.00	0.021	0.001	0.03	0.00	0.01	0.00	-	0
Sb	0.004	0.001	0.008	0.003	0.003	0.001	0.02	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.05	0.00	0.00003	0.00001
Ba	2.3	0.1	11.0	0.5	4.8	0.1	1	0	21	1	2.86	0.07	10.5	0.4	0.005	0.000
La	0.60	0.02	1.78	0.07	0.79	0.03	0.086	0.005	0.3	0.0	0.001	0.000	0.8	0.0	0	0
Ce	2.8	0.1	5.7	0.2	3.5	0.2	0.929	0.052	0.2	0.0	0.007	0.000	0.9	0.0	0.00001	0.00000
Pr	0.57	0.02	1.01	0.04	0.70	0.03	0.33	0.02	0.01	0.00	0.002	0.000	0.1	0.0	0	0
Nd	3.4	0.1	5.7	0.2	4.3	0.2	2.78	0.14	0.04	0.00	0.02	0.00	0.1	0.0	0.00001	0
Sm	1.34	0.05	2.07	0.09	1.74	0.07	1.34	0.07	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	-	-
Eu	0.55	0.02	0.85	0.04	0.73	0.03	0.59	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00001	0.00000
Gd	1.9	0.1	3.1	0.1	2.6	0.1	2.4	0.1	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0	0
Tb	0.36	0.01	0.57	0.02	0.50	0.02	0.5	0.0	0.007	0.000	0.01	0.00	0.003	0.000	0	0
Dy	2.6	0.1	4.2	0.2	3.6	0.1	3.4	0.2	0.07	0.00	0.09	0.00	0.03	0.00	0	0
Ho	0.55	0.02	0.93	0.04	0.80	0.04	0.7	0.0	0.02	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0	0
Er	1.6	0.1	2.7	0.1	2.3	0.1	2.2	0.1	0.09	0.00	0.11	0.00	0.03	0.00	0.00001	0
Tm	0.23	0.01	0.39	0.02	0.34	0.01	0.3	0.0	0.020	0.001	0.03	0.00	0.01	0.00	0	0
Yb	1.5	0.1	2.5	0.1	2.2	0.1	2.2	0.1	0.18	0.01	0.2	0.0	0.1	0.0	0.00001	0
Lu	0.22	0.01	0.37	0.02	0.33	0.01	0.3	0.0	0.04	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00	0	0
Hf	0.7	0.0	1.1	0.1	1.0	0.0	0.71	0.04	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	-	-
Ta	0.003	0.000	0.049	0.003	0.008	0.001	-	0.0	0.000	0.000	-	0.00	-	0.0	0	0
Pb	0.20	0.01	0.49	0.02	0.13	0.01	0.032	0.003	1.5	0.1	0.02	0.00	0.93	0.04	0.00004	0.000005
Th	0.004	0.000	0.037	0.002	0.006	0.000	-	-	0.001	0.000	0.00003	0.00001	0.002	0.000	-	-
U	0.0020	0.0002	0.0112	0.0007	0.0024	0.0003	-	-	0.01	0.00	0.0009	0.0001	0.04	0.00	0.0002	0.0000

Supplementary Material Table A5: Trace element concentrations and 1 error $\sigma$ of serpentine in pervasive serpentine (mesh serpentine and bastite)												
	MESH SERPENTINE										BASTITE	
Location - Sample	MONTAUT		TURON				URDACH				URDACH	
Texture	MP01 n=2		TT3 n=6		TT6 n=2		Oph. Oufol n=2		Serp. TU6 n=3		Serp. TU6 n=6	
	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$
Si	206402	9894	187660	5934	189827	6003	217991	6894	192276	6080	173730	5494
Li	18	1	0.9	0.1	2.3	0.1	8	1	12	1	63	4
Sc	10	0	8	0	2.44	0.12	2.2	0.1	9	1	40	2
Ti	230	11	307	10	16	1	87	3	325	13	1652	69
V	52	2	28	1	0.86	0.04	6	0	47	3	184	10
Cr	210	9	538	23	10.0	0.5	91	5	965	47	4266	218
Mn	1889	96	895	30	1193	43	891	34	762	30	872	34
Co	11.3	0.5	99	4	150	7	174	10	86	5	97	5
Ni	1198	55	2081	97	3050	140	3170	208	1913	99	778	41
Cu	47	2	1.4	0.1	108	5	0.54	0.03	2.2	0.1	0.60	0.03
Zn	18	1	28	1	25	2	13.7	0.6	19	2	26	2
Rb	0.08	0.00	0.39	0.01	0.0078	0.0008	2.8	0.1	0.30	0.01	0.36	0.02
Sr	2.0	0.1	5	0	0.19	0.01	6.2	0.3	6	0	3.2	0.1
Y	2.5	0.1	1	0	0.04	0.00	0.142	0.007	2.03	0.08	1.84	0.08
Zr	2.0	0.1	2	0	0.09	0.00	0.056	0.003	1.31	0.05	7.1	0.3
Nb	0.1	0.0	0.03	0.00	0.0009	0.0002	-	0.0001	0.0021	0.0002	0.010	0.001
Sb	0.55	0.04	0.023	0.003	0.007	0.001	0.072	0.007	0.016	0.002	0.005	0.002
Ba	4.8	0.2	13	0	0.48	0.02	0.65	0.04	3.4	0.1	0.64	0.03
La	2.9	0.1	0.094	0.004	0.004	0.000	0.0047	0.0005	0.081	0.004	0.052	0.003
Ce	5.2	0.2	0.25	0.01	0.009	0.001	0.020	0.002	0.22	0.01	0.21	0.01
Pr	0.44	0.02	0.043	0.002	0.001	0.000	0.0053	0.0006	0.043	0.002	0.05	0.00
Nd	1.48	0.07	0.24	0.01	0.006	0.001	0.034	0.004	0.27	0.01	0.33	0.02
Sm	0.30	0.01	0.102	0.006	0.0007	0.0003	0.017	0.002	0.129	0.007	0.15	0.01
Eu	0.13	0.01	0.035	0.002	0.0003	0.0001	0.015	0.001	0.071	0.004	0.04	0.00
Gd	0.36	0.02	0.167	0.009	0.0016	0.0006	0.014	0.002	0.23	0.01	0.24	0.01
Tb	0.059	0.003	0.026	0.001	0.0004	0.0001	0.0034	0.0004	0.044	0.002	0.05	0.00
Dy	0.43	0.02	0.193	0.008	0.0041	0.0005	0.024	0.002	0.33	0.01	0.31	0.01
Ho	0.093	0.004	0.043	0.002	0.0013	0.0002	0.0051	0.0005	0.077	0.004	0.075	0.004
Er	0.28	0.01	0.125	0.006	0.0045	0.0006	0.016	0.002	0.23	0.01	0.22	0.01
Tm	0.043	0.002	0.019	0.001	0.0010	0.0001	0.0030	0.0003	0.035	0.002	0.034	0.002
Yb	0.32	0.02	0.138	0.007	0.015	0.001	0.028	0.003	0.25	0.01	0.23	0.01
Lu	0.050	0.002	0.023	0.001	0.0042	0.0003	0.0068	0.0006	0.040	0.002	0.043	0.002
Hf	0.099	0.006	0.061	0.003	0.0006	0.0002	0.0005	0.0003	0.049	0.003	0.28	0.01
Ta	-	0.00002	0.0022	0.0003	-	0.00003	0.00005	0.00004	0.00006	0.00003	0.0002	0.0001
Pb	0.50	0.03	0.60	0.02	0.006	0.001	0.24	0.01	0.38	0.04	0.089	0.009
Th	0.042	0.002	0.0082	0.0005	0.00012	0.00004	0.00002	0.00002	0.0003	0.0001	0.00003	0.00002
U	0.119	0.007	0.0032	0.0003	0.00027	0.00006	0.00010	0.00005	0.009	0.001	0.0025	0.0003

Supplementary Material Table A5: Trace element concentrations and 1 error $\sigma$ in serpentine veins																							
Location - Sample Texture		GEOSCIENCES														LMV							
		MONTAUT				TURON						URDACH				MONTAUT				URDACH			
		MP01 MV2 n=3		MP01 MV3 n=3		TT3 Vein in clinopyroxene		TT6 Vein in orthopyroxene n=2		TT6 Vein in matrix n=4		Oph. Oufol Vein n=3		Oph. Oufol UV4 n=2		MP05 MV1 n=2		MP05 MV2		Oph. Oufol Vein n=2		Oph. Oufol UV4 n=2	
		ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$	ppm	1 $\sigma$
Si	169774	8446	276843	13774	209518	6626	191113	6044	192129	6076	207099	6549	199938	6323	204505	6467	188612	5964.45	199082	6296	192632	6092	
Li	17	1	5.5	0.3	32.1	1.9	4	0	5	0	8	1	0.9	0.1	7	1	1	0.1	1.1	0.1	6.9	0.3	
Sc	6.8	0.3	10.6	0.4	12.8	0.4	14.8	0.7	12	1	18	1	0.74	0.03	3	0	2	0.073	1	0	13	0	
Ti	150	7	234	11	653	22	600	22	567	22	584	22	0.6	0.1	74	2	8	0.25	1	0	666	25	
V	44	2	26	1	76	3	60	3	53	3	87	4	0.24	0.01	10	1	0	0.029	0	0	81	3	
Cr	439	19	159	7	2122	89	1333	56	1403	65	2638	142	3.4	0.2	26.3	0.8	16	0.49	14	0	1526	46	
Mn	415	21	354	17	860	28	975	35	1021	37	1001	37	202	7	537	16	843	25.56	258	9	655	21	
Co	22	1	21.2	0.9	37	2	74	3	98	5	27	2	9.6	0.5	6	0	29.6	1.18	12	0	25	1	
Ni	1289	60	1480	67	890	40	1246	55	1943	91	596	37	105	5	374	17	1916	82.15	139	4	446	14	
Cu	7.5	0.3	20.3	0.8	2.9	0.1	5.5	0.2	8.7	0.4	0.22	0.01	0.038	0.005	0.0	0.0	0.4	0.02	0.1	0.0	0.2	0.0	
Zn	20.1	1.4	40.3	2.8	19.9	0.8	33	2	42	3	14.6	0.6	5.5	0.2	26	1	28	0.97	19.5	0.7	23.4	0.8	
Rb	0.175	0.008	0.043	0.003	2	0	0.24	0.01	2	0	2.5	0.1	0.020	0.001	0.08	0.00	0.0	0.0016	0.0	0.0	2.7	0.1	
Sr	3.1	0.1	2.22	0.09	21.99	0.8	7.2	0.3	15.5	0.6	12.4	0.6	0.53	0.02	1.74	0.06	2	0.054	1	0	13	0	
Y	1.09	0.04	2.20	0.09	1.10	0.04	2.0	0.1	2.35	0.09	1.04	0.04	0.0013	0.0002	0.3	0.0	0.0	0.00048	0.0	0.0	1.2	0.0	
Zr	1.17	0.05	1.92	0.08	1.77	0.06	3.21	0.12	3.4	0.1	0.67	0.03	-	0.0009	0.2	0.0	0.01	0.00056	0.001	0.000	0.776	0.029	
Nb	0.015	0.001	0.036	0.002	0.0092	0.0009	0.011	0.001	0.016	0.001	0.005	0.001	-	-	0	0	0.00	0.00007	0.000	0.000	0.026	0.001	
Sb	0.49	0.03	0.77	0.05	0.012	0.003	0.031	0.004	0.133	0.009	0.016	0.003	0.006	0.002	0.25	0.01	0.1	0.0025	0.0	0.0	0.0	0.0	
Ba	5.2	0.2	3.7	0.2	31	1	2.4	0.1	40	2	3.4	0.2	0.20	0.01	1	0	2.0	0.073	0	0	3	0	
La	1.28	0.06	1.12	0.05	0.029	0.002	0.074	0.003	0.081	0.004	0.010	0.001	0.0002	0.0001	2.0	0.1	1	0.025	0.000	0.000	0.005	0.000	
Ce	1.94	0.08	2.05	0.08	0.057	0.003	0.311	0.013	0.32	0.01	0.043	0.003	0.0005	0.0002	4	0	1	0.018	0.002	0.000	0.029	0.001	
Pr	0.20	0.01	0.213	0.009	0.0133	0.0009	0.058	0.003	0.060	0.003	0.013	0.001	-	0.000	0.3	0.0	0.02	0.00089	0.000	0.000	0.009	0.000	
Nd	0.69	0.03	0.77	0.04	0.099	0.006	0.35	0.02	0.37	0.02	0.087	0.006	-	-	0.79	0.03	0.0	0.0019	0.001	0.000	0.078	0.003	
Sm	0.118	0.007	0.19	0.01	0.046	0.004	0.135	0.008	0.169	0.008	0.037	0.004	-	-	0.1	0.0	0.00	0.00038	0.000	0.000	0.046	0.002	
Eu	0.062	0.003	0.088	0.005	0.022	0.002	0.057	0.003	0.072	0.004	0.031	0.002	0.0014	0.0003	0.05	0.00	0.01	0.00047	0.0038	0.0002	0.0282	0.0012	
Gd	0.15	0.01	0.25	0.02	0.0767	0.006	0.22	0.01	0.27	0.01	0.073	0.006	0.0008	0.0005	0.1	0.0	0.00	0.00045	-	0.000	0.094	0.004	
Tb	0.026	0.001	0.047	0.003	0.019	0.001	0.046	0.002	0.052	0.002	0.016	0.001	-	0.0000	0	0	0.0	0.00004	0.000	0.000	0.022	0.001	
Dy	0.19	0.01	0.36	0.02	0.143	0.007	0.32	0.01	0.39	0.02	0.138	0.007	-	0.0001	0.1	0.0	0.00	0.00028	-	0.000	0.176	0.006	
Ho	0.042	0.002	0.083	0.004	0.038	0.002	0.078	0.004	0.091	0.004	0.039	0.002	-	-	0	0	0.0	0.00006	-	0.000	0.044	0.001	
Er	0.128	0.007	0.25	0.01	0.136	0.007	0.23	0.01	0.26	0.01	0.143	0.008	0.0002	0.0001	0.037	0.001	0.00	0.00023	-	0.000	0.163	0.005	
Tm	0.020	0.001	0.038	0.002	0.023	0.001	0.042	0.002	0.043	0.002	0.030	0.002	-	-	0.0	0.0	0.00	0.00006	-	0.000	0.03	0.00	
Yb	0.15	0.01	0.27	0.01	0.190	0.010	0.29	0.01	0.31	0.01	0.27	0.02	-	0.00011	0.043	0.002	0.00	0.00042	-	-	0.238	0.009	
Lu	0.023	0.001	0.045	0.002	0.036	0.002	0.051	0.002	0.049	0.002	0.051	0.003	-	0.00001	0.008	0.000	0.0	0.00011	0.000	0.000	0.046	0.002	
Hf	0.052	0.004	0.087	0.006	0.065	0.004	0.116	0.006	0.106	0.006	0.031	0.003	-	-	0.0	0.0	<0.00	<0.00	-	0.0001	0.0385	0.0017	
Ta	0.000	0.000	0.0004	0.0001	0.00022	0.00009	0.0008	0.0002	0.0011	0.0002	0.0002	0.0001	0.00008	0.00004	-	0.00	<0.00015	0.00007	-	0.000	-	0.000	
Pb	0.80	0.05	1.39	0.08	2.38	0.09	0.26	0.02	1.5	0.1	0.056	0.004	0.004	0.001	0.5	0.0	0.518	0.022	0.002	0.000	0.060	0.002	
Th	0.019	0.001	0.055	0.003	0.0026	0.0003	0.0022	0.0003	0.0011	0.0002	-	-	-	-	0.05	0.00	0.0	0.00004	-	-	-	-	
U	0.056	0.003	0.048	0.003	0.0008	0.0001	0.0011	0.0002	0.0008	0.0001	0.0019	0.0002	0	0	0.08	0.00	0.0	0.0012	0.21	0.01	0.00	0.00	

Supplementary Material Table A6: Major element compositions of orthopyroxenes used for TCa-in-Opx													
Massif	MONTAUT												
Name	MP04									MP05			
Texture	Porph. core									Porph. core			
SiO <sub>2</sub>	54.86	54.53	54.45	54.32	54.47	54.58	54.25	54.61	55.17	54.87	54.56	54.29	54.52
TiO <sub>2</sub>	0.10	0.12	0.11	0.12	0.13	0.14	0.09	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10	0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.90	3.20	3.33	2.96	3.23	3.34	3.38	3.49	3.07	3.07	3.65	3.57	3.25
MgO	33.61	33.43	33.33	33.95	33.63	33.37	33.93	33.20	33.63	33.95	33.50	33.48	33.81
FeO	7.04	7.16	6.90	7.17	7.06	6.99	6.89	6.94	7.02	6.91	6.95	6.94	6.98
MnO	0.17	0.18	0.15	0.15	0.13	0.18	0.18	0.14	0.18	0.20	0.14	0.17	0.12
CaO	0.32	0.40	0.66	0.36	0.36	0.41	0.50	0.49	0.40	0.33	0.48	0.56	0.35
Na <sub>2</sub> O	0.04	0.00	0.04	0.02	0.01	0.01	0.05	0.02	-	0.05	0.01	0.04	0.00
K <sub>2</sub> O	-	0.02	0.04	0.01	-	-	-	-	0.01	0.01	-	0.00	0.01
NiO	0.03	0.04	0.09	0.10	0.12	0.05	0.07	0.05	0.06	0.07	0.10	0.10	0.08
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	0.27	0.30	0.29	0.32	0.38	0.38	0.42	0.30	0.26	0.31	0.37	0.28
SO <sub>2</sub>	0.02	0.08	-	0.02	0.01	0.00	0.03	-	-	-	0.03	-	0.01
Cl	0.00	0.02	0.02	-	0.01	-	-	-	0.02	0.01	-	0.00	-
Total	99.39	99.45	99.44	99.46	99.50	99.45	99.75	99.46	99.96	99.84	99.83	99.64	99.50
<b>TCa-in-Opx</b>	<b>794</b>	<b>833</b>	<b>934</b>	<b>817</b>	<b>816</b>	<b>836</b>	<b>876</b>	<b>871</b>	<b>832</b>	<b>798</b>	<b>869</b>	<b>898</b>	<b>808</b>

Supplementary Material Table A6: Major element compositions of orthopyroxenes used for TCa-in-Opx											
Massif	URDACH										
Name	OU1		Oufol								
Texture	Porph. core		Porph. core								
SiO <sub>2</sub>	54.22	55.00	54.23	53.78	53.41	53.63	54.15	56.13	55.27	54.35	54.62
TiO <sub>2</sub>	0.22	0.20	0.11	0.13	0.12	0.12	0.13	0.12	0.09	0.17	0.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.70	5.60	4.30	4.42	4.60	4.72	4.13	4.07	4.82	3.23	3.46
MgO	32.10	33.40	32.15	33.01	32.73	32.58	32.76	32.81	32.36	33.08	33.11
FeO	6.68	6.14	6.65	6.70	6.74	6.84	6.80	6.70	6.71	6.74	6.68
MnO	0.15	0.16	0.13	0.15	0.12	0.15	0.14	0.16	0.17	0.18	0.16
CaO	0.60	0.50	0.40	0.46	0.59	0.40	0.48	0.31	0.39	0.37	0.63
Na <sub>2</sub> O	0.16	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0.09	0.04	0.03	0.02	0.04
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	0.00	0.01	0.00	0.00	-	0.00	0.00
NiO	0.05	0.14	0.07	0.13	0.09	0.09	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.33	0.40	0.51	0.55	0.54	0.57	0.36	0.42	0.47	0.32	0.36
SO <sub>2</sub>	-	-	0.02	0.02	0.01	-	-	-	0.03	-	0.03
Cl	-	-	0.01	-	-	-	0.01	0.01	-	0.01	0.01
Total	99.21	101.56	98.61	99.36	98.97	99.14	99.11	100.83	100.40	98.54	99.31
<b>TCa-in-Opx</b>	<b>913</b>	<b>871</b>	<b>835</b>	<b>858</b>	<b>912</b>	<b>835</b>	<b>868</b>	<b>832</b>	<b>827</b>	<b>820</b>	<b>925</b>

Supplementary Material Table A6: Major element compositions of orthopyroxenes used for TCa-in-Opx												
Massif	TURON											
Name	TT1				TT3							
Texture	Porph. Core		neoblast		Porph. Core				neoblast			
SiO <sub>2</sub>	52.85	54.19	53.66	56.67	53.70	54.21	54.16	55.03	56.83	56.16	55.68	55.74
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.10	0.17	0.12	0.21	0.18	0.20	0.12	0.08	0.08	0.06	0.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.67	3.16	2.70	0.75	5.38	4.50	4.71	3.28	0.49	0.50	1.13	0.59
MgO	31.72	32.30	33.10	32.90	32.23	32.40	32.31	33.44	33.58	34.49	34.09	34.60
FeO	7.09	6.70	7.10	7.30	6.54	6.71	6.64	6.72	7.26	7.57	7.63	7.52
MnO	0.17	0.14	0.19	0.16	0.15	0.14	0.20	0.16	0.23	0.21	0.16	0.19
CaO	0.98	0.80	0.30	0.33	0.75	1.04	1.27	0.38	0.26	0.49	0.40	0.20
Na <sub>2</sub> O	0.97	0.01	0.02	0.01	0.05	0.07	0.08	0.02	0.02	0.00	0.22	0.01
K <sub>2</sub> O	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	-	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
NiO	0.14	0.08	0.08	0.09	0.05	0.10	0.14	0.09	0.07	0.08	0.11	0.08
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.58	1.24	0.92	0.12	0.51	0.42	0.48	0.16	0.22	0.15	0.22	0.22
SO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
Total	99.24	98.72	98.24	98.45	99.58	99.76	100.20	99.42	99.05	99.75	99.72	99.27
<b>TCa-in-Opx</b>	<b>1003</b>	<b>954</b>	<b>765</b>	<b>779</b>	<b>938</b>	<b>1015</b>	<b>1065</b>	<b>921</b>	<b>740</b>	<b>849</b>	<b>812</b>	<b>700</b>

Supplementary Material Table A6: Major element compositions of paired pyroxenes used for T2Px										
Massif	TURON									
Name	TT1		TT1		TT1		TT1		TT3	
Minerals	Cpx	Opx	Cpx	Opx	Cpx	Opx	Cpx	Opx	Cpx	Opx
Texture	Porph core		Porph core		Neoblast		Neoblast		Porph core	
SiO <sub>2</sub>	49.78	52.85	50.69	54.19	50.34	53.66	50.25	56.67	50.67	55.03
TiO <sub>2</sub>	0.79	0.05	0.77	0.10	0.79	0.17	0.78	0.12	0.70	0.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.33	4.67	7.28	3.16	6.74	2.70	7.01	0.75	7.31	3.28
MgO	13.46	31.72	13.56	32.30	14.27	33.10	14.03	32.90	14.07	33.44
FeO	3.41	7.09	3.34	6.70	3.29	7.10	3.42	7.30	2.32	6.72
MnO	0.08	0.17	0.08	0.14	0.07	0.19	0.09	0.16	0.09	0.16
CaO	20.73	0.98	20.21	0.80	21.42	0.30	21.85	0.33	22.80	0.38
Na <sub>2</sub> O	1.61	0.97	2.07	0.01	1.36	0.02	1.26	0.01	2.13	0.02
K <sub>2</sub> O	-	0.02	-	0.00	-	0.00	0.01	0.00	-	0.00
NiO	0.06	0.14	-	0.08	0.06	0.08	-	0.09	0.03	0.09
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.64	0.58	0.90	1.24	0.54	0.92	0.59	0.12	0.92	0.16
SO <sub>2</sub>	-	0.00	-	0.00	-	0.00	-	0.00	0.04	-
Cl	-	0.00	-	0.00	-	0.00	-	0.00	-	0.01
Total	97.89	99.24	98.90	98.72	98.88	98.24	99.29	98.45	101.08	99.42
<b>T2Px</b>	<b>848</b>		<b>860</b>		<b>826</b>		<b>832</b>		<b>731</b>	



Supplementary Material Table A6: Major and trace element compositions of paired pyroxenes used for TREE

<b>Massif</b>	<b>TURON</b>					
<b>Name</b>	TT1				TT3	
<b>Minerals</b>	Cpx	Opx	Cpx	Opx	Cpx	Opx
SiO <sub>2</sub>	50.34	53.66	50.25	56.67	50.67	55.03
TiO <sub>2</sub>	0.79	0.17	0.78	0.12	0.70	0.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.74	2.70	7.01	0.75	7.31	3.28
MgO	14.27	33.10	14.03	32.90	14.07	33.44
FeO	3.29	7.10	3.42	7.30	2.32	6.72
MnO	0.07	0.19	0.09	0.16	0.09	0.16
CaO	21.42	0.30	21.85	0.33	22.80	0.38
Na <sub>2</sub> O	1.36	0.02	1.26	0.01	2.13	0.02
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
NiO	0.06	0.08	0.00	0.09	0.03	0.09
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54	0.92	0.59	0.12	0.92	0.16
SO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Total	98.88	98.24	99.29	98.45	101.08	99.42
La	2.12	0.07	2.18	0.06	4.90	0.04
Ce	3.91	0.11	3.69	0.05	5.97	0.05
Pr	5.71	0.12	5.22	0.04	7.45	0.06
Nd	6.77	0.14	6.17	0.05	8.22	0.06
Sm	8.27	0.15	7.75	0.08	9.40	0.08
Eu	9.01	0.28	8.54	0.09	10.17	0.11
Gd	8.94	0.27	8.54	0.10	10.26	0.13
Tb	8.77	0.33	8.65	0.17	10.00	0.18
Dy	9.38	0.46	9.48	0.27	11.51	0.30
Y						
Ho	9.00	0.54	9.35	0.36	11.10	0.40
Er	8.86	0.73	9.03	0.49	10.92	0.56
Tm	8.90	0.93	9.51	0.78	11.31	0.82
Yb	8.66	1.13	9.05	1.02	10.39	1.04
Lu	8.10	1.48	8.56	1.26	9.41	1.32
<b>TREE</b>	<b>1120 ± 82</b>		<b>1043 ± 43</b>		<b>911 ± 30</b>	

## ANNEXE B

---

L'annexe B comprend toutes les données complémentaires du chapitre IV.

Appendix B1: Fe(III)/FeTotal ratio of the 24 samples					Major elements XRF (wt.%)															Total	Mg#
Sample	Rock Type	Centroid energy (eV)	Centroid intensity	Fe(III)/FeTotal	SiO2	TiO2	Al2O3	MgO	Fe2O3 Tot	MnO	CaO	Na2O	K2O	Cr2O3	P2O5	LOI 105	LOI 1000	Total	Mg#		
<b>Turon</b>																					
TT1	P Lh	7112.96	0.114	0.1	44.64	0.13	3.31	39.20	9.22	0.13	2.80	0.19	0.02	0.34	0.01	0.24	0.65	100.88	90.43		
TT2	P Lh	7113.17	0.111	0.21	44.40	0.13	3.46	37.85	8.54	0.13	2.48	0.21	0.02	0.37	0.01	0.48	3.00	101.08	90.78		
TT3	P Lh	7113.30	0.111	0.28	43.18	0.10	2.82	38.45	8.58	0.13	2.33	0.10	0.03	0.36	0.01	0.77	4.46	101.31	90.88		
TT4	P Lh	7113.28	0.119	0.27	43.77	0.15	3.84	35.96	8.58	0.13	2.85	0.21	0.03	0.37	0.01	0.78	4.63	101.31	90.30		
TT5	M Lh	7113.06	0.107	0.15	45.80	0.23	4.80	36.55	8.58	0.14	3.58	0.27	0.03	0.38	0.01	0.15	0.34	100.86	90.44		
TT6	M Lh	7112.87	0.108	0.05	45.00	0.13	3.47	38.42	8.94	0.14	3.25	0.21	0.02	0.34	0.01	0.28	0.51	100.71	90.52		
TT7	M Lh	7112.90	0.106	0.07	44.55	0.14	3.34	38.27	8.94	0.13	3.30	0.30	0.02	0.31	0.01	0.36	1.69	101.36	90.49		
TT8	U Lh	7112.93	0.105	0.08	44.88	0.12	3.27	39.61	8.97	0.13	2.80	0.22	0.01	0.38	0.01	0.13	0.21	100.74	90.75		
TT9	U Lh	7112.92	0.117	0.08	44.97	0.14	3.54	38.65	9.00	0.14	3.10	0.24	0.02	0.36	0.01	0.15	0.02	100.33	90.52		
TT11	U Lh	7113.54	0.135	0.43	41.97	0.05	1.56	40.00	8.37	0.12	0.81	<0.02	0.01	0.37	0.01	1.02	6.32	100.61	91.40		
TT12	U Lh	7112.93	0.108	0.08	45.02	0.22	4.67	36.38	9.64	0.14	3.61	0.40	0.02	0.34	0.01	0.28	0.19	100.92	89.35		
<b>Montaut</b>																					
MP01	Lh	7113.86	0.167	0.67	41.17	0.13	3.37	34.85	6.98	0.19	1.88	0.14	0.03	0.34	0.02	1.19	10.64	100.93	91.73		
MP02	Lh	7114.01	0.187	0.81	41.24	0.11	2.86	33.18	6.75	0.25	2.49	0.10	0.04	0.35	0.01	2.38	12.16	101.92	91.61		
MP03	Px	7113.84	0.158	0.66	45.99	0.15	3.68	29.52	7.12	0.17	5.96	0.39	0.08	0.27	0.01	0.84	6.48	100.66	90.21		
MP04	Lh	7113.87	0.163	0.68	40.42	0.10	1.75	36.79	9.06	0.14	1.93	0.14	0.05	0.27	0.01	0.83	9.24	100.73	90.03		
MP05	Lh	7113.74	0.151	0.57	40.47	0.08	2.27	37.42	8.81	0.18	1.76	0.16	0.05	0.33	0.01	0.59	8.15	100.28	90.42		
MP06	Lh	7113.98	0.179	0.78	40.24	0.08	2.46	35.13	7.83	0.19	1.59	0.07	0.04	0.35	0.01	1.11	11.50	100.59	90.89		
MP07	Lh	7114.15	0.244	0.96	36.65	0.06	1.37	35.32	12.51	0.16	0.16	0.00	0.01	0.22	0.02	1.62	12.95	101.04	86.26		
<b>Urdach</b>																					
OU1	Oph	7113.92	0.154	0.72	31.93	0.25	2.96	25.09	6.00	0.12	14.28	0.21	0.04	0.29	0.02	1.39	19.07	101.65	90.29		
OUFOL	Oph	7113.75	0.179	0.58	38.51	0.08	2.34	33.95	7.95	0.10	5.97	0.09	0.03	0.30	0.01	0.79	11.23	101.34	90.47		
TU3	Serp	7113.84	0.145	0.66	39.09	0.09	2.88	34.97	7.39	0.10	0.06	<0.02	0.01	0.32	0.00	2.55	14.73	102.20	91.32		
TU6	Serp	7113.84	0.146	0.66	39.28	0.09	2.92	35.07	7.86	0.11	0.05	<0.02	0.01	0.36	0.00	1.84	14.32	101.91	90.84		
TUO	Oph	7113.69	0.172	0.54	39.52	0.07	2.31	35.27	8.23	0.09	4.20	0.08	0.02	0.31	0.01	0.64	10.22	100.97	90.50		

P Lh= Protomylonite Iherzolite, M Lh= Mylonite Iherzolite, U Lh= Ultramylonite Iherzolite, Lh= Iherzolite, Px= Pyroxenite, Oph= Ophicalcite, Serp= Serpentinite

Appendix continued : Fe(III)/FeTotal ratio of the POI																	
Map	Centroid energy (eV)	Centroid intensity	Fe(III)/FeTotal	Major elements EPMA (wt.%)													
				SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	Total	Mg#
<b>Turon TT9</b>																	
POI1	7 113.51	0.119	0.41	41.32	0.04	0.07	36.67	6.77	0.14	0.10	0.04	0.02	0.44	0.05	0.02	87.69	90.69
POI2	7 113.76	0.121	0.55	40.58	-	1.63	38.37	6.51	0.07	0.08	0.03	0.00	0.15	0.03	0.07	88.53	91.38
<b>Montaut MP01</b>																	
POI1	7 114.20	0.128	0.8	43.53	0.06	0.63	40.26	1.62	0.05	0.05	0.02	0.01	0.18	0.03	0.08	86.52	97.82
POI2	7 114.11	0.143	0.74	44.13	0.03	2.80	39.08	1.64	0.07	0.03	0.01	0.01	0.05	0.12	0.08	88.06	97.72
POI3	7 114.06	0.163	0.72	41.21	0.00	0.22	37.06	7.54	0.47	0.05	0.02	0.01	0.09	-	0.08	86.75	89.84
POI4	7 114.18	0.167	0.79	41.90	-	0.11	37.86	6.32	0.20	0.02	0.04	0.01	0.01	0.03	0.02	86.54	91.51
<b>Urdach opicalcite OU1</b>																	
POI1	7 113.90	0.117	0.63	39.60	1.45	5.56	32.17	6.88	0.32	0.23	0.06	0.08	0.06	0.34	0.02	86.77	89.38
POI2	7 113.99	0.134	0.68	39.37	0.02	5.49	38.21	4.50	0.07	0.13	0.01	0.00	0.03	0.00	0.03	87.86	93.87
POI3	7 113.96	0.122	0.66	40.50	0.17	3.88	35.73	5.59	0.12	0.27	0.00	0.02	0.07	0.38	0.06	86.78	92.00
<b>Urdach serpentinite TU6</b>																	
POI1	7 113.79	0.123	0.57	38.13	0.26	7.72	32.58	6.76	0.05	0.02	0.06	0.00	0.05	0.58	0.02	86.24	89.67
POI2	7 113.69	0.109	0.51	38.86	0.27	7.29	31.97	7.11	0.07	0.04	0.03	-	0.03	0.72	0.03	86.41	89.00
POI3	7 113.87	0.124	0.61	38.63	0.07	5.51	34.44	5.46	0.03	0.04	-	0.01	0.06	0.34	0.06	84.66	91.91
POI4	7 113.62	0.099	0.47	36.96	0.31	6.21	35.69	7.68	0.11	0.03	0.00	-	0.36	0.47	0.03	87.85	89.33
POI5	7 113.99	0.150	0.68	39.86	0.05	2.30	35.78	5.69	0.03	0.07	0.03	-	0.05	0.23	0.15	84.26	91.88
POI6	7 113.99	0.155	0.68	39.71	0.02	2.41	39.38	5.44	0.08	0.05	0.10	0.02	0.06	0.03	0.09	87.39	92.87
POI7	7 114.03	0.171	0.70	42.62	0.07	2.14	35.49	6.69	0.12	0.14	0.03	0.01	0.38	0.07	0.13	87.88	90.51

Appendix continued : Fe(III)/FeTotal ratio of the POI													
Map	Structural formula based on 7O												
	Si	Ti	Al	Mg	Fe(II)	Fe(III)	Mn	Ca	Na	K	Ni	Cr	Cl
<b>Turon TT9</b>													
POI1	2.09	0.00	0.05	2.48	0.18	0.13	0.00	0.01	0.00	0.00	-	0.00	0.01
POI2	2.10	-	0.01	2.49	0.14	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
<b>Montaut MP01</b>													
POI1	1.97	0.00	0.04	2.96	0.02	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00
POI2	2.03	0.00	0.02	2.72	0.05	0.15	0.01	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00
POI3	2.05	0.00	0.01	2.60	0.08	0.20	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.01
POI4	2.00	-	0.01	2.76	0.05	0.17	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Urdach opicalcite OU1</b>													
POI1	2.13	0.01	0.34	2.35	0.07	0.13	0.00	0.05	0.19	0.01	0.00	0.01	0.00
POI2	2.14	-	0.09	2.50	0.05	0.10	0.00	0.01	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
POI3	2.18	0.00	0.26	2.38	0.07	0.15	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
<b>Urdach serpentinite TU6</b>													
POI1	2.00	0.01	0.49	2.62	0.13	0.17	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00
POI2	2.00	0.01	0.47	2.59	0.16	0.16	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.03	0.00
POI3	2.02	0.00	0.28	2.69	0.09	0.15	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.01	0.01
POI4	2.00	0.00	0.46	2.64	0.16	0.14	0.00	0.00	0.01	-	0.00	0.03	0.00
POI5	2.02	0.00	0.14	2.70	0.08	0.16	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.01	0.01
POI6	2.04	0.00	0.14	2.63	0.09	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02
POI7	2.04	0.00	0.13	2.59	0.09	0.21	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.01	0.02

Appendix B2: Iron mass balance									
	Bulk rock		In situ						
	FeO (wt%)	Total Fe(III) (wt%)	Fe-phase	Phase content (wt%)	Fe (wt%)	Fe(III)/FeT	Fe(III) (wt%)	Total Fe(III) (wt%)	Contribution to Total Fe(III) (%)
TT9	8.1	0.51	Serp.	0.05	5.17	0.55	2.84	0.14	28.00
			Mag.	-	-	-	-		-
MP01	6.28	3.28	Serp.	0.65	2.61	0.76	1.99	2.22	39.3
			Mag.	0.02	69.4	0.67	46.5		28.00
OU1	5.4	2.83	Serp.	0.52	4.17	0.68	2.84	2.12	48.7
			Mag.	0.01	68.6	0.67	45.9		21.2
TU6	7.07	3.64	Serp.	1.00	5.73	0.64	3.67	3.67	100.00
			Mag.	-	-	-	-		-



Appendix continued : bulk rock and in situ Fe <sup>3+</sup> content (wt%)			
	Bulk rock		In situ
	Fe(III) (wt%)		Fe(III) (wt%)
<b>Turon</b>		<b>Turon TT9</b>	
TT1	0.65	POI1	2.38
TT2	1.26	POI2	3.25
TT3	1.69	<b>Montaut MP01</b>	
TT4	1.63	POI1	1.09
TT5	0.90	POI2	2.79
TT6	0.31	POI3	3.67
TT7	0.44	POI4	3.28
TT8	0.50	<b>Urdahc oph. OU1</b>	
TT9	0.51	POI1	2.51
TT11	2.53	POI2	2.20
TT12	0.54	POI3	2.82
<b>Montaut</b>		<b>Urdach serp. TU6</b>	
MP01	3.28	POI1	3.00
MP02	3.84	POI2	2.83
MP03	3.30	POI3	2.60
MP04	4.32	POI4	2.43
MP05	3.52	POI5	3.02
MP06	4.29	POI6	3.51
MP07	8.43	POI7	3.86
<b>Urdach</b>			
OU1	3.03		
OUFOL	3.24		
TU3	3.42		
TU6	3.64		
TUO	3.12		

## ANNEXE C

---

L'annexe C comprend toutes les données complémentaires du chapitre V.

## Annexe Tomographie

Les analyses de tomographie aux rayons X sont réalisées au DMEX Centre for X-rays Imaging (IPRA UMS CNRS UPPA 3360). Les analyses sont traitées par Hannelore Derluyn et Pascale Sénéchal au DMEX Centre for X-rays Imaging.

**Paramètres d'acquisition** (identiques pour toutes les acquisitions)

Paramètres d'acquisition	Valeurs utilisées
Tension d'accélération (kV)	50
Puissance (W)	4
Temps d'exposition (s)	15
Nombre de projections	1601
Binning / Taille des images	2 / 1024 x 1024 pixels
Taille de voxel ( $\mu\text{m}$ )	1,5
Grandissement optique	X4

Reconstruction classique de type rétro-projection filtrée effectuée avec la même dynamique de façon à ce que les valeurs de gris soient comparables d'un jeu de données à l'autre.

### Traitements des images

Les données sont traitées en 3 étapes avec le logiciel Dragonfly :

#### Etape 1

Recalage des données et extraction d'un volume commun pour les jeux de données avant et après réaction d'un même échantillon.

#### Etape 2

Filtrage des données : Les images sont filtrées avec un filtre de type Mean shift afin d'améliorer le rapport signal/bruit tout en conservant les limites entre phases. Les mêmes paramètres sont utilisés pour tous les jeux de données.

#### Etape 3

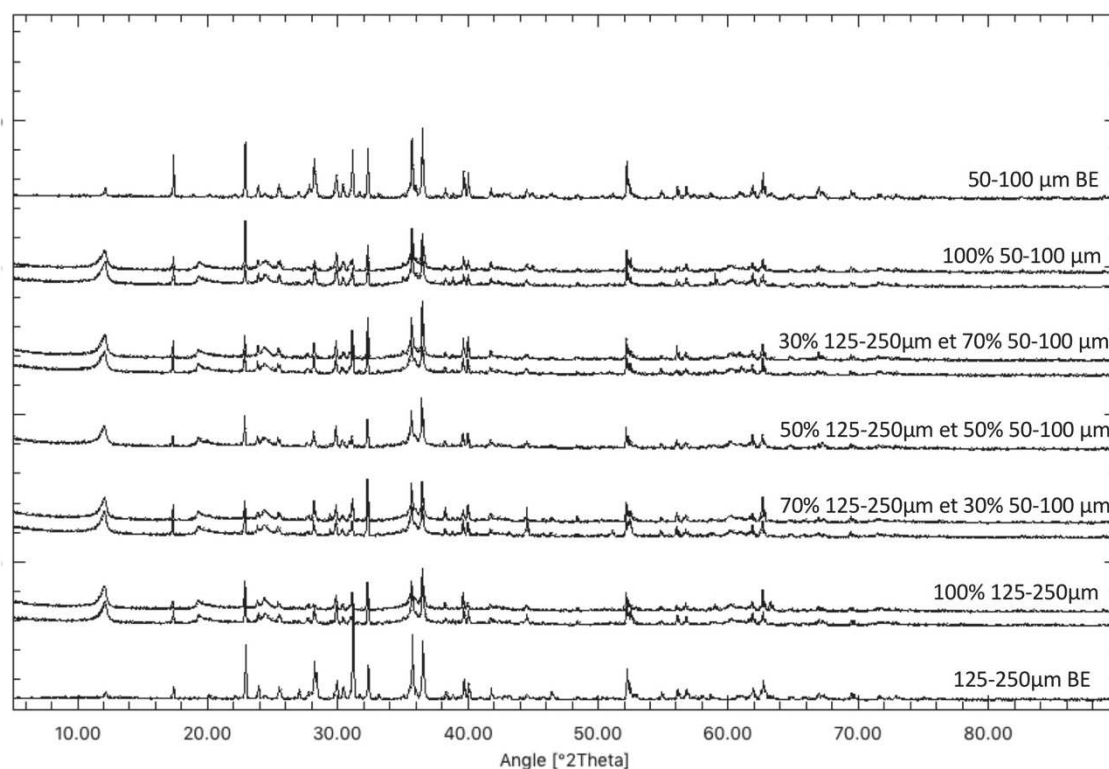
Extraction des différentes phases dans les images: Le contraste étant faible entre les différentes phases, les tests de segmentation automatique (type Otsu, Kmean, Watershed) se sont révélés peu satisfaisants et une segmentation manuelle est utilisée. Les mêmes bornes sont appliquées pour tous les échantillons de façon à ce que les analyses soient comparables entre elles.

## Annexe expérience batch sur poudres

Une seconde expérience en batch est réalisée sur des poudres de la mylonite TT7 du Turon. Deux granulométries sont préparées, 50-100  $\mu\text{m}$  et 125-250  $\mu\text{m}$ . Cinq mélanges (100% de chaque granulométrie, 50-50%, et 30-70%, respectivement) sont insérés dans dix tubes de 5 mm de diamètre et 7 mm de hauteur, percés de trous de 100  $\mu\text{m}$ . Les tubes sont placés aléatoirement dans un panier percé et immergé dans le fluide durant 65 jours.

### Spectres DRX

La diffraction aux rayons X est réalisée avant expérience sur les poudres de granulométrie 100% 50-100  $\mu\text{m}$  et 100% 125-250  $\mu\text{m}$  et sur les cinq mélanges après expérience.



## Spectres Mössbauer

Une étude valence du fer est réalisée sur les poudres avant expérience sur la poudre de granulométrie 125-250  $\mu\text{m}$  et sur les cinq mélanges après expérience, par spectroscopie Mössbauer au laboratoire Rayons X et Gamma, à l'université de Montpellier.

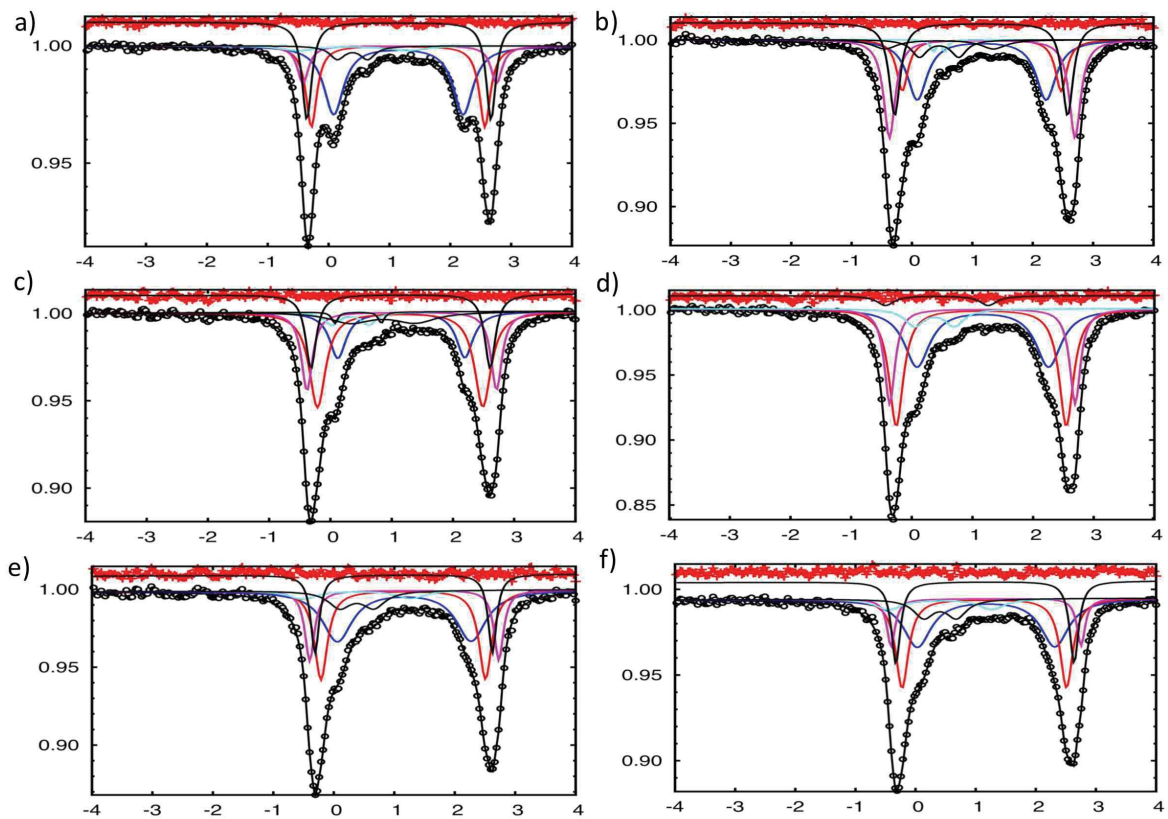


Figure 2 annexe C: Spectres Mössbauer après traitement. a) Poudre avant expérience 100% 125-250  $\mu\text{m}$ . b) Poudre après expérience 100% 50-100  $\mu\text{m}$ . c) Poudre après expérience 70% 50-100  $\mu\text{m}$  et 30% 125-250  $\mu\text{m}$ . d) Poudre après expérience 50% 50-100  $\mu\text{m}$  et 50% 125-250  $\mu\text{m}$ . e) Poudre après expérience 30% 50-100  $\mu\text{m}$  et 70% 125-250  $\mu\text{m}$ . f) Poudre après expérience 100% 125-250  $\mu\text{m}$ .





# Résumé

La production abiotique de dihydrogène ( $H_2$ ) est observée et mesurée dans les environnements où l'altération hydrothermale des roches ultrabasiques (serpentinisation) a lieu. Cette réaction est associée à l'oxydation du  $Fe^{2+}$  contenu dans l'olivine et les pyroxènes, en  $Fe^{3+}$  hébergé par la magnétite et/ou serpentine. L'oxydation du fer est couplée à la réduction de l'eau conduisant à la formation d' $H_2$ . Les marges passives non volcaniques exposent du manteau serpentinsé sur une échelle kilométrique et présentent donc un grand intérêt pour étudier la production d' $H_2$  à l'échelle mondiale. Notre étude est menée sur la paléo-marge Ibérique (NO Pyrénées), où des reliques de manteau affleurent.

Cette thèse combine approches analytique et expérimentale. La première partie comprend une étude pétrostructurale (EBSD), minéralogique (XRD, Raman, XANES au seuil K du fer en roche totale et in-situ) et géochimique (( $\mu$ )-XRF, EPMA, (LA)-ICPMS) de 32 échantillons issus de 3 massifs de péridotites du Nord-Ouest des Pyrénées : Urdach, Turon et Montaut. La deuxième partie présente les résultats d'une expérience hydrothermale longue réalisée sur des lherzolites du Turon.

Les massifs étudiés sont principalement composés de lherzolites à spinelles issues d'un même manteau sous-continentale, présentant des degrés de serpentinisation contrastés (teneurs en serpentine 14-100 pds%). Les trois massifs ont des teneurs variées en magnétite, indépendantes de leur degré d'altération et inversement proportionnelles à la teneur en Fe des serpentines. La précipitation de magnétite est attribuée à des températures de serpentinisation  $>200$  °C.

Les enrichissements sélectifs des éléments mobiles dans les fluides, en particulier Cs, Sb et Li, indiquent des interactions pour Turon et Montaut, avec des fluides dérivés des sédiments et de la croûte continentale. Ces résultats sont cohérents avec la position structurale de ces massifs, restés sous une unité de croûte continentale et de sédiments pré-rift au cours de l'événement extensif. Le massif d'Urdach, exposé sur le fond océanique, enregistre la formation d'ophicalcites et de serpentinites. Nos résultats montrent que les ophicalcites contiennent de la magnétite tandis que les serpentinites en sont exemptes. Ces contrastes sont interprétés comme représentatifs de chemins de réaction fluides/roches variés ; avec des fluides riches en Ca-Sr pour les ophicalcites et des fluides riches en Si d'origines crustale pour les serpentinites. Ces conditions contrastées de serpentinisation résultent de contextes structuraux différents.

Nous montrons qu'à un même taux de serpentinisation, l'hydratation du manteau sous continental produit autant d' $H_2$  que le manteau océanique, mais affiche une contribution plus importante de la  $Fe^{3+}$ -serpentine. La faible teneur en magnétite induite par des températures de serpentinisation plus basses et/ou une activité en silice du fluide plus élevée explique ce résultat. Compte tenu de nos résultats et des quantités de roches ultrabasiques exposées aux marges passives, nous supposons que ces environnements ont une contribution significative dans le cycle global de l' $H_2$ .

Pour comprendre les raisons de la variabilité des conditions de  $fH_2$ , comme observée en conditions naturelles, nous étudions le comportement du Fe dans une expérience de serpentinisation de 393 jours réalisée sur une lherzolite peu serpentinsée du massif du Turon. Nous montrons que l'altération se produit dans des conditions hautement oxydantes comme en témoigne la précipitation d'iddingsite et d'hématite. De plus, un front de dissolution riche en Si se développe à la surface de l'échantillon. La nouvelle serpentine, située dans les veines du protolithe, est riche en Fe. En lien avec la  $fO_2$  élevée, nous suggérons que le Fe est remobilisé de la magnétite instable vers la serpentine. Les résultats de la spectroscopie XANES au seuil K du fer montrent une valence du fer contrastée entre les surfaces exposées au fluide affichant des états d'oxydation plus élevés et la serpentine contenue dans la roche affichant des états d'oxydation plus faibles. Nous suggérons que le comportement de l' $H_2$  (piégeage ou libération) contrôle les conditions locales de  $fO_2$ .