



HAL
open science

Calibration, développement et application de la méthode de datation (U-Th)/He sur la magnétite et le spinelle dans les roches ultramafiques

Marianna Corre

► To cite this version:

Marianna Corre. Calibration, développement et application de la méthode de datation (U-Th)/He sur la magnétite et le spinelle dans les roches ultramafiques. Sciences de la Terre. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALU003 . tel-04463396

HAL Id: tel-04463396

<https://theses.hal.science/tel-04463396>

Submitted on 17 Feb 2024

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 GRENOBLE ALPES

École doctorale : STEP - Sciences de la Terre de l'Environnement et des Planètes

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Environnement

Unité de recherche : Institut des Sciences de la Terre

Calibrations, développements et applications de la méthode de datation (U-Th)/He sur la magnétite et le spinelle dans les roches ultramafiques

Calibrations, developments and applications of the (U-Th)/He dating method on magnetite and spinel in ultramafic rocks

Présentée par :

Marianna CORRE

Direction de thèse :

Stéphane SCHWARTZ

Maître de conférences, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Fabrice BRUNET

Directeur de Recherches, CNRS, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Rapporteurs :

Cécile QUANTIN

Professeur des Universités, Université Paris Saclay

Philippe BOULVAIS

Maître de conférences, Université Rennes 1

Thèse soutenue publiquement le 16/02/2023, devant le jury composé de :

Stéphanie DUCHENE

Professeur des Universités, Université Paul Sabatier Toulouse

Présidente, Examinatrice

Matthias BERNET

Maître de conférences, Université Grenoble Alpes

Examineur

Cécile QUANTIN

Professeur des Universités, Université Paris Saclay

Rapporteuse

Philippe BOULVAIS

Maître de conférences, Université Rennes 1

Rapporteur

Stéphane SCHWARTZ

Maître de conférences, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Fabrice BRUNET

Directeur de Recherches, CNRS, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Invités

Cécile GAUTHERON

Professeur des Universités, Université Paris Saclay

Arnaud AGRANIER

Maître de conférences, Institut Universitaire Européens de la Mer



Résumé

Dans le cadre de cette thèse, nous proposons d'appliquer la méthode de datation (U-Th)/He à la magnétite issue de l'altération hydrothermale de l'olivine et du pyroxène au cours de la serpentinisation ainsi qu'aux spinelles initialement présents dans les péridotites. L'objectif est de pouvoir apporter des contraintes temporelles sur les processus hydrothermaux de serpentinisation et sur l'exhumation de péridotites dans différents contextes géodynamiques. En effet, les processus de serpentinisation, qui représentent des marqueurs géodynamiques de choix, souffrent d'un manque de contraintes géochronologiques dû, en partie, à la faible diversité minéralogique des serpentinites qui interdit l'utilisation des méthodes géochronologiques traditionnelles (U/Pb).

L'utilisation de la méthode (U-Th)/He sur ces deux oxydes n'est toutefois pas triviale et un certain nombre d'obstacles analytiques et méthodologiques doivent être franchis. D'une part, la détermination précise de la teneur en U et en Th (faible dans ces minéraux ; < 0,5 ppm), nécessite l'utilisation de protocoles d'analyse fastidieux. D'autre part, l'application de la méthode requiert une bonne connaissance de la diffusivité de l'He dans les structures cristallines considérées afin de déterminer les températures de fermeture en dessous desquelles le minéral retient l'He (temps zéro du chronomètre), base de toute interprétation géodynamique.

De ce fait, la méthode (U-Th)/He appliquée à la magnétite et au spinelle, n'a pas encore atteint le niveau de maturité nécessaire à son utilisation en routine. L'objectif de ma thèse est de contribuer à améliorer cette méthode par de nouveaux développements analytiques pour l'analyse des éléments pères, par des expériences/calculs de diffusion afin de contraindre la diffusivité de l'He dans la magnétite/spinelle et par de nouvelles applications à des cas naturels.

Premièrement, nous avons étudié comment les faibles concentrations en U et en Th pouvaient contribuer à la dispersion des données des âges (U-Th)/He. Pour cela, nous avons analysé des échantillons de magnétite et de spinelle naturels et synthétiques contenant entre 0,02 µg/g à 116 µg/g d'U et de Th, par la méthode de chimie en solution mais aussi par la méthode d'analyse in-situ d'ablation laser (LA)-ICP-MS. Des synthèses de nanomagnétite et de nanospinelle enrichies en U et en Th ont été caractérisées afin d'être utilisées comme des étalons de références, pour être plus confiant dans les résultats. Ces développements ont également permis d'obtenir des concentrations U-Th justes (exacte à $\pm 2\%$) par la méthode LA-ICP-MS.

Deuxièmement, nous avons réalisé des expériences de diffusion de l'He dans la magnétite afin de déterminer la température de fermeture de l'He dans ce minéral. Ces résultats sont comparés avec des calculs quantiques, réalisés en parallèle, montrent que la température de fermeture varie entre 200 et 280°C et que la rétention de l'He dans la magnétite est dépendante des types de défauts cristallins et de leurs densités dans la structure.

Enfin, nous avons appliqué la méthode de datation (U-Th)/He sur (1) des grains de magnétite et de spinelle de l'ophiolite de la Nouvelle Calédonie et (2) sur des grains de magnétite d'un échantillon de péridotite du mur de la faille transformante Saint Paul de la ride médio-Atlantique. Ces applications montrent que la méthode de datation de la magnétite, en plus d'être fonctionnelle, permet de résoudre efficacement des problématiques géodynamiques complexes. Cependant, la datation thermochronométrique (U-Th)/He sur le spinelle ainsi que

l'interprétation des âges sont encore inenvisageables à ce stade car la température de fermeture de l'He dans le spinelle est toujours inconnue et du fait que ce minéral est difficile à dissoudre surtout lorsqu'il est riche en Cr.

Mot clés : (U-Th)/He, thermochronologie, magnétite, spinelle, serpentine, manteau, LA-ICP-MS, synthèses minérale, diffusion He.

Abstract

In this thesis, we propose to apply the (U-Th)/He dating method to magnetite derived from hydrothermal alteration of olivine and pyroxene during serpentinization as well as to magmatic spinels initially present in peridotites. The objective is to provide temporal constraints on hydrothermal serpentinization processes and on the exhumation peridotites in different geodynamic contexts. Indeed, serpentinization processes, which represent geodynamic markers of choice, suffer from a lack of geochronological constraints due, in part, to the low mineralogical diversity of serpentinites that prevents the use of traditional geochronological methods as U/Pb.

However, the use of the (U-Th)/He method on these two oxides is not straightforward and a number of analytical and methodological obstacles must be overcome. On the one hand, the precise determination of the U and Th content is low in these minerals (< 0.5 ppm), requiring the use of fastidious analytical protocols. On the other hand, the application of the method requires a good knowledge of the diffusivity of He in the considered crystalline structures in order to determine the closing temperatures below which the mineral retains He (zero time of the chronometer), basis of any geodynamic interpretation.

Therefore, the (U-Th)/He method applied to magnetite and spinel, has not yet reached the level of maturity necessary for its routine use. The objective of my thesis is to contribute to the improvement of this method by new analytical developments for the analysis of the parent elements, by scattering experiments/calculations to constrain the diffusivity of He in magnetite/spinel and by new applications to natural examples.

First, we investigated how low U and Th concentrations could contribute to the dispersion of (U-Th)/He age data. For this purpose, we analyzed natural and synthetic magnetite and spinel samples containing between 0.02 ppm and 116 ppm of U and Th by the wet chemistry method but also by in-situ Laser ablation (LA)-ICP-MS method. Syntheses of nanomagnetite and nanospinelle enriched in U and Th were characterized in order to be used as reference standards to be more confident in the results. These developments also allowed us to obtain accurate (exact to $\pm 2\%$) U-Th concentrations by LA-ICP-MS.

Secondly, we performed He diffusion experiments in magnetite to determine the He closure temperature in this mineral. These results are compared with quantum calculations, performed in parallel, show that the closure temperature varies between 200 and 280°C and that the retention of He in magnetite is dependent on the types of crystal defects and their densities in the structure.

Finally, we applied the (U-Th)/He dating method on (1) magnetite and spinel grains from the New Caledonia ophiolite and (2) magnetite grains from a peridotite sample of the Saint Paul transform fault wall of the Mid-Atlantic Ridge. These applications have shown that the magnetite dating method, in addition to being functional, can efficiently solve complex geodynamic problems. However, the (U-Th)/He dating method on spinel as well as the interpretation of ages are still not conceivable at this stage because the closing temperature of He in spinel is still unknown and because this mineral is difficult to dissolve especially when it is rich in Cr.

Key words: (U-Th)/He, thermochronology, magnetite, spinel, serpentine, mantle, LA-ICP-MS, mineral synthesis, He diffusion.

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Fabrice et Stéphane qui ont donné vie à ce projet de thèse. Mais également pour la formation scientifique pluridisciplinaire qu'ils m'ont apportée ainsi que leur gentillesse pendant ces trois ans.

Je tenais également à remercier du fond du cœur Arnaud qui m'a formé à joie de la salle blanche. Mais surtout pour toutes ses mains tendues, sa confiance et son amitié.

Un grand merci à Cécile qui m'a fait découvrir le monde des gaz nobles et qui m'a toujours donné un avis et des conseils scientifiques toujours riches et appropriés.

Merci aux membres de mon Jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail de thèse ainsi qu'aux discussions passionnantes que nous avons eu au cours de ma soutenance.

Merci à Stéphane Lesimple d'avoir échantillonné pour nous les précieuses péridotites de Nouvelle Calédonie. Merci également à Marcia Maia et à Gille Chazot qui m'ont donnée accès aux échantillons de péridotite de la faille transformante de Sain-Paul et des spinelles provenant de l'Égypte.

Ma thèse s'est déroulée entre trois laboratoires et j'ai eu beaucoup de chance de travailler et d'être formé par des personnes formidables comme Martine Lanson, Valérie Magnin, Nathaniel Findling et Mélanie Balvay à Isterre ; Rosella Pina-Jamme, Gaël Monvoisin à GEOPS ; Marie-Laure Rouget, Philippe Nonnotte au laboratoire de Géosciences Océan à l'IUEM. Merci à vous tous pour tout vos conseils. Grâce à vous mes préparations d'échantillons et mes expériences en laboratoires se sont toujours déroulées dans la bonne humeur.

Merci également à toutes les personnes du 3^{ème} étage d'Isterre qui sont devenue ma seconde famille.

Merci à tout mes amis pour tout les moments passés pendant ces trois ans. Marion, Manon, Aude, Charline, Lorella, Boris, Camille, Anta, Audrey, Maxime, William, Ahmed, Clara, Maiwenn, Edith, Dimitri et Florian.

Enfin, un très grand merci à mes parents qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont été d'un grand soutien.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	13
0.1. Le spinelle et la magnétite : généralités	22
0.1.1. Le spinelle	23
0.1.2. La magnétite	24
0.2. La datation (U-Th)/He sur la magnétite et le spinelle : Etat de l'art	25
0.3. Objectifs de la thèse	28
Chapitre 1 : Protocole analytique pour la datation (U-Th)/He.....	31
Résumé.....	31
Introduction	32
1.1. La méthode de datation (U-Th)/He : théorie	32
1.1.1. Généralités sur les éléments pères et l'élément fils	33
1.1.1.1. Les éléments pères ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{147}Sm	33
1.1.1.2. L'élément fils : l'He.....	35
1.1.2. Age (U-Th)/He	35
1.1.2.1. L'équilibre séculaire	35
1.1.2.2. Diffusion et lois d'Arrhenius.....	36
1.1.2.3. Notion de température de fermeture (Tc).....	36
1.1.2.4. Equations d'âge (U-Th)/He.....	37
1.1.2.5. Correction de perte d'He par éjection	38
1.2. Etude minéralogique de la roche	38
1.2.1. Microscope Electronique à Balayage	39
1.2.1.1. Principe.....	39
1.2.1.2. Conditions d'analyse	40
1.2.2. La microsonde électronique ou EPMA (Electron Probe Micro Analyser)	40
1.2.2.1. Principe.....	41
1.2.2.2. Conditions d'analyse	41
1.2.3. Mesure des concentrations U-Th in-situ par LA-ICP-MS.....	42
1.2.3.1. Principe.....	42
1.2.3.2. Conditions d'analyse	43

1.2.3.3.	Détermination de la concentration d'U et de Th	45
1.3.	Préparation et sélection des grains pour la datation	49
1.3.1.	Broyage et premiers tris.....	49
1.3.2.	Abrasion des grains	50
1.3.3.	CT-Scan et sélection des grains datables	52
1.3.3.1.	Principe.....	52
1.3.3.2.	Conditions d'analyse	53
1.3.3.3.	Préparation des grains	53
1.4.	Mesure de la concentration d'⁴He	54
1.4.1.	Préparation des échantillons	55
1.4.2.	Présentation des deux lignes d'analyse de l'He.....	55
1.4.2.1.	La zone d'extraction du gaz	56
1.4.2.1.1.	La ligne Quad	56
1.4.2.1.2.	La ligne VG	56
1.4.2.2.	La purification du gaz	57
1.4.2.2.1.	La ligne Quad	57
1.4.2.2.2.	La ligne VG	58
1.4.2.3.	L'analyse du gaz : le principe.....	61
1.4.2.4.	Conditions d'analyse	61
1.4.3.	Détermination de la concentration d' ⁴ He à partir du signal quadrupolaire	61
1.4.3.1.	Ligne Quad	62
1.4.3.2.	Ligne VG	63
1.5.	Mesure des concentrations U, Th, Sm	63
1.5.1.	Dissolution	64
1.5.2.	Dilution et séparation sur résines échangeuses d'ions.....	68
1.5.2.1.	Dilution	68
1.5.2.2.	Séparation sur colonne avec résine échangeuses d'ions	69
1.5.3.	Préparation des solutions étalon	72
1.5.4.	Analyse au HR-ICP-MS de l'U, Th et Sm	72
1.5.4.1.	Conditions d'analyse	72
1.5.5.	Détermination de la concentration d'U, de Th et de Sm à partir du signal HR-ICP-MS..	74
1.5.5.1.	Ajout d'indium.....	75
1.5.5.2.	La méthode de la dilution isotopique	75
1.5.5.3.	Estimation de l'erreur sur la mesure.....	76
1.5.6.	Définition de termes analytiques.....	77
1.6.	Conclusion	77

Chapitre 2 : Développements analytiques pour l'analyse des concentrations U-Th dans la magnétite et le spinelle..... 79

Résumé.....	79
Introduction	80
2.1. Synthèses de nanoparticules (magnétite et spinelle) enrichies avec une quantité contrôlée d'U et de Th.....	82
2.1.1. Synthèse des nanomagnétites enrichies en U et en Th	82
2.1.1.1. Protocole de synthèse de nanomagnétite (2g)	83
2.1.1.2. Caractérisation du produit	86
2.1.1.3. Localisation de l'U associé aux nanoparticules	89
2.1.1.3.1. Expérience de désorption et complexation de l'U et du Th, mesure à l'UV-Visible	89
2.1.1.3.2. Dissolution des nano magnétite et mise en solution de l'U et du fer par pallié de pH	89
2.1.2. Synthèse de nanospinelles enrichies en U et en Th.....	91
2.1.2.1. Protocole de synthèse du MgAl ₂ O ₄ et du MgCr ₂ O ₄	92
2.1.2.2. Approche des concentrations U-Th des nanospinelles MgAl ₂ O ₄	95
2.1.3. Conclusion de la synthèse des nanoparticules	97
2.2. Calibration d'échantillons de magnétite et de spinelle naturels et synthétiques concentrés en U et en Th pour la chimie humide et pour l'utilisation du LA-ICP-MS : implication pour la méthode (U-Th)/He sur la magnétite et le spinelle.....	98
2.2.1. Résumé de l'article n°1	98
2.2.2. Article n°1	99
2.2.3. Résultats et discussions additionnels des analyses U-Th dans la magnétite par LA-ICP-MS, présenté dans l'article n°1.....	119
2.3. Conclusion	126

Chapitre 3 : Approche expérimentale de la diffusion de l'He dans la magnétite.....129

Résumé.....	129
Introduction	130

3.1. Le modèle quantique de la diffusion de l'He dans la magnétite "Role of Defects and Radiation Damage on He Diffusion in Magnetite : Implication for (U-Th)/He Thermochronology" Bassal et al. (2022).	132
3.2. Expériences de diffusion de l'He dans la magnétite : comparaison avec le modèle quantique et avec l'expérience de Blackburn et al. (2007)	137
3.2.1. Mise en place du dispositif de chauffage pour la dégazage de l'He	137
3.2.2. Détermination des paramètres de diffusion de l'He à partir d'une expérience	138
3.2.3. Test préliminaire : expérience de diffusion de l'He dans l'apatite de Durango	139
3.2.4. Expériences d'Incorporation d'He dans la magnétite sous pression	141
3.2.5. La diffusion de l' ⁴ He dans la magnétite	143
3.2.5.1. Protocoles des expériences de diffusion de l' ⁴ He dans la magnétite.....	143
3.2.5.2. Résultats	144
3.2.5.3. Discussion	148
3.2.5.4. Conclusion des expériences réalisées dans cette étude	151
3.3. Conclusion de la diffusion de l'He dans la magnétite	151

Chapitre 4 : Datation (U-Th)/He sur magnétite et spinelle appliquée aux roches ultramafiques.....153

Résumé	153
---------------------	------------

Introduction	154
---------------------------	------------

4.1. L'ophiolite de la Nouvelle Calédonie	155
--	------------

4.1.1. Contexte géologique	156
----------------------------------	-----

4.1.1.1. Présentation des différentes unités géologiques.....	156
---	-----

4.1.1.2. Serpentinisation de l'ophiolite	159
--	-----

4.1.1.3. Altération supergène de l'ophiolite	159
--	-----

4.1.1.4. Modèle géodynamique de la mise en place de la Nouvelle Calédonie	160
---	-----

4.1.1.5. Contraintes géochronologiques	163
--	-----

4.1.2. Les sites d'échantillonnage	164
--	-----

4.1.2.1. Tiébaghi	165
-------------------------	-----

4.1.2.2. Poro	165
---------------------	-----

4.1.2.3. GR2H	166
---------------------	-----

4.1.3. Application de la méthode (U-Th)/He sur magnétite	167
--	-----

4.1.3.1. Etude minéralogique des péridotites et des grains de magnétite	167
---	-----

4.1.3.2. Protocole de sélection et préparation des cristaux	172
---	-----

4.1.3.3.	Mesure de la concentration de l'He	172
4.1.3.4.	Mesure des concentration U-Th.....	173
4.1.3.5.	Résultats (U-Th)/He sur magnétite	175
4.1.3.6.	Interprétation des âges MgHe	175
4.1.3.6.1.	Résumé de l'article n°2 :.....	176
4.1.3.6.2.	Article n°2	177
4.1.3.7.	Conclusion sur l'application de la méthode de datation MgHe	223
4.1.4.	Tentative de datation de l'exhumation de l'ophiolite de Nouvelle Calédonie par la méthode thermochronologique (U-Th)/He sur spinelle.....	224
4.1.4.1.	Caractérisation pétrologique et minéralogique	224
4.1.4.2.	Préparation et sélection des grains de spinelle pour la datation	227
4.1.4.3.	Mesure de la concentration de l'He	228
4.1.4.4.	Analyses des concentrations U-Th-Sm des grains de spinelle au HR-ICP-MS	229
4.1.4.5.	Résultats et discussion des âges SpHe	233
4.1.4.6.	Discussion sur les méthodes d'analyses de l'U et du Th pour la datation SpHe	235
4.1.4.7.	Conclusion concernant la datation SpHe sur chromite	236
4.2.	La faille transformante Saint-Paul de la dorsale médio-Atlantique	237
4.2.1.	Contexte géologique	237
4.2.2.	Datation des grains de magnétite par la méthode (U-Th)/He	238
4.2.2.1.	Caractérisation pétrologique	238
4.2.2.2.	Dégazage de l'He	239
4.2.2.3.	Mesures de l'U et du Th	240
4.2.2.4.	Résultats des âges	240
4.2.3.	Interprétation des âges.....	240
4.3.	Conclusion du chapitre	241
	<i>Conclusion générale et perspectives</i>	<i>243</i>
	<i>Références bibliographiques</i>	<i>249</i>
	<i>ANNEXES.....</i>	<i>279</i>
	A1. Articles en co-auteurs	281
A1.1.	Unraveling the exhumation history of high-pressure ophiolites using magnetite (U-Th- Sm)/He thermochronometry; EPSL, Schwartz et al. 2020	281

A1.2. Role of Defects and Radiation Damage on He Diffusion in Magnetite: Implication for (U-Th)/He Thermochronology; Minerals, Bassal et al. (2022).....	296
A.2. Compositions élémentaires des étalons standards en verre silicaté.....	311
A.3. Expérience de diffusion de l'He dans le Durango.....	314
A.4. Expériences de diffusion de l'He dans la magnétite.....	316

Introduction générale

Le manteau terrestre est l'enveloppe la plus volumineuse de la Terre (~ 82 % du volume de la Terre et 63% de sa masse ; il a une épaisseur de ~2815 km). Il est composé de roches ultramafiques, des péridotites, majoritairement, et des pyroxénites, composées elles-mêmes de minéraux ferromagnésiens. La péridotite est constituée d'olivine $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, d'orthopyroxène $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, de clinopyroxène $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ et également d'un minéral secondaire alumineux dont la nature change suivant la stabilité à la pression et à la température. Le plagioclase est stable jusqu'à 30 km et est remplacé par le spinelle qui est lui-même remplacé à 70 km par le grenat. La pyroxénite est une roche formée uniquement de pyroxènes.

Il y a trois types de péridotites qui sont issues d'un stade d'appauvrissement différent. La lherzolite est la péridotite fertile qui est un assemblage des minéraux cités plus haut. Lors de la fusion partielle, la teneur en clinopyroxène diminue (< 5 % sur roche totale). Ce résidu de fusion est nommé la hazburgite. Le dernier stade de fusion partielle donne un résidu appelé dunite qui contient exclusivement de l'olivine et d'un minéral secondaire alumineux. Les

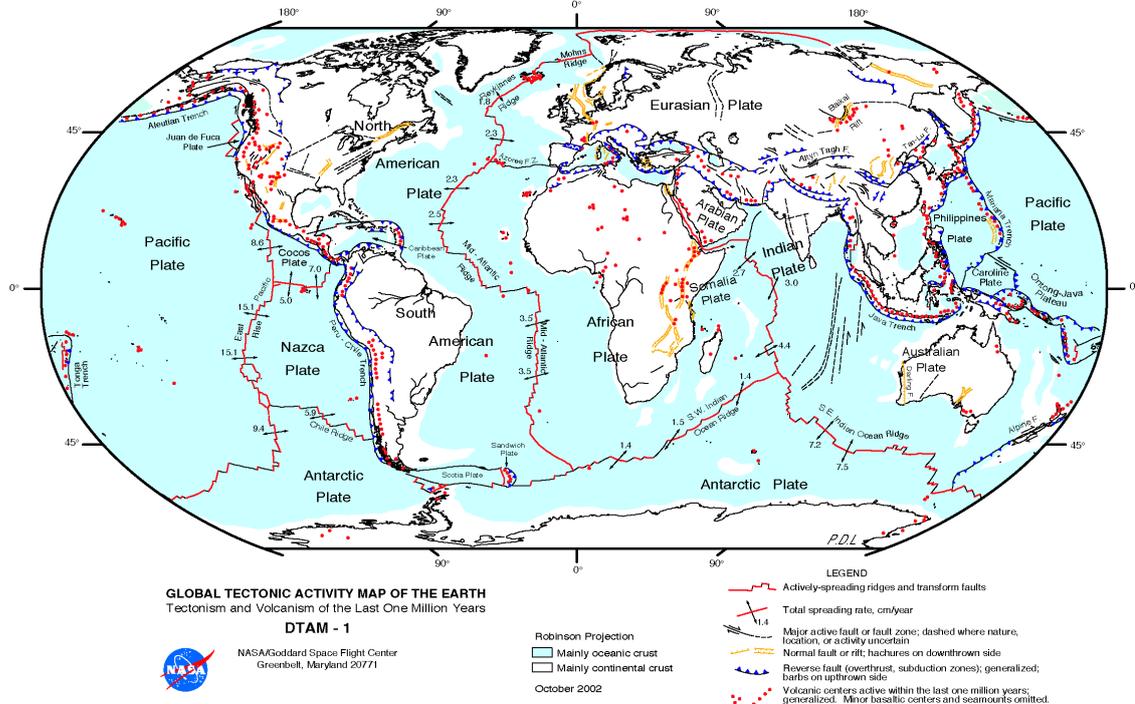
géochronomètres Re-Os dans les sulfures (Alard et al., 2002 ; Griffin et al., 2004) et Hf-Lu et Sm-Nd dans le clinopyroxène (Choi and Mukasa, 2012) permettent d'estimer l'âge de la dernière fusion partielle du manteau supérieur par la mesure du fractionnement de ces couples d'isotopes qui ont des coefficients de partage solide-magma différents.

Le manteau supérieur est composé de deux domaines ayant une rhéologie distincte : l'asthénosphère ductile (de 670 km à 100-50 km de profondeur) avec une diffusion de la chaleur par convection et, au-dessus, la lithosphère cassante dont la chaleur est transmise par conduction. La base de la lithosphère est limitée par une zone à faible vitesse des ondes sismiques appelée LVZ (low velocity zone) traduisant un comportement rhéologique plus ductile du fait du rapprochement du solidus de la péridotite mantellique avec le gradient géothermique au sein du manteau. Cette zone est une interface de découplage mécanique majeure permettant ainsi aux plaques lithosphériques rigides de se déplacer au-dessus, affectées par des mouvements convectifs.

Le manteau n'est pas statique et échange de la chaleur ainsi que des éléments chimiques avec le noyau et la croûte. Le déséquilibre thermique du manteau entre sa base et sa surface fait fonctionner des cellules de convections. Ce mouvement mantellique est observé en surface par l'enregistrement des mouvements horizontaux des plaques lithosphériques et est modélisé par le modèle de la cinématique des plaques (e.g. le modèle de MORVEL, DeMets et al., 2010).

Sous la croûte continentale, le manteau supérieur est froid et a une flottabilité élevée (Boyd et McCallister, 1976) permettant de préserver cette croûte continentale, parfois pendant 4 Ga, et de ne pas la recycler hormis par altération supergène. Des fragments, appelés xénolites, de ce manteau sont amenés jusqu'à la surface lors d'éruptions de volcans continentaux, dont les kimberlites (volcanisme cratonique) (Nixon, 1987 ; Pearson et al., 2003 ; Abu El-Rus et al., 2016). La péridotite et la pyroxénite sont généralement peu déformées ce qui permet de caractériser pétrologiquement et chimiquement les manteaux supérieur et inférieur (Wu et al., 2013 ; Griffin et al., 2014). Ces xénolites sont des fenêtres pour étudier le manteau sous-continental.

Le manteau est également exhumé tectoniquement à la surface dans la quasi-totalité des processus géodynamiques au niveau des limites des plaques lithosphériques : transition continent-océan, dorsale océanique, faille transformante, orogénèse (Fig. 0.1).



G221.001

Figure 0.1. Représentation de la frontière des plaques lithosphériques en fonction de leur typologies (dorsales et failles transformantes en rouge, rifts continentaux en jaune, les zones de subduction en bleu). Source Nasa Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland 20771, 2002

Le manteau est visible en surface à la transition continent-océan (OCT) dans les marges passives comme à la marge Ibérienne (Boillot et al., 1987 ; Whitmarsh et al., 2001), la marge Australienne (Direen et al., 2007) ou encore la marge alpine de la Téthys (Lemoine et al., 1986 ; Florineth and Froitzheim, 1994 ; Manatschal and Nievergel, 1997). Le manteau est exhumé tectoniquement à la surface, via des failles de détachements pour accommoder l'étirement au niveau des OCT où le magmatisme y est faible. Dernièrement, des études se sont intéressées au fonctionnement de ces failles de détachement permettant l'exhumation du manteau à l'origine de la transition continent-océan pour comprendre comment elles évoluent dans le temps (Davy et al., 2016 ; Lymer et al., 2019 ; Theunissen et Huismans, 2022 ; Fig. 0.2).

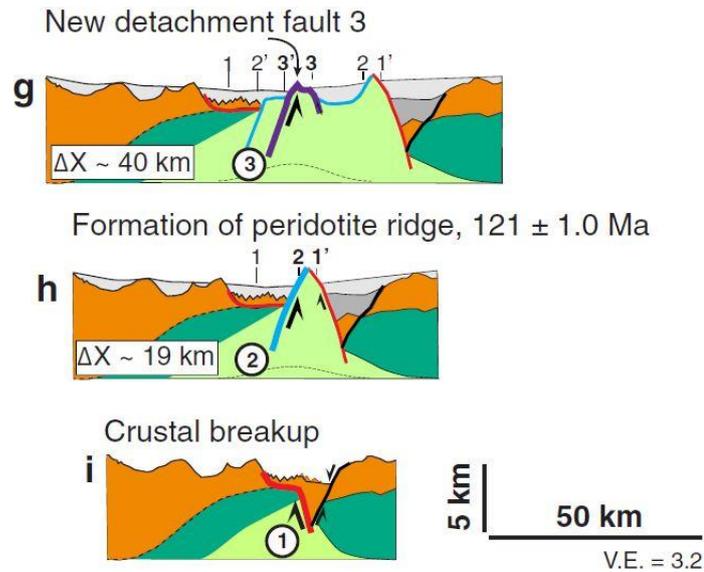


Figure 0.2. Modèle cinématique du développement des OCT par Theunissen et Huismans (2022). g, h : Formation successive de failles de détachements ; i : Rupture crustale et formation de la première faille exhumant le manteau.

Cannat et al. (2009) ont comparé la morphologie de ces failles de détachements dans les OCT avec celles associées aux dorsales lentes et ultra lentes exhumant aussi du manteau en surface. Ces dorsales sont peu magmatiques comme les OCT et l'étirement aux limites de ces plaques est accommodé par ces grandes failles de détachement. Ce plancher océanique, formé par une succession de failles de détachement, est appelé « smooth see floor » dû à sa morphologie lisse et arrondie composée de roches ultramafiques hydratées. Il se présente sous la forme de larges crêtes parallèles de part et d'autre de l'axe de la dorsale (Cannat et al., 2019 ; Fig.0.3C).

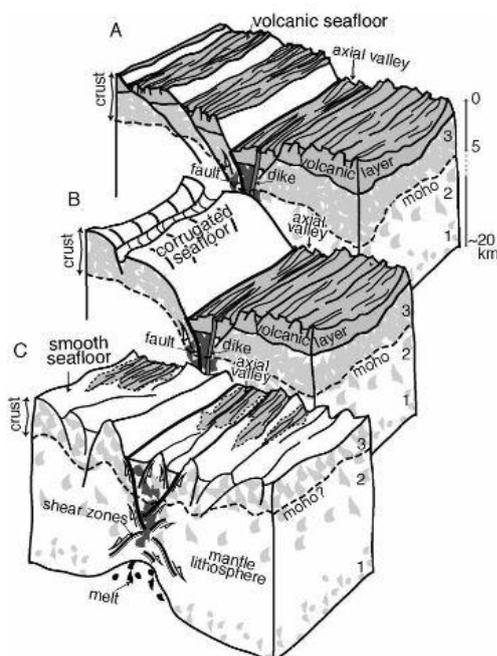


Figure 0.3. Schéma des morphologies du plancher océanique par Cannat et al. (2006). A : plancher océanique volcanique ; B : OCC à gauche et plancher volcanique à droite ; C : *Smooth see floor*

Le manteau est également exhumé dans la plupart des planchers océaniques sous la forme de surfaces corruguées (Fig.0.3B). Il s'agit de dômes ou Oceanic Core Complexe (OCC) qui se forment par le jeu de failles de détachements dépourvues d'édifices volcaniques et composées de roches ultramafiques avec de la croûte très fortement amincie par l'extension (Blackman et al., 2002 ; Olive et al., 2010). Le manteau, peut aussi être exhumé lors de la formation de failles transformantes par contraintes compressives et non extensives (e.g. faille transformante de Saint Paul : Bonatti et al., 1994 ; Maia et al., 2016).

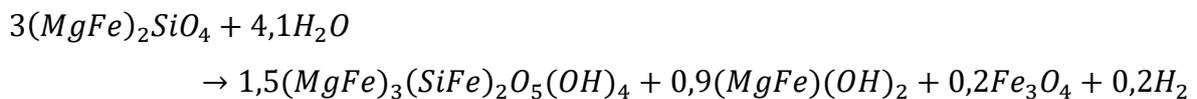
Dans le domaine océanique, le manteau en surface est identifié, cartographié et modélisé par les vitesses de propagation des ondes sismiques (plus rapides que dans la croûte océanique) ainsi que par l'étude des anomalies gravimétriques de Bouguer. Il est échantillonné lors des campagnes IODP (*Integrated Ocean Drilling Program*). Mais ces campagnes océaniques et les moyens techniques d'échantillonnages (ROV, Nautilie à > 4000 m sous la surface de la mer...) sont coûteux ce qui rend l'étude directe des roches difficilement accessible. C'est pourquoi la lithosphère océanique est plus souvent étudiée dans les zones orogéniques au travers des ophiolites (*Oman drilling project* par exemple). Les ophiolites sont des tronçons de la lithosphère océanique mis en place sur un domaine continental par obduction, lors de convergence entre une lithosphère océanique et une marge continentale épaisse. Les ophiolites permettent d'étudier le manteau supérieur mais également la zone de transition du Moho qui est parfois exhumée comme en Oman (Boudier et al., 1995 ; Korenaga et Kelemen, 1997 ; Homburg et al., 2010). Elles sont des fenêtres pour l'étude de la lithosphère fossile et actuelle et sont des clés pour observer la géodynamique terrestre passée (Dilek, 2003). Les ophiolites sont des marqueurs de l'évolution des marges continentales et de la lithosphère océanique jusqu'au recyclage par subduction car certaines ophiolitiques ont échantillonné différents niveaux de la zone de subduction comme par exemple le chenal de subduction (e.g. ophiolites alpines ; Schwartz et al., 2001 ; Lardeaux et al., 2006 ; Angiboust et al., 2012).

Une fois à la surface, les roches du manteau sont thermodynamiquement instables et réagissent avec l'eau ou l'atmosphère. L'olivine et les pyroxènes, en réagissant avec l'eau à une $T < 350$ °C, s'hydratent, s'oxydent et se déstabilisent. Cette altération est le fruit de la réaction de serpentinisation qui est observée sur le plancher océanique au niveau des zones de fractures, des failles de détachement (Cannat et al., 1993 ; Früh-Green et al., 2003 ; Allen et Seyfried, 2004 ; Rouméjon et Cannat, 2014), et dans les champs hydrothermaux (Andreani et al., 2014 ; Douville et al., 2002 ; Früh-Green et al., 2004). Elle est également identifiée à plus faibles températures en domaine continental lors de l'altération des ophiolites par des eaux d'origine

météoritique (Neal and Stranger, 1985 ; Cipolli et al., 2004 ; Kelemen et al., 2011). Elle est un marqueur de la circulation de fluide dans le manteau supérieur se traduisant par la formation de minéraux hydratés tels que la serpentine, la brucite, le talc et la magnétite en remplacement de l'olivine et des pyroxènes. La présence de ces minéraux secondaires dépend de la nature de la roche ultramafique mère car la serpentinisation d'une pyroxénite ne produit pas de la magnétite et de la brucite contrairement à la serpentinisation d'une péridotite (Klein et al., 2013).

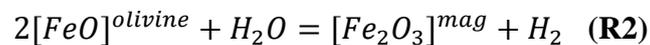
La réaction de serpentinisation de la péridotite (Evans 2010, Frost et al., 2013 et Klein et al., 2014) est décrite ci-dessous (R1) :

Olivine + Eau \rightarrow Serpentine + (Fe-Mg) brucite + magnétite + Dihydrogène **(R1)**



Ces minéraux ne sont pas toujours présents au même stade de la serpentinisation car leur stabilité est dépendante du rédox du milieu et de la répartition du fer. Le fer ferrique résultant est réparti entre la serpentine, la brucite et la magnétite dont la dernière n'est stable qu'entre 200 °C et 300 °C (e.g., Seyfried et al., 2007 ; Klein et al., 2009, 2014 ; McCollom et Bach, 2009 ; Andreani et al., 2013 ; Mayhew et al., 2013 ; Bach, 2016). La répartition du fer entre ces minéraux secondaires dépend du rapport eau/roche et de la fugacité de l'oxygène du milieu (Klein et al., 2013, 2014). Par exemple, la magnétite est souvent observée lorsque la péridotite est serpentinisée à plus de 75 %, c'est-à-dire lorsque la majorité du fer à disposition est oxydé (Oufi, 2002).

L'oxydation du fer ferreux de l'olivine et des pyroxènes au contact de l'eau produit du dihydrogène (H₂) (R2). Également, la brucite contenant une proportion du Fe²⁺, en s'altérant et s'oxydant, produit du H₂ avec possiblement de la magnétite (Malvoisin, 2015).



La serpentine a trois polymorphes : l'antigorite, la lizardite et le chrysotile qui sont stables à des pressions et des températures distinctes : à T < 300 °C la lizardite et le chrysotile sont les morphologies dominantes. Le chrysotile est une phase qui cristallise pour des cinétiques rapides, elle est classiquement présente sous la forme de veines et peut être co-stable avec la lizardite. A partir de 350 °C l'antigorite remplace progressivement la lizardite (Schwartz et al., 2013).

La réaction de serpentinisation joue un rôle essentielle lors de l'exhumation du manteau car la serpentine présente une plus faible viscosité que l'olivine. Cela permet au manteau serpentinisé de se déformer plus facilement, mais aussi, de localiser la déformation (Escartin et al., 2001). La serpentinisation aide ainsi au fonctionnement des failles de détachement type *smooth sea floor* ou OCC sur le plancher océanique (Rouméjon et Cannat, 2014 ; Rouméjon et al., 2015 ; Guillot et al., 2015 ; Bickert et al., 2020 ; Fig.0.4) et celles formées à la transition continent-océan (Guillot et al., 2015) mais accommode aussi l'obduction. Par exemple, l'ophiolite de la Nouvelle Calédonie est une lithosphère océanique très peu déformée liée à sa mise en place sur une zone de décollement de serpentinite où la déformation y est localisée agissant comme un lubrifiant (Cluzel et al., 2006 ; Gautier et al., 2016) à l'interface entre le manteau et la croûte continentale.

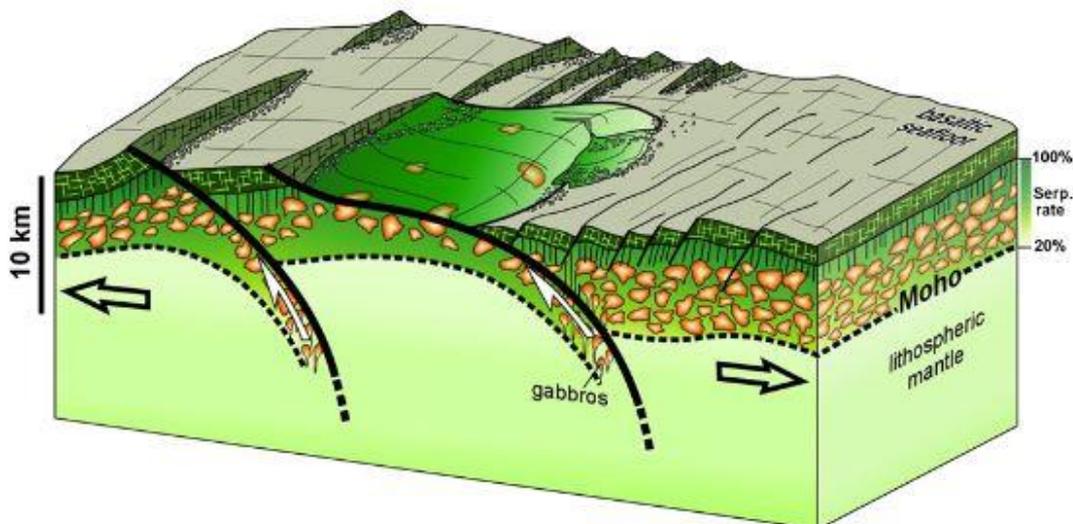


Figure 0.4. Bloc 3D d'un OCC de Guillot *et al.* (2015) représentant le % de serpentinisation au niveau des failles de détachements, facilitant leur activité.

Les ophiolites sont également des objets clés pour étudier la serpentinisation dans les différents contextes d'hydratation du manteau : en contexte océanique (Picazo et al. 2012 ; Andréani et al. 2014 ; Chenin et al. 2017 ; Gillard et al. 2019), en contexte de subduction où la serpentinisation contrôle la géodynamique de la zone de subduction (Stern 2002 ; Hyndman et Peacock 2003 ; Guillot et al., 2015) ou en contexte continentale par les eaux météoriques (Quesnel et al., 2016 ; Ulrich et al., 2020). La gamme de températures où la serpentinisation est favorable est donc très étendue. Elle peut être déterminée via la composition isotopique de l'oxygène de la serpentine dépendante de la température du fluide en équilibre. Plusieurs études ont ainsi déterminé que la température de serpentinisation varie de 150 °C à 350 °C en domaine

Depuis qu'une expérience de diffusion de l'He dans une magnétite a révélé que l'He était retenu dans la maille cristalline (250 ± 40 °C ; Blackburn et al., 2007), le développement récent de la méthode de datation (U-Th)/He sur des minéraux accessoires tels que la magnétite (MgHe ; Blackburn et al., 2007 ; Cooperdock and Stockli, 2016; Cooperdock et al., 2020 ; Schwartz et al., 2020; Hofmann et al., 2021) et le spinelle (SpHe ; Cooperdock and Stockli, 2018) ouvre de nouvelles perspectives pour répondre aux manques de contrainte de datation de l'exhumation des roches ultramafiques en surface et de leur altération. Cette méthode de datation consiste à mesurer le rapport entre les concentrations des éléments radiogéniques (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{147}Sm) et celle de l'hélium (^4He), produit par la désintégration radioactive de ces éléments.

La méthode (U-Th)/He, est un thermochronomètre car elle est basée sur la capacité d'un minéral à retenir l'He dans sa structure cristalline. Les datations MgHe et SpHe, lorsque les cristaux cristallisent à une température supérieure à la température de rétention de l'He dans ces minéraux, peuvent alors être utilisées pour obtenir un âge de refroidissement du manteau et donc de dater son exhumation. Cette méthode peut être également utiliser comme géochronomètre pour dater directement la formation de la magnétite (si $T_{\text{formationMag}} < T_{\text{rétentionHe}}$). Les réactions de serpentinisation peuvent alors être contraintes. Étant donné l'incidence de la serpentinisation sur de nombreux processus tectoniques et géochimiques, la capacité de dater ces événements d'altération et de les différencier est fondamental pour répondre à des questions liées à la serpentinisation dans les marges continentales, les complexes de subduction exhumés, ou la lithosphère obductée.

La Figure 0.5 résume les domaines d'application de la datation (U-Th)/He sur magnétite et spinelle en l'utilisant comme géochronomètre et comme thermochronomètre. Cette méthode, pourra, dans le futur, être un outil déterminant à la compréhension de la dynamique de ces grands systèmes géodynamiques.

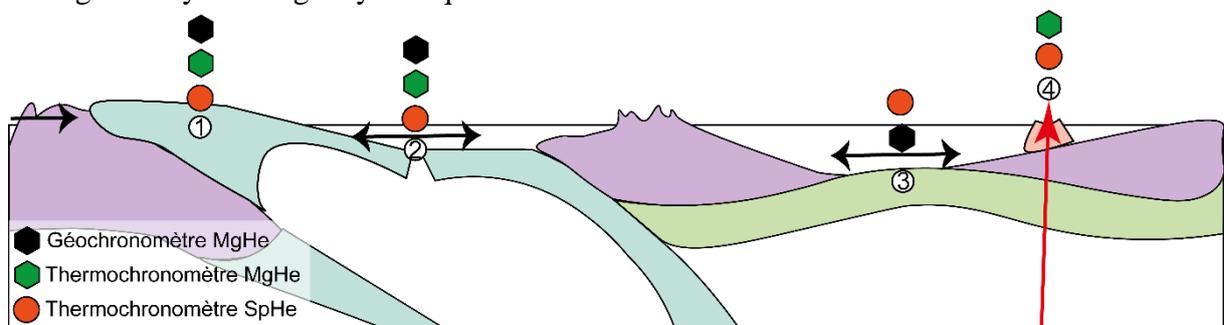


Figure 0.5. Représentation des domaines applicables de la datation (U-Th)/He sur la magnétite et le spinelle. 1) Ophiolite, relique d'une subduction ; 2) plancher océanique, vallées axiales, faille transformante ; 3) transition continent océan, rifting intracontinental ; 4) xénolite de manteau.

Dans la suite de l'introduction générale, les caractéristiques cristallographiques et chimiques de la magnétite et du spinelle seront présentées. L'introduction se terminera par un état de l'art des développements de la méthode (U-Th)/He sur ces deux minéraux, antérieur à ma thèse afin de présenter les principaux verrous scientifiques liés à l'utilisation de ces deux thermochronomètres et géochronomètres : MgHe et SpHe.

0.1. Le spinelle et la magnétite : généralités

Le spinelle est une famille d'oxyde dont fait partie aussi la magnétite. Les minéraux de cette famille ont une structure cristalline cubique face centrée du groupe $Fd\bar{3}m$. Dans une configuration idéale les cations divalents (A) : Mg, Fe^{2+} s'agencent dans des sites octaédriques (M) et les cations trivalents (B) : Al, Cr, Fe^{3+} dans les sites tétraédrique (T). Les cations remplissent un huitième des interstices tétraédriques (T) et la moitié des interstices octaédriques (M) disponibles. Un atome d'oxygène est lié à trois sites M et à un site T. Il y a 32 atomes d'O avec 16 cations coordonnés aux sites M et 8 aux sites T (Fig.0.6).

La formule générale qui décrit la famille des spinelles est : $T(A_{1-i} B_i) M(A_i B_{2-i}) O_4$ avec i le paramètre d'inversion. Il y a deux configurations stables à basses températures (< 500 °C) : si $i = 0$ il est normal ($MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$ et toutes les solutions solides entre ; Fig. 0-6B). Si $i = 1$ il est dit inverse ($MgFe_2O_4$ et Fe_3O_4). La magnétite est un spinelle inverse (Fig.0-6A) (Bragg 1915, Fleet 1981, Lindsley 1976, Wechsler et al., 1984).

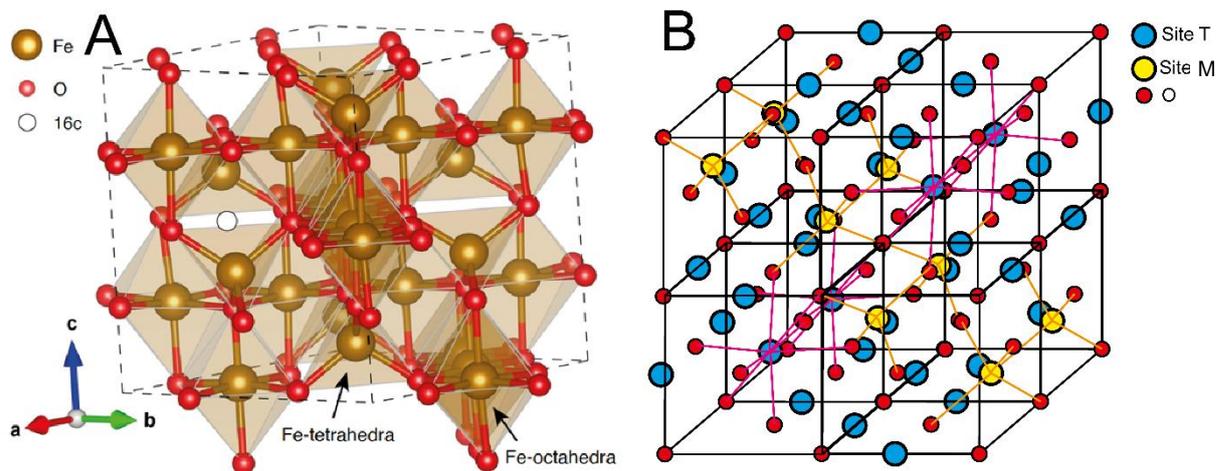


Figure 0.6. A, B : Représentation de l'agencement des sites octaédriques et tétraédriques de la structure de la magnétite (A ; Bassal et al., 2022) et de la structure du spinelle normal (B).

0.1.1. Le spinelle

La solution solide de spinelle étudiée ici est : $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$. Il est l'un des minéraux primaires alumineux des roches mantelliques et il est très difficilement altérable, c'est d'ailleurs le seul minéral primaire qui est toujours présent même après serpentinisation de la péridotite (Figure 0.7). Il est stable à une pression inférieure à 15 kbar au-delà c'est le grenat qui devient stable et le remplace. Lorsqu'il commence à s'altérer, le spinelle est plus enrichi en fer aux bordures qu'en son cœur jusqu'à parfois, développer une bordure de magnétite (Hodel et al., 2020).



Figure 0.7. Spinelle (chromite) nodulaire de la mine de chrome de Tiébaghi (Nouvelle Calédonie). Photo par C. Gineste.

La teneur en Cr et en Al des spinelles est liée au type de péridotites associées. Plus la péridotite est différenciée (dunite et péridotite d'avant arc) et plus le Cr est élevé contrairement à l'Al qui lui, est plus concentré dans le spinelle de péridotite résiduelle (Ulrich et al., 2010) (péridotites abyssales et sous continentales ; Fig. 0.8). Le Cr est en effet un élément réfractaire et l'Al est un élément magmatophile (Bonatti et Michael 1988, Dick and Bullen, 1984, Dare et al., 2009).

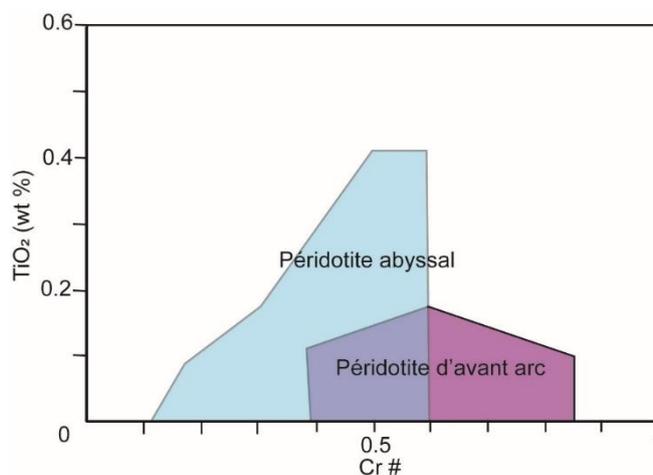


Figure 0.8. Diagramme de composition ($\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$) d'après Khedr et Arai (2019) en fonction du titane et en fonction du niveau de fusion partielle.

0.1.2. La magnétite

La magnétite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) est un oxyde opaque composé uniquement de fer (Fig. 0.9). La magnétite possède des propriétés ferrimagnétiques, ce qui fait de ce minéral un aimant naturel. Les atomes de fer de la magnétite possèdent un spin (moment magnétique électronique) s'alignant dans la même direction et le même sens, et a pour conséquence de créer l'aimantation.

La magnétite que nous étudions lors de ce projet de recherche est une magnétite issue de la serpentinisation (métamorphisée ou non). Mais elle peut être aussi d'origine magmatique. Dans ce cas, elle se forme à partir d'un liquide magmatique saturé en sulfure entre 800 °C et 1000 °C (Boutroy et al., 2014). Elle est alors un minéral primaire de la roche (Canil et al., 2016 ; Nadoll et al., 2014).



Figure 0.9. Cristaux automorphes de magnétite de la mine Rubiana à Turin (Piémont, Italie). Photographie par M. Chinellato.

Elle a la capacité d'incorporer un certain nombre de cations étrangers (Nadoll et al., 2014) et la signature géochimique est distinctive de son environnement de formation. Par exemple, la magnétite magmatique est enrichie en Ti, V, Al, Mn mais celle hydrothermale en est appauvrie (Dare et al., 2014 ; Nadoll et al., 2014 ; Knipping et al., 2019 ; Fig. 0.10).

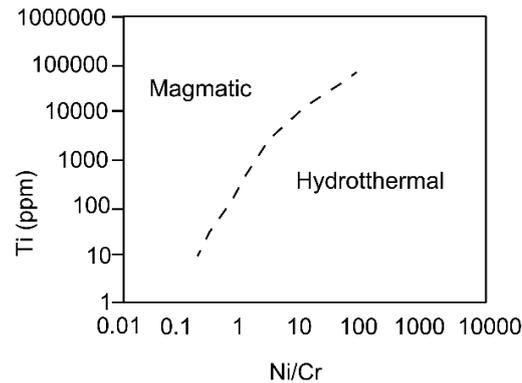


Figure 0.10. Diagramme modifié d'après Dare et al. (2014) montrant que la composition en Ni, Cr et Ti permet de déterminer si la magnétite est d'origine magmatique ou hydrothermale.

0.2. La datation (U-Th)/He sur la magnétite et le spinelle : Etat de l'art

La méthode de datation (U-Th)/He est utilisée comme un géochronomètre si le minéral cristallise à une température inférieure à la température de rétention de l'He dans le minéral. Dans ce cas, l'âge que l'on obtient correspond à un âge de cristallisation de l'espèce minérale considérée. Cette méthode est également utilisée comme thermochronomètre, dans le cas où le minéral se forme à une température supérieure à la température de rétention de l'He. Dans cette configuration, l'âge obtenu correspond à un âge de refroidissement sous un isotherme donné. Cela permet de contraindre un âge d'exhumation du minéral formé à plus haute température.

Le palier de température où 50% de l'He reste accumulé dans la structure cristalline et ne diffuse pas s'appelle la température de fermeture et est définie par Dodson, (1973). Cette température est dépendante du réseau cristallin, de la taille du grain mais également du taux de refroidissement (Farley, 2002). Elle est calculée en partant de la loi d'Arrhenius dont les paramètres (l'énergie d'activation et le coefficient de diffusion) ont été déterminés par des expériences de diffusion de l'He dans le cristal (Farley, 2000 ; Blackburn et al., 2007) ou encore par des calculs de diffusion quantique (Balout et al., 2017).

Actuellement, la méthode de datation (U-Th)/He appliquée à la magnétite et au spinelle est peu utilisée. Moins d'une dizaine d'articles ont été publiés jusqu'à présent du fait de la complexité du protocole pour aboutir à une datation. Pourtant, l'utilisation de ces méthodes apparaissent incontournables pour apporter des contraintes chronologiques permettant

d'améliorer la compréhension de la dynamique terrestre et l'altération du manteau exhumé, et elles mériteraient d'être utilisées en routine par d'autres laboratoires de géochronologie.

Les études récentes montrent la pertinence et l'applicabilité de la méthode (U-Th)/He sur magnétite pour contraindre l'exhumation des roches magmatiques et métamorphiques (Blackburn et al., 2007, 2008 ; Schwartz et al., 2020), pour dater les processus de serpentinisation (Cooperdock et Stockli, 2016 ; Cooperdock et al., 2020 ; Cooperdock and Ault, 2020), ou encore pour dater l'activité des structures tectoniques (Cooperdock et Ault, 2020). L'article de Cooperdock et Stockli (2018) est la seule publication concernant l'utilisation de la méthode de datation (U-Th)/He sur spinelle. Cette étude, applique la méthode de datation SpHe à des contextes géodynamiques variés en domaine océanique ou continental.

La gamme temporelle des âges publiés s'étend de 1,8 Ma à 45 Ma pour la datation MgHe et de 0,8 Ma à 98,8 Ma pour la datation SpHe.

Blackburn et al., (2007) sont les premiers à établir un protocole analytique pour la mesure de la concentration de l'He et de l'U, Th et du Sm dans la magnétite qui est encore utilisé aujourd'hui. Cependant, une des limites rencontrée, dans ces études, pour une utilisation fiable de cette méthode géo-thermo-chronologique est le manque de précision analytique pour des faibles concentrations de l'U du Th et du Sm (Fig. 0.11). Cela oblige à limiter les grains datables à une certaine taille ($> 500 \mu\text{m}$) ce qui contraint souvent à dater des ensembles de plusieurs grains pour ainsi augmenter la quantité totale d'U-Th-Sm. Cela peut générer des âges moyennés (Cooperdock et Stockli, 2016). De plus, la magnétite et le spinelle étant pauvres en U et Th ($< 500 \text{ ng/g}$; Fig. 0.11), ils peuvent être contaminés par de l'implantation d'He provenant d'inclusions ou de minéraux voisins plus riches en U et en Th faussant

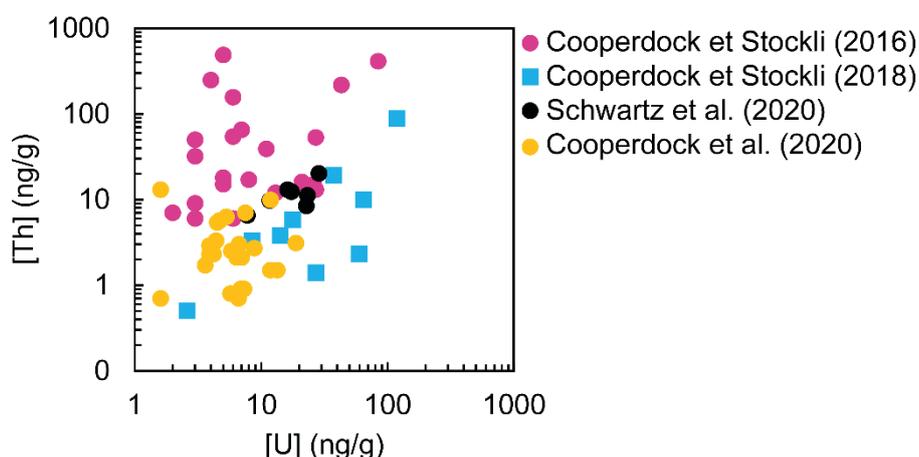


Figure 0.11. Concentrations de l'U et du Th provenant de données bibliographiques dans les magnétites (cercles) et dans les spinelles alumineux et chromifères (carrés).

l'interprétation de l'âge (Schwartz et al., 2020 ; Hofmann et al., 2021). Cooperdock et al. (2019) ont appliqué la méthode de tomographie à rayon X non-destructive par CT-Scan sur des grains d'apatite. Cette méthode d'imagerie, appliquée sur la magnétite (Schwartz et al., 2020) permet de repérer d'éventuelles inclusions par contraste d'absorbance des rayons X, facilitant la sélection des oxydes les plus homogènes chimiquement et sans inclusion pour la datation. De plus, cette méthode de tomographie permet de quantifier le volume du cristal de magnétite et faciliter l'application d'un facteur correctif alpha qui prend en compte de l'éjection de l'hélium en fonction de la géométrie du minéral.

Cependant, malgré une sélection consciencieuse des grains à dater certains âges sont très dispersés (erreur sur l'âge jusqu'à 70 % ; Cooperdock et al., 2020). Ces dispersions peuvent provenir de la contamination d'He venue de l'extérieur ou une mauvaise quantification des éléments pères. Cette méthode (U-Th)/He manque d'étalons de référence appropriés ne permettant pas la vérification des différentes étapes de chimie qui restent lourdes (dissolution, séparation ou dilution) pour obtenir les concentrations U-Th-Sm. L'utilisation d'étalons adaptés pour dater le spinelle, est d'autant plus crucial car la dissolution du spinelle est plus fastidieuse que la dissolution de magnétite.

La température de fermeture (T_c) de l'He dans ces oxydes est incertaine alors que cette température est essentielle pour interpréter les âges d'exhumation. Blackburn et al. (2007) sont les seuls à proposer que l'He soit retenu significativement dans la magnétite et calculent, sur la base du coefficient de diffusion intracristalline de l'He, une température de fermeture à $250 \text{ }^\circ\text{C} \pm 40 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une taille de cristal de $500 \text{ }\mu\text{m}$ et un taux de refroidissement de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{Ma}$ (Fig. 0.12.A). Cependant cette T_c est issue d'une seule expérience de diffusion sur une magnétite naturelle et la diffusion de l'He reste mal comprise. Cooperdock et Stockli (2016) ont daté l'exhumation de cristaux de magnétite mais ont interprété certains âges avec une température de fermeture inférieure à celle de la datation (U-Th)/He sur zircon ($T < 180 \text{ }^\circ\text{C}$; Fig. 0.12B) ce qui n'est pas cohérent avec le résultat de diffusion de Blackburn et al. (2007 ; Fig. 0.12A).

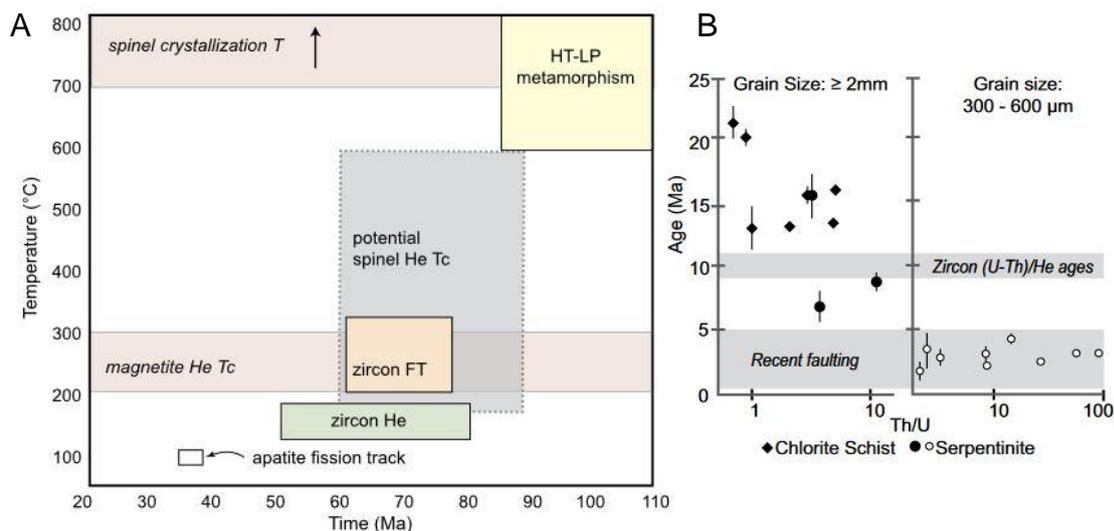


Figure 0.12. A. Représentation des gammes de températures à partir desquelles l'He est retenue dans la magnétite et dans le spinelle en comparaison à la température de fermeture de l'apatite et du zircon en trace de fission (FT) et du zircon pour la méthode (U-Th)/He par Cooperdock et Stockli (2018). B. Interprétation des âges de magnétite (Cooperdock et al., 2016). Les âges se situant entre 10 et 5 Ma ne sont pas cohérents avec la température de fermeture de la magnétite de 250 °C ± 40 °C déterminée par Blackburn et al. (2007) car ils se situent en dessous des âges (U-Th)/He du zircon ayant une Tc < 180 °C.

Du côté du spinelle, la température de fermeture de l'He est inconnue et donc l'interprétation des âges d'exhumation obtenus par Cooperdock et Stockli (2018) sont discutables. Le spinelle se forme à des températures supérieures à 700 °C (Fabriès, 1979) et dans le cas où le refroidissement est instantané elle correspond à la Tc du spinelle. Pour une exhumation non instantanée, la température de fermeture est considérée étant proche de celle de la magnétite, car ils ont tous deux des structures cristallographiques semblables (voir § 0.1.) et, elle se situerait entre 180 °C et 600 °C (Cooperdock et Stockli, 2018 ; Fig. 0-12). Des expériences de diffusion de l'He dans la magnétite et dans le spinelle et des calculs quantiques pour comprendre comment l'He évolue dans la structure cristalline de ces oxydes sont nécessaires pour utiliser, avec confiance, les thermochronomètres MgHe et SpHe.

0.3. Objectifs de la thèse

Les études antérieures à mes travaux de thèse ont clairement démontré que l'utilisation des thermochronomètres et géochronomètres MgHe et SpHe est pertinente pour obtenir des âges d'exhumation du manteau ainsi que des âges de serpentinisation. Cependant, la méthode (U-Th)/He appliquée à la magnétite et au spinelle est une méthode fastidieuse et son utilisation n'est pas encore pleinement accessible.

Dans ce but, mes travaux de recherche ont tout d'abord porté à étudier le protocole de datation de Blackburn et al. (2007) qui est détaillée dans le Chapitre 1 afin de comprendre les limites et les difficultés de la datation MgHe et SpHe. Dans ce premier chapitre, toutes les étapes pétrologiques et analytiques pour obtenir un âge sont détaillées : la caractérisation et la préparation de l'échantillon, le dégazage de l'He contenu dans l'échantillon, la dissolution de l'échantillon par des acides dangereux, la préparation de la solution (dilution ou purification par colonne) et la mesure de la solution au spectromètre de masse.

Le Chapitre 2 présente les développements réalisés sur l'analyse de l'U et du Th dans la magnétite et dans le spinelle par la méthode de chimie en solution et par la méthode en situ d'ablation laser (LA)-ICP-MS. Pour cela nous avons caractérisé des échantillons de magnétite et de spinelle naturels et synthétiques de différentes concentrations d'U et de Th par ces deux méthodes. L'utilisation du LA-ICP-MS est attractive (méthode moins lourde, moins chère et plus rapide à mettre en œuvre que la méthode de chimie en solution) mais elle n'est pas encore développée dans le cadre de la quantification de l'U et du Th dans ces deux oxydes. La première partie du chapitre présente les protocoles et la caractérisation des synthèses des nanoparticules de magnétite et de spinelle enrichies en U-Th. Une seconde partie du chapitre est sous forme d'article publié le 22 Novembre 2022 dans la revue « Geochronology ». Dans cet article sont présentées les analyses par chimie humide et par LA-ICP-MS de ces échantillons de magnétite et de spinelle afin de discuter de la reproductibilité des analyses par ces deux méthodes, de la limite de quantification des concentrations et de l'implication sur les âges (U-Th)/He.

Le Chapitre 3 porte sur la compréhension du comportement diffusif de l'He dans la magnétite. En effet, un des objectifs de ma thèse est de contraindre la température de fermeture de la magnétite et du spinelle afin de pouvoir interpréter les âges thermochronologiques. La température de fermeture de la magnétite a été estimée par Blackburn et al. (2007) et serait de 250 ± 40 °C. Enfin, celle de l'He dans le spinelle est juste supposée (entre 150 et 600 °C, Fig. 0.12) et elle serait à la même température que celle dans la magnétite car ces deux oxydes sont de la même famille minérale (Cooperdock et Stockli, 2018) et que la rétention de l'He est intrinsèque du squelette minéral. Ce chapitre présente les résultats d'expérience de diffusion de l'He dans des cristaux de magnétite enrichis artificiellement en He afin de déterminer les paramètres de diffusion (énergie d'activation et coefficient de diffusion). Ces résultats sont comparés avec les résultats de l'expérience de diffusion de l'He dans la magnétite par

Blackburn et al. (2007) et avec les résultats des calculs quantiques de Bassal et al. (2022) (ce dernier article, dont je suis co-auteure est en annexe : A.1.2.).

Le Chapitre 4 présente trois cas d'étude de l'application de la méthode (U-Th)/He sur la magnétite et sur le spinelle afin de déterminer toutes les limites de cette méthode. Le premier cas d'étude est la datation MgHe de l'altération hydrothermale de l'ophiolite de Nouvelle Calédonie après son obduction. Ces résultats sont présentés sous la forme d'un article soumis à la revue « Scientific Reports ». Cette première application permet de contraindre l'âge de la serpentinisation de l'ophiolite de la Nouvelle Calédonie en milieu continental. Le second cas d'étude de ce chapitre discute des âges thermochronologiques (U-Th)/He du spinelle de la Nouvelle Calédonie en discutant des concentrations de l'U et du Th obtenues par la chimie en solution. Et enfin, sont présentés des résultats préliminaires sur l'exhumation du manteau composant un des murs de la faille transformante de St Paul de la ride Médio-Atlantique par la méthode MgHe.

Nous concluons ensuite cette thèse, en discutant des différents développements que nous avons apportés à la méthode (U-Th)/He appliquée sur la magnétite et le spinelle, ainsi que sur les perspectives d'autres développements analytiques.

Chapitre 1 : Protocole analytique pour la datation (U-Th)/He

Résumé

Ce premier chapitre décrit les différentes étapes pour la détermination de l'âge (U-Th)/He d'un minéral depuis la sélection du minéral à l'analyse des teneurs en U, Th, Sm et He. Ces différentes étapes, du cristal à l'atome, englobent un certain nombre de savoir-faire : (1) la caractérisation du minéral et des minéraux environnants par des méthodes d'imagerie (microscope, MEB) couplée à la quantification des teneurs en U et Th par LA-ICP-MS des minéraux voisins pour s'assurer que le minéral sélectionné n'est pas contaminé par une éjection de ^4He venu de l'extérieur ; (2) le choix et la préparation des grains : broyage, tamisage, abrasion des grains et la sélection des grains à dater par tomographie X (CT Scan) ; (3) l'analyse de la concentration de l'He dans le grain (préparation des grains pour le dégazage, la mesure de la concentration en He dans les grains à dater avec la description des deux lignes d'extraction et d'analyse de l'He) ; (4) l'analyse des concentration de l'U, du Th et du Sm (la dissolution des grains, la purification de la solution d'analyse et la mesure des éléments pères au spectromètre de masse).

Introduction

Ce chapitre est subdivisé en cinq parties avec une première partie 1) dédiée à la présentation de la méthode (U-Th)/He ainsi que les équations utilisées pour déterminer un âge géologique ; suivie par 2) la description des étapes de caractérisation pétrologique (roche hôte, magnétite et spinelle) avec la présentation du microscope électronique à balayage, de la microsonde électronique (ou microsonde de Castaing) et d'un système d'ablation laser couplé à un spectromètre de masse à plasma (LA-ICP-MS). Dans cette partie seront discutés l'enjeu et l'importance d'une caractérisation minéralogique précise avant la datation, avec pour appui, un résumé de l'article publié dans EPSL en 2020 (Schwartz et al., 2020), dont je suis co-auteure et qui est mis dans le Annexes (section A.1.1). La troisième partie 3) décrit les outils permettant de sélectionner les grains qui pourront être datés : le « picking », basé sur l'exploitation d'images photo-radiographiques obtenues par la méthode de « Computed Tomography », ou CT-Scan, afin de rejeter les grains contenant des inclusions. Dans cette section est également présentée, un instrument conçu et fabriqué sur mesure, utilisant l'air comprimé pour abraser les grains, afin d'enlever les possibles implantations d'He venus de l'extérieur. 4) La description de la méthode analytique de dégazage de l'He contenu dans les cristaux de magnétite ainsi que la présentation des deux lignes d'extraction de l'He couplées avec des spectromètres de masse quadripolaire et le traitement permettant la conversion du signal brut en une masse molaire. La dernière partie 5) présente les différentes étapes de chimie analytique permettant d'obtenir la concentration en nucléides pères (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th et ^{147}Sm), passant par la dissolution des grains de magnétite et de spinelle, la purification par des résines échangeuse d'ions, la dilution des solutions ou encore le protocole de préparation des solutions standards. Enfin, le principe des analyses au *high-resolution sector-field* ICP-MS (HR-ICP-MS) sera décrit, suivit par le traitement des signaux bruts et de leur conversion en $\mu\text{g/g}$ par la méthode conventionnelle et par la méthode de dilution isotopique.

1.1. La méthode de datation (U-Th)/He : théorie

La méthode de datation (U-Th)/He est largement utilisée pour dater l'âge de cristallisation du minéral (géochronomètre) associé à la formation de la roche, mais également l'âge de refroidissement du minéral dû au caractère diffusif de l'He (thermochronomètre) permettant d'obtenir un âge d'exhumation de la roche.

1.1.1. Généralités sur les éléments pères et l'élément fils

1.1.1.1. Les éléments pères ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{147}Sm

La radioactivité a été découverte par Henry Becquerel (1896) qui met en évidence que les sels d'uranium émettent deux types de rayonnement sans avoir besoin d'une lumière incidente, qu'il nomme α et β . Puis, Marie Curie démontre en 1898 que le Th est également radioactif. Rutherford (1900), définit la décroissance radioactive avec le temps, comme la diminution dans le temps de l'intensité des rayonnement α et β (1) :

$$\frac{dN}{dt} \equiv -\lambda N \quad (1)$$

Avec N la concentration de l'élément, t le temps et λ la constante de désintégration de N en an^{-1} (2) :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (2)$$

Avec $T_{1/2}$ la période radioactive ou la demi-vie en année.

Une chaîne radioactive est constituée de plusieurs éléments radioactifs dont chaque élément est le fils de l'élément qui est apparu avant lui dans la chaîne (Fig.1.1). Ces éléments n'ont pas le même temps de décroissance radioactive et ont donc leur propre constante de désintégration. Le dernier élément composant une chaîne radioactive est un élément stable. L'U à deux chaînes radioactives, ses deux principaux isotopes, le ^{238}U et le ^{235}U , sont tous les deux radioactifs. Ces deux chaînes se terminent respectivement par le ^{206}Pb et le ^{207}Pb . Le Th a une chaîne commençant par l'isotope ^{232}Th et finissant par le ^{208}Pb . Le ^{147}Sm est un isotope radioactif se désintégrant, avec le temps, en un élément stable : le ^{143}Nd . Le tableau 1.1 présente les caractéristiques des quatre chaînes.

La désintégration d'un élément émet des rayonnements alpha ou bêta et la composition de son noyau est modifié (e.g. la transformation spontanée par Rutherford et Soddy, 1902) : le rayonnement α donne lieu à l'émission d'une particule α , alors que le rayonnement β émet un électron.

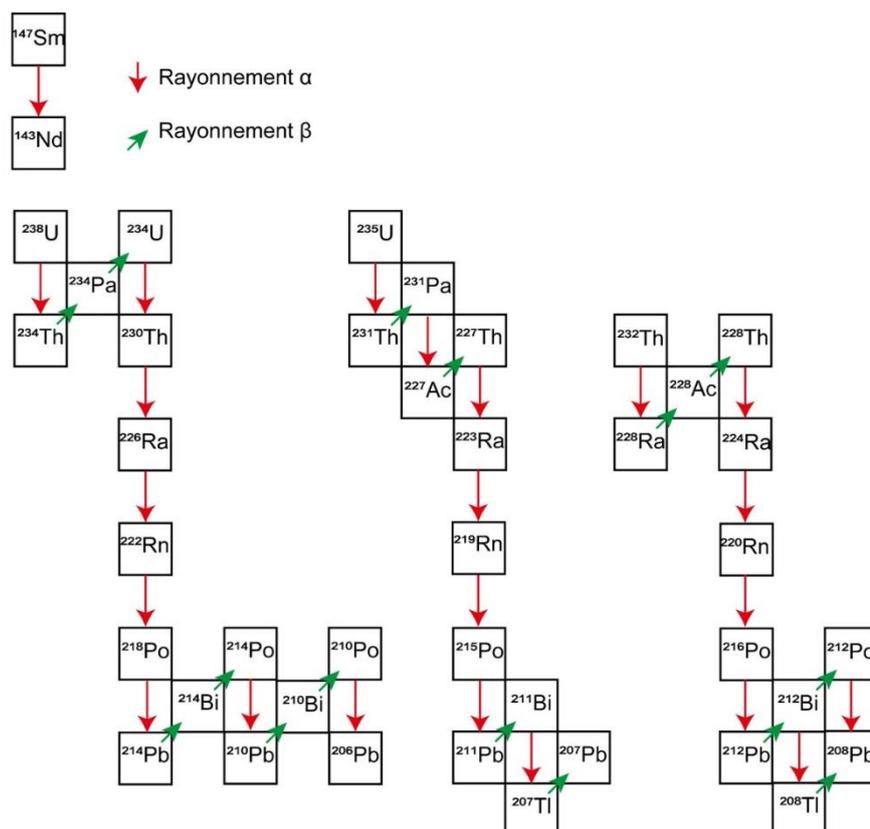


Figure 1.1 Représentation des quatre chaînes de décroissance radioactive ^{147}Sm , ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th .

Tableau 1.1. Propriétés des isotopes pères des quatre chaînes de désintégration. L'abondance naturelle est le pourcentage de chaque isotope par rapport aux autres isotopes du même élément.

	^{238}U	^{235}U	^{232}Th	^{147}Sm
N° atomique	92	92	90	62
Groupe	Actinides	Actinides	Actinides	Terres Rares
Masse ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	238,05078	235,04393	232,03805	146,91489
Nombre d' α produit par la désintégration	8	7	6	1
λ (an^{-1})	$1,551 \times 10^{-10}$	$9,849 \times 10^{-10}$	$4,948 \times 10^{-11}$	$6,540 \times 10^{-12}$
Abondance naturelle (%)	99,27	0,72	99,99	14,99

1.1.1.2. *L'élément fils : l'He*

Lorsqu'une particule α est expulsée dans la structure du cristal, au cours de la désintégration radioactive, elle a une certaine énergie de plusieurs MeV, dépendante de l'atome qui la produit et, parcourt une distance de plusieurs dizaines de μm dans le réseau cristallin (5 à 35 μm dans le réseau de magnétite ; Ketcham et al., 2011). La particule progresse dans le réseau cristallin et ralenti par collision élastique en prenant un électron à un atome sur son passage. La particule α devient alors un atome d' ^4He . Cet atome a le numéro atomique 2 et a une masse de 4,002 u. L' ^4He avec l' ^3He sont les 2 isotopes de l'hélium. L' ^4He est le plus abondant, il représente dans l'atmosphère 99,99986% de l'He totale.

L'He fait partie de la famille des gaz rares comme le Ne, l'Ar, le Kr, le Xe et le Rn. Ces éléments sont inertes chimiquement car leurs couches de valence électronique sont saturées et donc ils ne forment pas de liaisons chimiques. La faible compatibilité dans les minéraux rend l'He intéressant pour la datation radiogénique car la concentration en He des minéraux est considérée comme étant exclusivement issue de la désintégration (Pepin and Porcelli, 2002). Les chaînes radioactives n'ayant pas le même nombre d'éléments radioactifs elles ne produisent pas le même nombre d' ^4He (Tableau 1.1). L'uranium effectif (eU) est un paramètre qui exprime la contribution des éléments radioactifs dans la production total d' ^4He (3) (Cooperdock et al., 2019) :

$$eU = [U] + 0,238 \times [Th] + 0,0012 \times [Sm] \quad (3)$$

Avec [U], [Th] et [Sm] les concentrations des éléments père en ppm. D'après l'équation (3), le Th et le Sm produisent respectivement 23,8% et 0,12% de l'He total.

1.1.2. Age (U-Th)/He

1.1.2.1. *L'équilibre séculaire*

Entre la formation du minéral et sa datation, il faut un certain nombre d'années pour que l'équilibre séculaire soit atteint et que l'âge obtenu par cette méthode de datation ait un sens géologique. Cet équilibre est atteint lorsque le flux de décroissance radioactif du nucléide fils est égal au flux de décroissance du nucléide père.

La chaîne la plus longue est la chaîne ^{238}U . L'équilibre séculaire de cette chaîne est atteint lorsque l'activité de ^{234}U est égale à celle du ^{238}U . Cet équilibre est établi comme étant cinq fois la demi vie du ^{234}U soit $0,25 \text{ Ma} \times 5 = 1,25 \text{ Ma}$. Ainsi, un âge (U-Th)/He, plus jeune

que cet équilibre, est considéré comme étant l'âge minimal que l'on puisse obtenir car en dessous de cette durée la quantité d'He produit par la désintégration du ^{238}U n'est pas totale.

1.1.2.2. Diffusion et lois d'Arrhenius

L'He étant un gaz, il diffuse et se déplace dans le milieu cristallin. Dans la maille cristalline, l'He s'incorpore dans différents sites du réseau cristallin : entre les atomes (sites interstitiels), dans les défauts naturels et dans les défauts induits par la radioactivité. Pour diffuser hors de ces sites, l'énergie d'excitation atomique, appelée énergie d'activation (E_a) de l'He doit être assez élevée. L'énergie d'activation d'un gaz augmente avec la température. Le coefficient de diffusion (D_0) de l'He est donc propre à un minéral puisque l'énergie nécessaire à l'He pour diffuser hors des sites d'insertion sera différente suivant la structure cristalline (liaisons atomiques, défauts cristallins). Le D_0 dépend également du cristal intrinsèque, car la diffusion de l'He, est dépendante du domaine de diffusion du cristal (a en cm) et également de la concentration de défauts dans la structure (Gautheron et al., 2009, Danizik et al. 2017, Zeitler et al., 2017, Balout et al., 2017, Gautheron et Zeitler 2020). Cela veut dire que pour un cristal sans défaut, l'He sera moins rétentif et aura plus de facilité à diffuser hors du cristal. Cela veut également dire que la température de piégeage de l'He est également plus basse pour un cristal sans défaut que pour une magnétite présentant des défauts cristallins.

La loi d'Arrhenius (4) relie D , le coefficient de diffusivité de l'He ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), D_0 , la diffusivité de l'He à une température infinie ou facteur de fréquence ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), a , le domaine de diffusion du cristal (cm), E_a , l'énergie d'activation ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$), R , la constante des gaz parfait ($\text{J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T , la température (K).

$$\frac{D}{a^2} = \frac{D_0}{a^2} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

1.1.2.3. Notion de température de fermeture (T_c)

Lorsqu'un cristal se forme à une température supérieure à la température où l'He est rétentif, celui-ci n'est pas retenu dans la structure et diffuse hors du cristal. Lorsque la température du minéral est égale à la température de fermeture (T_c en Kelvin) 50 % de l'He devient rétentif (Dodson, 1973 ; Farley, 2000 ; Balout et al., 2017, Cooperdock et Ault, 2020, Gautheron et Zeitler, 2020). L'âge obtenue par la méthode thermochronologique (U-Th)/He est un âge apparent correspondant au moment où l'He peut être retenu dans le cristal. Cette température de fermeture dépend de la taille du grain et de la vitesse d'exhumation : les grains plus gros avec un refroidissement plus rapide entraînent des températures de fermeture effectives plus élevées (Fig. 1.2).

Elle est calculée selon l'équation (5) suivant la loi d'Arrhenius (4) dont les paramètres ont été déterminés par des expériences de diffusion de l'He dans le cristal (Farley, 2000 ; Blackburn et al., 2007) ou encore par des modèles de diffusion quantique (Balout et al., 2017, Bassal et al., 2022b).

$$Tc = \frac{R}{Ea \times \ln\left(\frac{A\tau D_0}{a^2}\right)} \quad (5)$$

Avec A , une constante qui dépend de la géométrie du grain et de la constante de décroissance des éléments pères et τ , la constante de temps.

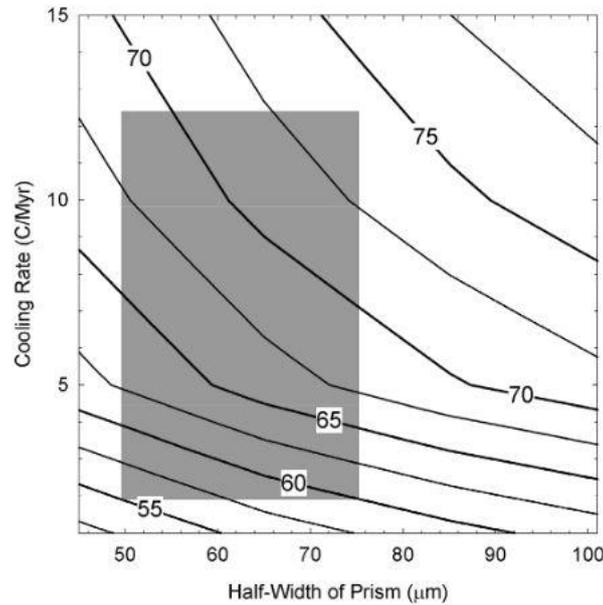


Figure 1.2. Graphique de Farley (2002) représentant l'évolution de la température de fermeture en fonction de la taille du grain et du taux de refroidissement. Les températures de fermeture du modèle ont été calculées pour une Ea de 33 kcal/mol et un D_0 de 50 cm²/sec et une géométrie de grains sphérique. Le rectangle gris représente ce qui peut être observé dans la nature.

1.1.2.4. Equations d'âge (U-Th)/He

L'équation (6) définit la quantité d'⁴He produit au cours du temps depuis que l'équilibre séculaire est atteint :

$$[{}^4\text{He}] = 8 \times [{}^{238}\text{U}](e^{\lambda_{238}\text{U}t} - 1) + 7 \times [{}^{235}\text{U}](e^{\lambda_{235}\text{U}t} - 1) + 6 \times [{}^{232}\text{Th}](e^{\lambda_{232}\text{Th}t} - 1) + [{}^{147}\text{Sm}](e^{\lambda_{147}\text{Sm}t} - 1) \quad (6)$$

Avec $[{}^4\text{He}]$, $[{}^{238}\text{U}]$, $[{}^{235}\text{U}]$, $[{}^{232}\text{Th}]$ et $[{}^{147}\text{Sm}]$ les concentrations des isotopes en µg/g, avec ${}^{235}\text{U} = \frac{{}^{238}\text{U}}{137,88}$, car 1/137,88 est le rapport de l'abondance actuelle du ²³⁸U/²³⁵U. t , le

temps nécessaire à l'accumulation de l'He et λ , la constante de désintégration en an^{-1} (Tableau 1.1). On considère ici que la production d'He est linéaire.

En détail, l'âge (U-Th)/He, est obtenu par l'équation d'équilibre de la production d' ${}^4\text{He}$ (mol/g, équation 6) et de la désintégration radioactive des éléments pères comme suit (7) :

$$Age (an) = \frac{[{}^4\text{He}]}{P^*} \quad (7)$$

Avec P^* la production instantanée de l' ${}^4\text{He}$ pendant 1 an définie par Farley (2002) (8) à partir de l'équation (6) :

$$P^* = \frac{8[{}^{238}\text{U}]}{M_{238\text{U}}} \times \lambda_{238\text{U}} + \frac{8[{}^{235}\text{U}]}{M_{235\text{U}}} \times \lambda_{235\text{U}} + \frac{7[{}^{232}\text{Th}]}{M_{232\text{Th}}} \times \lambda_{232\text{Th}} + \frac{[{}^{147}\text{Sm}]}{M_{147\text{Sm}}} \times \lambda_{147\text{Sm}} \quad (8)$$

Avec $[{}^{238}\text{U}]$, $[{}^{235}\text{U}]$, $[{}^{232}\text{Th}]$ et $[{}^{147}\text{Sm}]$ la concentration des éléments dans le cristal ($\mu\text{g/g}$), λ la constante de désintégration (an^{-1}) et M la masse molaire de l'isotope (g/mol) (Tableau 1.1).

1.1.2.5. Correction de perte d'He par éjection

Les particules α traversent la matière et ralentissent lors de leur interactions avec celle-ci en prélevant des électrons aux atomes. Il y a donc une séparation spatiale entre les éléments parents et l'He fils et cela peut créer une inexactitude dans le rapport (U-Th-Sm)/He final si des atomes d'He sont éjectés en dehors du cristal (âge apparent plus jeune) ou si l'He d'un minéral voisin s'implante dans le cristal à dater (un âge apparent plus vieux). Il est considéré qu'en bordure du cristal, l'He est retenu statistiquement à 50% tandis qu'au-delà de 20 μm de la bordure il est considéré comme totalement retenu (Farley et al., 2002).

Pour palier à cette perte d'He, deux méthodes sont proposées. L'une consiste à retirer par abrasion mécanique 20 μm d'épaisseur sur l'ensemble du grain (méthode détaillée dans le §1.3.2), et l'autre consiste à appliquer un facteur de correction appelé correction α (Farley et al., 1996) qui permet de corriger de la perte d'He éjecté hors du cristal.

1.2. Etude minéralogique de la roche

Une étude minéralogique de la roche et la caractérisation des minéraux à dater sont essentielles avant la datation pour pouvoir faciliter l'interprétation des résultats obtenus (possible contamination d'He suivant les minéraux adjacents et les inclusions). Cette étude est d'autant plus importante, si le type de minéral à dater est pauvre en U, Th et Sm, comme la

magnétite et le spinelle (< 500 ng/g). Dans ce cas, les concentrations en He dans ces minéraux est également très faible et une possible contamination se reflétera sur le résultat final avec une surestimation de l'âge. Il est également conseillé de dater des cristaux sans fracture pour s'assurer qu'il n'y a pas eu de dégazage d'He lors de la fracturation. La reconnaissance des phases (adjacentes et en inclusion dans le minéral) est réalisée par microscopie optique Olympus Cover-018 BH2 en lumière polarisée analysée et en lumière ordinaire réfléchi et transmise. Les phases composant la roche sont imagées en SE et en BSE et leur composition chimique est mesurée par EDS par microscopie électronique à balayage (MEB). La composition chimique en éléments traces des minéraux est mesurée par la microsonde électronique. De plus, une analyse supplémentaire au spectromètre de masse à plasma, associé à un système d'ablation au laser (Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, LA-ICP-MS) peut être réalisée afin de mesurer, in situ, la teneur en U, Th et Sm des phases adjacentes à la magnétite et au spinelle. Afin d'illustrer la méthode LA-ICP-MS, un résumé de l'article de Schwartz et al. (2020), dont je suis co-auteur, est présenté pour démontrer qu'une partie de la teneur totale d'He dans un grain de magnétite peut provenir d'une éjection d'He venu d'un minéral voisin et que l'utilisation nouvelle du LA-ICP-MS est pertinente dans la méthode (U-Th)/He. L'analyse de la roche au microscope, au MEB, à la microsonde électronique et au LA-ICP-MS est réalisée sur lame mince entre 200 µm et 300 µm d'épaisseur, sur des plots en résine contenant des grains de magnétite et de spinelle, mais également sur des sucres de roches polies (MEB, microsonde électronique).

1.2.1. Microscope Electronique à Balayage

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est un outil permettant l'imagerie à haute résolution et l'analyse chimique semi-quantitative par le bombardement d'un flux d'électrons sur une surface plane d'un matériel. Cette méthode est non destructive. Le MEB nous est utile pour 1) connaître les phases minérales constituant l'échantillon ainsi que le type d'inclusion (si section polie) dans la magnétite et le spinelle ; 2) caractériser les échantillons et les relations micro-texturales et 3) connaître la teneur en chrome de la solution solide du spinelle $(\text{Mg,Fe}^{2+})(\text{Al, Cr, Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ qui gouverne le choix du protocole de dissolution (un spinelle riche en chrome est plus réfractaire) pour analyser la teneur en solution de l'U, du Th et du Sm.

1.2.1.1. Principe

L'imagerie MEB est réalisée selon plusieurs usages : premièrement, les électrons secondaires (SE) permettent de percevoir le relief de l'échantillon. Le flux d'électron interagit avec la surface de l'échantillon, ce qui crée des électrons secondaires sub-proches surface et

surface (<10 nm). On obtient la topographie précise de la surface. Deuxièmement, l'imagerie électronique par les électrons retro-diffusés est sensible à la masse des atomes qui constituent l'échantillon analysé ; le flux d'électrons envoyé sur l'échantillon interagit avec le noyau des atomes et réémet des photons qui sont caractéristiques du numéro atomique des atomes. Plus un minéral a une forte intensité et plus il est riche en éléments lourds, autrement dit, plus il est dense. Enfin, la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) permet d'obtenir la composition chimique en semi quantification de la zone bombardée par le flux d'électrons. Le détecteur EDS mesure l'énergie et la quantité de photons émis lors du retour à l'état fondamental d'atomes excités sous le faisceau électronique. La longueur d'onde, et donc l'énergie de ces photons, sont caractéristiques de la nature de l'atome excité. Ces informations chimiques obtenues permettent de déduire la composition chimique de la zone analysée. Le mode "sans standard" utilisé ici ne permet qu'une analyse semi-quantitative. Les analyses plus précises sont obtenues en utilisant la microsonde électronique

1.2.1.2. Conditions d'analyse

Le MEB utilisé dans cette thèse est un VEGA3 de chez TESCAN. Il est localisé à l'ISTerre et est constitué des deux détecteurs SE et BSE et d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS SDD Silicon Drift Detector). La tension utilisée est de 16 kV et le vide secondaire est de 9×10^{-3} Pa.

1.2.2. La microsonde électronique ou EPMA (Electron Probe Micro Analyser)

Tout comme le MEB, la microsonde électronique est une technique non destructrice de la surface analysée. Sa fonction est de quantifier les éléments majeurs et traces des minéraux. Hormis la caractérisation minéralogique globale de la roche, les résultats d'analyses quantitatives des éléments pour la datation de la magnétite nous permettent 1) de déterminer si la magnétite est de type hydrothermale ou magmatique (Nadoll et al. 2014, Dare et al., 2014 ; § 0.3.1) ; 2) de cartographier chimiquement la magnétite pour repérer si elle présente des zones de croissance dues à un changement de la composition du fluide changeant ; 3) de connaître la concentration d'un élément qui est homogène dans le minéral (magnétite ou spinelle), afin de l'utiliser comme standard interne pour la calibration des analyses LA-ICP-MS.

1.2.2.1. Principe

La microsonde électronique analyse tous les éléments du béryllium à l'uranium. La limite de détection dépend de l'élément et des conditions analytiques (énergie et intensité du faisceau d'électron, temps d'analyse). Afin d'analyser les éléments majeurs et les éléments traces, un faisceau électronique bombarde la zone d'analyse d'une surface plane, polie et métallisée d'un échantillon. Les éléments mineurs sont quantifiés par dispersion de longueur d'ondes (WDS) mais les éléments majeurs sont analysés par EDS afin de gagner un temps de comptage de photons. Les photons provenant d'un élément trace sont diffractés par un cristal analyseur. Cette méthode de dispersion en longueur d'onde (selon la loi de Bragg) a un pouvoir de séparation en énergie plus important que la méthode EDS. Cette séparation accrue permet d'obtenir une meilleure précision analytique. Cette méthode est donc potentiellement plus précise moyennant que des standards appropriés soient utilisés. Cependant, la quantification WDS ne permet pas de séparer les photons caractéristiques du V et du Ti qui ont des énergies similaires et on réalise alors une correction. Avant chaque session, des étalons certifiés de chaque élément sont mesurés dans les mêmes conditions pour calibrer les signaux. Enfin, les effets de matrices liés au numéro atomique de l'élément, à l'adsorption de photon et à l'émission de photon sont corrigés.

1.2.2.2. Conditions d'analyse

La microsonde électronique utilisée est une JEOL FEG JXA-iHP200F du laboratoire d'ISTerre, Grenoble. Elle possède cinq spectromètres de rayons X et un tube d'émission d'électron se terminant par une pointe de zirconium (taille de faisceau <math>< \mu\text{m}</math>). La tension est de 15 keV avec un courant de 100 nA pour les analyses ponctuelles de la magnétite, du spinelle et de l'olivine mais de 6 nA pour l'analyse de la serpentine. Le temps de comptage est de 120 secondes par analyse. Les cartes élémentaires ont été réalisées avec un courant plus élevé (300 nA) mais avec un temps de comptage plus court afin d'obtenir des résultats quantitatifs de qualité pour un temps d'analyse acceptable. Le pas d'analyse est de 100 nm afin de bien résoudre les zonations de croissance de la magnétite.

Les raies d'émission utilisées sont dans la magnétite : $\text{SiK}\alpha$, $\text{MgK}\alpha$, $\text{AlK}\alpha$, $\text{ClK}\alpha$, $\text{TiK}\alpha$, $\text{NiK}\alpha$, $\text{CrK}\alpha$, $\text{CaK}\alpha$, $\text{FeK}\alpha$, $\text{MnK}\alpha$ par WDS et le $\text{FeK}\alpha$ par EDS. Les limites de détection des éléments en trace mesurés par WDS sont respectivement 24, 44, 39, 145, 96, 136, 23, 19, 131 et 200 $\mu\text{g/g}$. Dans le spinelle les raies d'émission par WDS sont : $\text{SiK}\alpha$, $\text{TiK}\alpha$, $\text{VK}\alpha$, $\text{NiK}\alpha$, $\text{ZnK}\alpha$, $\text{MnK}\alpha$ et $\text{CoK}\alpha$ et en EDS $\text{MgK}\alpha$, $\text{AlK}\alpha$, $\text{CrK}\alpha$ et $\text{FeK}\alpha$. Les limites de détection des éléments en trace mesurés par WDS sont respectivement 27, 40, 35, 107, 169, 94 et 104 $\mu\text{g/g}$.

La normalisation a été effectuée à l'aide de minéraux naturels certifiés, d'oxydes synthétiques et de métaux purs : wollastonite (Si et Ca), rutile (Ti), V pur (V), NiO (Ni), rhodonite (Mn), Cr₂O₃ (Cr), Al₂O₃ (Al), périclase (Mg), CoO (Co), ZnS (Zn), magnétite (Fe), cancrinite (Cl), SrSO₄ (Sr).

1.2.3. Mesure des concentrations U-Th in-situ par LA-ICP-MS

La technique d'ablation laser, couplée à un spectromètre de masse (LA-ICP-MS) a permis de mesurer les concentrations en U, Th des minéraux adjacents à la magnétite et au spinelle. L'utilisation du LA-ICP-MS pour interpréter les âges (U-Th)/He sur la magnétite a été appliquée pour la première fois par Schwartz et al. (2020) (en Annexes, section A.1.1) Les résultats LA-ICP-MS de cette étude sont présentés à la fin de cette sous-partie. Cette étude suggère par ailleurs, que la méthode LA-ICP-MS peut mesurer de faibles concentrations en U et en Th dans la magnétite (< 10 ng/g) mais cela sera mieux détaillé dans le Chapitre 2.

1.2.3.1. *Principe*

Le *Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer* (LA-ICP-MS) est une technique micro-destructive d'analyse quantitative ponctuelle des éléments traces de l'ordre du µg/g et du ng/g. Dans cette étude, toutes les opérations ont été menées à l'Institut Universitaire Européen de la Mer (IUEM, Brest) qui utilise un ICP-MS à haute résolution Thermo Element HR, couplé à un système d'ablation laser 193 nm Compex Pro102 Coherent (Fig. 1.3).

L'échantillon et les étalons externes sont placés dans une cellule d'ablation balayée par un flux continu d'hélium. Le faisceau laser est focalisé sur une zone choisie pour l'analyse et d'un diamètre allant de 20 à 160 µm. L'ablation laser génère un plasma ponctuel sur l'échantillon, et entraîne sa vaporisation. La matière mise en suspension est alors transportée par la flux de gaz porteur, l'hélium, jusqu'à la torche à plasma de l'ICP-MS où toute la matière est ionisée avant de pénétrer dans le spectromètre de masse. L'efficacité de l'ionisation de l'U et du Th par cette méthode est > 95 % (Jarvis, 1992). Dans l'ICP-MS la focalisation du faisceau ionique est assurée par une combinaison de lentilles électrostatiques, le filtrage en masse se fait par la combinaison d'un secteur magnétique et d'un secteur électrostatique. La détection et le comptage des ions sont réalisées par un système d'électro-multiplication (S.E.M) et une cage de Faraday. La conversion des signaux produits par l'ICP-MS en une concentration (µg/g), est faite par interpolation d'étalons. La dérive instrumentale au cours d'une analyse

(défocalisation) est assurée par un étalon interne dont sa teneur est connue dans l'échantillon (grâce à une mesure préalable à l'aide d'une microsonde électronique ; Longeric et al., 1996).

1.2.3.2. Conditions d'analyse

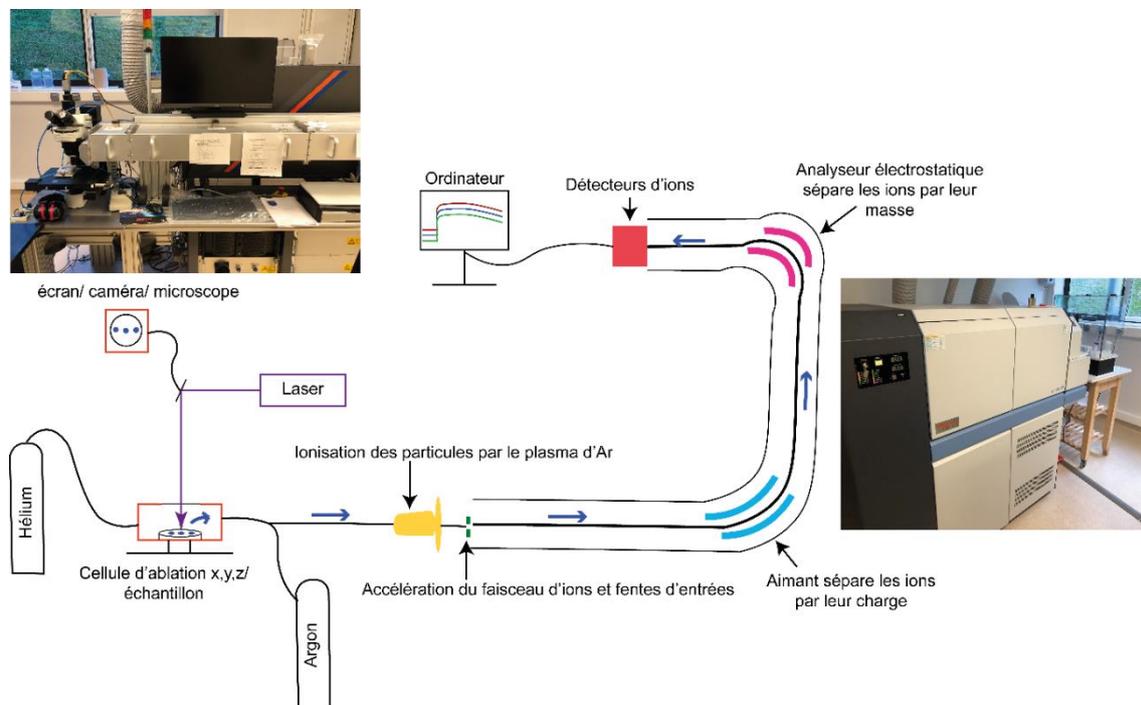


Figure 1.3. Schéma du LA-ICP-MS et des différentes étapes d'analyse. L'échantillon à ablater est mis dans la cellule d'ablation avec les étalons externes de références. Un microscope associé permet de cibler la zone à ablater (LA) Les particules entrent dans la ligne avec le gaz d'argon et sont ionisées par le plasma d'argon (ICP). Les ions entrent dans le spectromètre de masse (MS) et sont triés selon leur charges et leur masses jusqu'à atteindre les détecteurs. La photo de gauche montre l'écran, le microscope et, en dessous, la cellule d'ablation. En arrière-plan (gris rouge et bleu) il y a le laser. Le spectromètre de masse (photo de droite) est également couplé à un extracteur de solution (pour des mesures de solutions).

Le laser utilisé est un Compex Pro102 Coherent (IUEM, Brest). Il a un pouvoir directif maintenu à 1200 V, émet à la longueur d'onde de 193 nm (type Ar-F) et a une durée de pulse de l'ordre de la nanoseconde. Le laser est utilisé avec une fréquence d'ablation de 10 Hz et une atténuation de 20 Joules par cm^2 . Ces conditions d'analyses ont été choisies manuellement afin d'optimiser le signal U et Th (non bruité, avec la plus grande intensité) pour abaisser la limite de quantification au maximum. La limite de quantification, atteint par ces conditions, est de 2 ng/g pour l'U et le Th dans les échantillons de magnétite avec un diamètre d'ablation de 160 μm .

Afin de mesurer des quantités de l'ordre du ng/g, l'IPC-MS est opéré en basse résolution. La dérive instrumentale (principalement due à la défocalisation du faisceau laser), a été

contrôlée en utilisant le Mn comme standard interne (abondant dans les minéraux composant les roches ultramafiques et mafiques).

La LA-ICP-MS est une des techniques d'analyse in-situ les plus prometteuses. Toutefois, elle nécessite, pour la calibration, un standard adapté à la nature des échantillons analysés afin de minimiser les « effets de matrices ». Ce biais expérimental est dû à une différence chimique et minéralogique entre l'étalon de référence et l'échantillon. Plusieurs types d'étalons externes, présentant une homogénéité à l'échelle micrométrique, peuvent être utilisés pour calibrer les résultats incluant (1) des verres naturels ou synthétiques, (2) des minéraux synthétiques, (3) des minéraux naturels ou (4) des pastilles de poudres compactées, composées de minéraux nanométriques synthétiques ou naturels (Garbe-Schönberg and Müller, 2014). Les matériaux de référence certifiés utilisés dans cette étude sont le BHVO-2g (Basalte Hawaiian Volcanic Observatory), un basalte OIB de Hawaii (Jochum et al., 2016) ; le BCR-2g (Basalte Colombia River), verre basaltique (Jochum et al., 2016) et le BIR-1g, roche tholéiite (Flanagan, 1984 et Jochum et al., 2016). La composition en éléments traces de ces étalons sont en Annexes (section A.2).

Tous les paramètres des expériences par ablation laser sont résumés dans le tableau 1.2 ci-dessous :

Tableau 1.2. Paramètres utilisés lors des analyses au LA-ICP-MS

Température de génération du plasma	6000 K
Gaz vecteur	Argon
Filtre	Basse résolution
Pouvoir directif	1200 V
Longueur d'onde laser	193 nm
Durée pulse	Nanoseconde
Puissance laser	10 Hz
Fluence	20 J/cm ²
Taille spots	160 µm
Élément interne	⁵⁵ Mn
Standards de calibrations externes certifiés	BHVO-2; BCR-2g; BIR-1g

1.2.3.3. Détermination de la concentration d'U et de Th

Le traitement des signaux obtenus par LA-ICP-MS et la calibration sont réalisés manuellement afin de vérifier un par un les signaux (homogénéité, au-dessus de la limite de détection). La Figure 1.4 montre un exemple de signal. Les 25 premières secondes, qui représentent le bruit de fond instrumental (20 premières secondes) et la stabilisation du signal (5 secondes), sont supprimés ainsi que la fin du signal lorsque le laser ablate le support (lame de verre, résine en époxy). Le « cœur » du signal est traité pour enlever les potentiels effets de pépite, (« nuggets » dans la Figure 1.4). Cet effet de pépite est dû à une hétérogénéité de l'échantillon (ablation d'une inclusion par exemple). Le traitement manuel permet de garder uniquement le signal moyen du minéral ablaté, représenté en gris dans la figure. La largeur de la bande correspond à une estimation de l'erreur sur la mesure qui est propagée sur l'erreur finale.

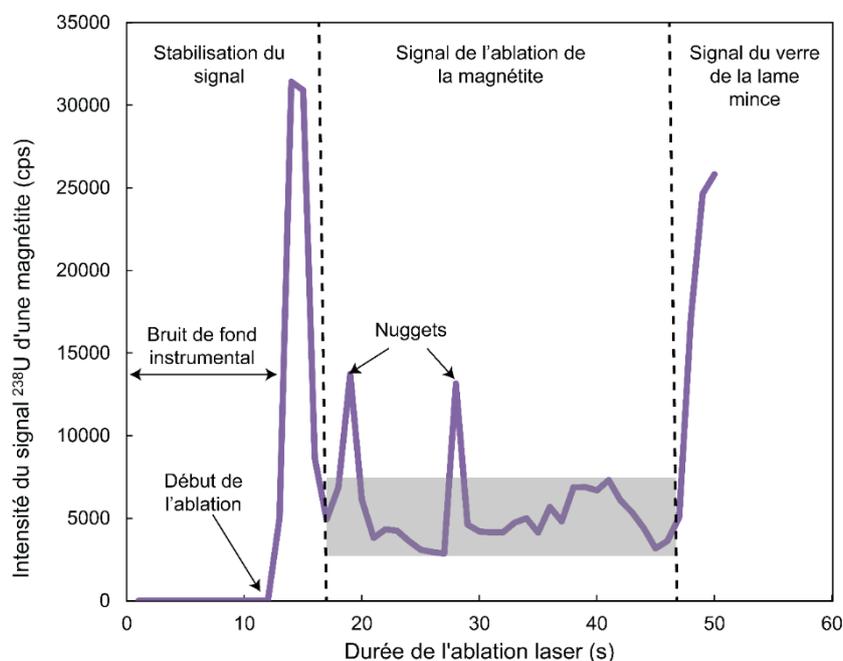


Figure 1.4. Exemple d'un signal brut d' ^{238}U obtenue par ablation laser ICP-MS d'une magnétite. Cette figure montre la partie du spectre utilisé pour obtenir la concentration de l'U.

Ensuite, le bruit de fond est soustrait au signal moyen qui est ensuite normalisé au signal obtenu sur la masse ^{55}Mn . Enfin, les rapports d'intensités sont convertis en concentrations par interpolation d'étalons (droites de calibration).

L'ablation des étalons externes avant et après l'ablation laser des minéraux inconnus permet de réaliser une droite de calibration pour chaque élément. En ordonnée, le rapport de la concentration de l'élément à normaliser avec la concentration de l'élément interne (ici, le Mn) des étalons de calibrations. En abscisse, le rapport entre l'intensité mesurée sur l'élément à

calibrer et celle mesurée sur la masse ^{55}Mn de ces mêmes étalons (Fig.1.5). La pente α de cette droite permet de calibrer le signal obtenu en concentration ($\mu\text{g/g}$) à partir de l'équation 9 :

$$\frac{[X]}{[Mn]} = \alpha \frac{{}^Z X_{\text{signal}}}{{}^{55}\text{Mn}_{\text{signal}}} \quad (9)$$

Où $[X]$ est la concentration à déterminer de l'élément analysé en $\mu\text{g/g}$ du minéral ; $[Mn]$ est la concentration du Mn dans ce même minéral en $\mu\text{g/g}$ (obtenue par la microsonde électronique en amont); ${}^Z X_{\text{signal}}$ est l'intensité du signal de l'élément analysé du minéral, ${}^{55}\text{Mn}_{\text{signal}}$ est l'intensité du signal du ^{55}Mn mesuré dans ce même minéral et α est la pente de la droite de calibration obtenue par les étalons externes.

La Figure 1.5 montre un exemple où les étalons s'alignent le long de la droite de calibration de l'U avec un $R^2 > 0,99$. Cependant, ces étalons n'ont pas encadré toutes les gammes de concentration d'U des grains de magnétite analysés ce qui diminue la précision de la calibration de ces faibles intensités.

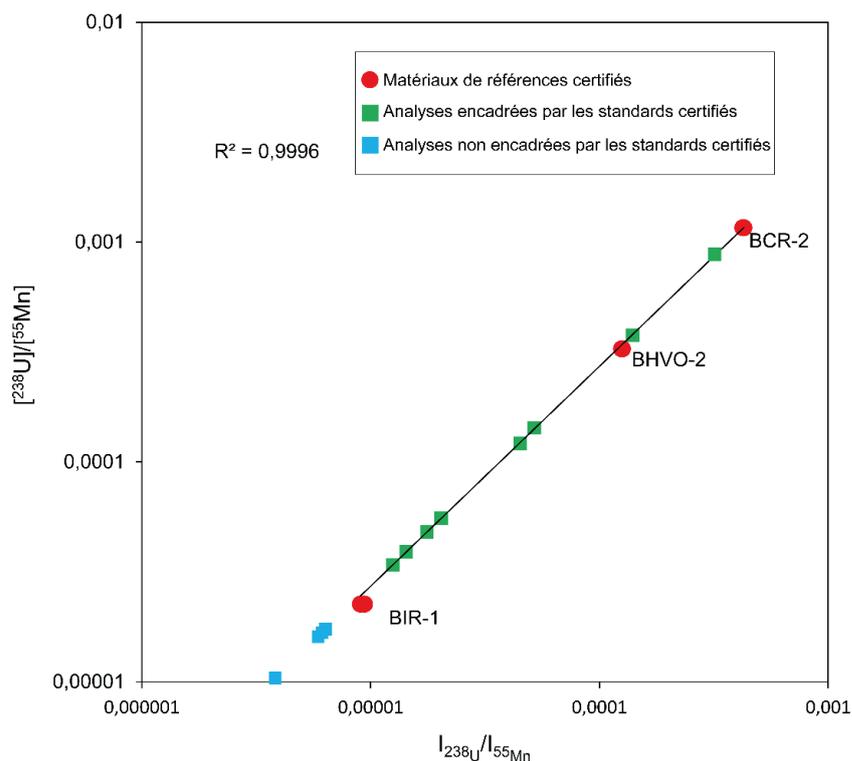


Figure 1.5. Droite de calibration LA-ICP-MS construite à partir des standards externes de références (cercles rouges). Les carrés bleus et verts sont des analyses sur des magnétites alpines de concentrations inconnues placés sur cette droite après l'ablation laser grâce aux rapport des signaux (I_{238U}/I_{55Mn}). En connaissant la concentration du ^{55}Mn (microsonde électronique), cette droite permet de déterminer la concentration en ^{238}U de chacune des analyses.

L'erreur de la concentration finale est une erreur 2σ qui est l'indice de confiance à 95 %. Ce 2σ prend en compte : l'incertitude sur la mesure analytique du standard externe σA et du standard interne σB , l'incertitude sur les valeurs de référence du standard externe σC , et l'incertitude de la mesure analytique de l'échantillon σD . Ces incertitudes peuvent-être propagées suivant cette équation (10) (Lin et al., 2016) :

$$\sigma = k \times \sqrt{\sigma A + \sigma B + \sigma C + \sigma D} \quad (10)$$

k est le facteur de couverture choisi égal à deux, (ce qui signifie que la teneur certifiée est donnée à un indice de confiance de 95 %) et $\sigma A-D$ sont les incertitudes citées précédemment exprimées en $\mu\text{g/g}$ ou en ng/g .

L'erreur relative (Relative Standard Deviation) est obtenue en divisant l'erreur absolue (10) par la valeur moyenne et rapportée à 100. Cette RSD permettra d'évaluer la stabilité du signal ou son instabilité à l'échelle du volume ablaté.

L'utilisation du LA-ICP-MS dans l'interprétation des âges MgHe est exploitée pour la première fois dans l'article : « Unraveling the exhumation history of high-pressure ophiolites using magnetite (U-Th-Sm)/He thermochronometry » de Schwartz et al. (2020 ; en Annexes, section A.1.1.). Cette publication présente les résultats d'âges (U-Th)/He de cristaux de magnétite provenant de gabbros ferro-titanés de l'ophiolite ouest alpine (Rocher Blanc). L'exhumation de cette ophiolite est bien contrainte par des âges de traces de fissions dans des zircons (ZFT) (27,0 Ma) et dans des apatites (AFT) (12,3 Ma), ce qui permet de comparer les âges MgHe obtenus et de vérifier leur cohérence dans le chemin d'exhumation P, T, t de l'ophiolite, connaissant la température de fermeture de l'He dans la magnétite (250 ± 40 °C, Blackburn et al., 2007). Les résultats MgHe obtenus montrent deux tendances, l'une est cohérente par rapport aux âges ZFT et AFT (14,8 à 20,9 Ma) mais l'autre est plus âgée (30,4 à 32,0 Ma) (Fig. 1.6) et est donc contradictoire avec la température de fermeture obtenue par Blackburn et al. (2007). La magnétite avec un âge cohérent est entourée de chlorite contrairement aux grains de magnétite plus âgés qui sont adjacents à des sphènes.

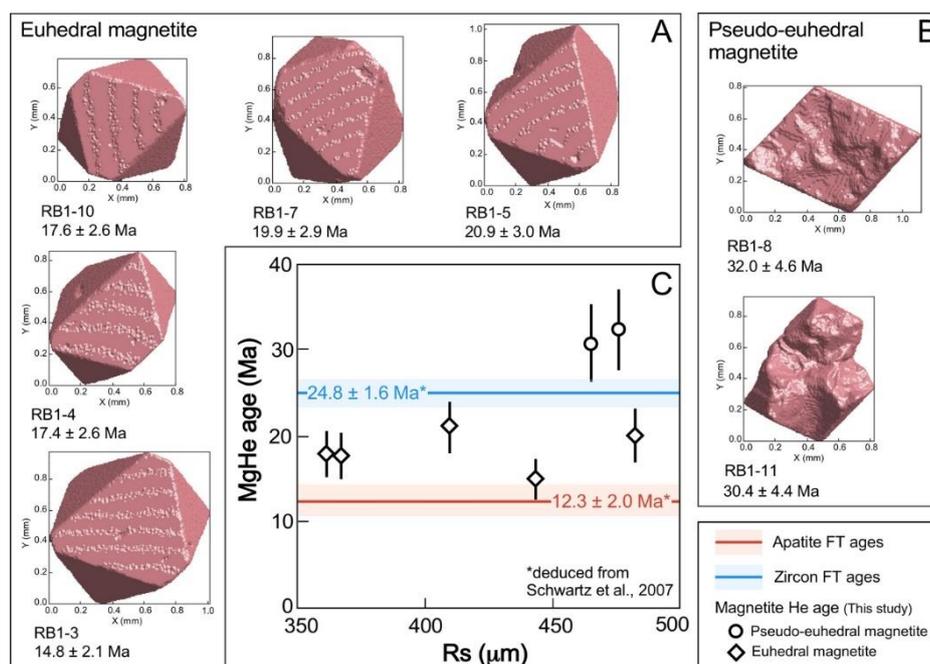


Figure 1.6. A et B : Représentations 3D obtenues par les images Tomographique à rayon X des magnétites automorphes (Schwartz et al., 2020). (A) adjacentes aux chlorites et ayant un âge compris entre 14,8 et 20,9 Ma et des magnétites sub-automorphes (B) adjacentes au sphène et ayant un âge de 30,4 et 32,0 Ma. C : Graphique représentant les résultats d'âges MgHe en fonction du rayon moyen des magnétites et comparé aux âges AFT et ZFT.

Durant mes premiers mois en thèse, j'ai contribué à l'article en mesurant la concentration de l'U et du Th dans la chlorite et dans le sphène au LA-ICP-MS (Fig. 1.7) afin de comprendre pourquoi il y avait deux tendances d'âge. L'interprétation des résultats LA-ICP-MS est que le sphène étant jusqu'à 100 fois plus riche en U et en Th que la magnétite (jusqu'à $U > 1500$ ng/g contre 20 ng/g pour les magnétites), une partie de l'He produit par désintégration des U-Th-Sm du sphène s'est implantée dans les grains de magnétites adjacents ce qui a résulté en un âge plus vieux, contrairement à la chlorite qui a une concentration similaire en U, Th et Sm à la magnétite ($U < 70$ ng/g).

Cette étude montre l'importance d'analyser finement les relations entre les phases minérales de l'échantillon que l'on date par la méthode MgHe pour pouvoir interpréter correctement les âges obtenus.

Selon ces mêmes paramètres d'ablation laser (étalon externe, élément interne, fluence, diamètre laser), j'ai également analysé la concentration de l'U et du Th dans les cristaux de magnétite par cette méthode. Ces premiers résultats (Fig. 1.7) nous ont encouragé à développer la méthode LA-ICP-MS pour la détermination de la concentration des éléments pères dans la

magnétite et dans le spinelle car nous avons réussi quantifier des concentrations d'U et de Th inférieures à 0,005 $\mu\text{g/g}$. Ce travail est développé dans le Chapitre 2.

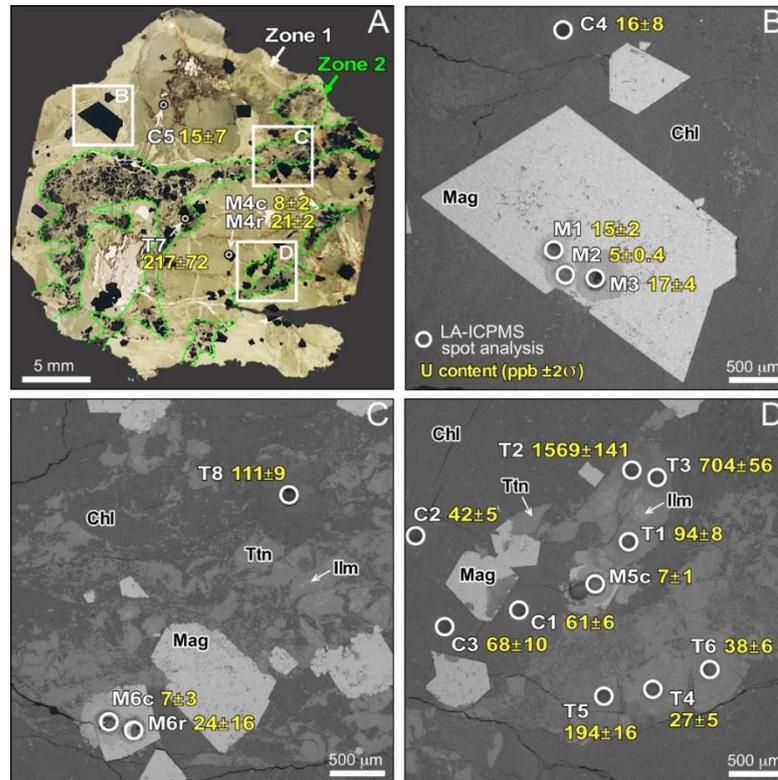


Figure 1.7. Localisation, morphologie des magnétites et concentration en U des échantillons provenant du Rocher Blanc (Schwartz et al., 2020). A : photo de la lame mince avec les résultats LA-ICP-MS de certaines analyses d'U en ng/g dans la magnétite (M), la chlorite (C) et le sphène (T). Ainsi que la localisation des photographies BSE. B, C et D : photographies BSE des zones d'ablation pour la mesure ICP-MS de l'U (ng/g).

1.3. Préparation et sélection des grains pour la datation

Dans ce sous paragraphe, sont présentées les différentes étapes amenant à la sélection des grains à dater : le broyage de l'échantillon, la séparation des oxydes des autres phases minérales, un pré tri de ces oxydes sous loupe binoculaire, l'abrasion du pourtour des grains et la sélection finale des grains datables par la photographie à rayon X (CT-Scan).

1.3.1. Broyage et premiers tris

Le broyage des roches a été effectué au laboratoire ISTerre (Grenoble) avec un broyeur à mâchoires Dragon Babbitless.

Le contenu des broyages a été ensuite trié selon la taille des grains par tamisages (200 μm - 400 μm), (400 μm – 600 μm) et (600 μm – 800 μm). La taille optimale choisie arbitrairement pour une datation sur monograin doit être supérieure ou égale à 500 μm afin de

mesurer des concentrations d'He et de U-Th-Sm au-dessus de la limite de détection des spectromètres de masses. Cependant, une datation sur multigrains est possible, c'est pourquoi nous trions également la petite fraction de 200 μm – 400 μm .

Ces différents lots sont ensuite grossièrement triés avec le séparateur magnétique Frantz qui permet, par un système d'aimants, de séparer les minéraux magnétiques des minéraux non magnétiques. Les pyroxènes, l'olivine et la serpentine composant ultramafiques sont séparés des grains de magnétite et de spinelle.

Enfin, les grains d'oxydes sont triés manuellement par picking sous une loupe binoculaire. Les grains qui sont sélectionnés sont ceux qui n'ont pas d'inclusion visible en surface.

1.3.2. Abrasion des grains

Les grains sont tous abrader par un appareil dessiné et confectionné au laboratoire d'ISTerre spécifiquement pour ce projet (Fig. 1.8). Les grains sont abradés pour supprimer 20 μm d'épaisseur, qui est la distance moyenne qu'une particule α parcourt lors de son éjection lors de la désintégration de l'U et du Th. Ainsi, les atomes d'He implantés par un minérale voisin ne seront pas comptabilisés ce qui minimise les erreurs sur l'âge. L'abrasion de ces grains permet aussi d'obtenir la géométrie sphérique qui est idéale pour appliquer le facteur de correction de Farley et al. (1996).

L'appareil à abrader est composé d'un cylindre en plexiglass de 150 mm de diamètre et 40 mm de hauteur, avec un trou d'entrée pour un tuyau à air comprimé. Au fond du cylindre et sur les bords internes il y a une feuille abrasive P600. Une fois les grains à l'intérieur, le cylindre est fermé par un couvercle en plexiglass avec une sortie d'air sur le dessus (Fig. 1.8 c et d). Lorsque l'air entre dans le cylindre, les grains vont être éjectés en continue contre les parois, frottant leurs bords contre la feuille abrasive. Pour une perte de 20 μm de rayon, les grains tournent pendant au moins 10 jours avec une pression d'air de ~ 6 bar (Fig. 1.9).

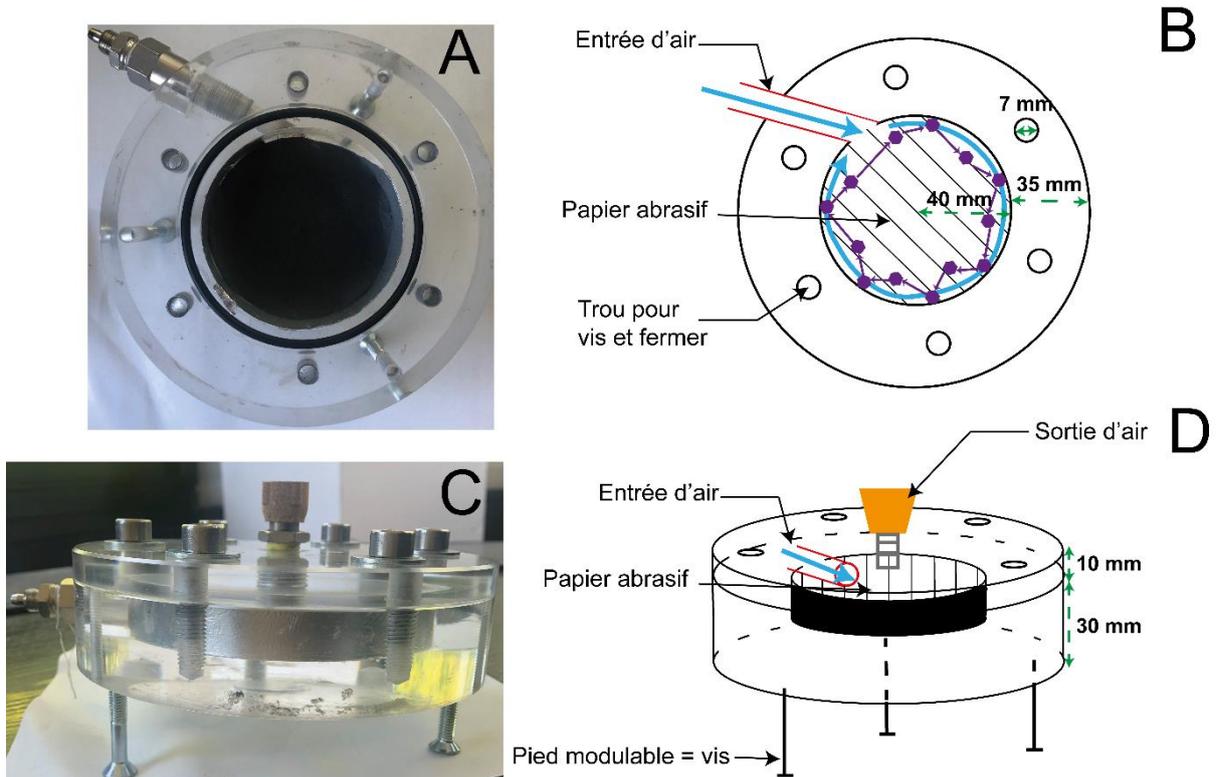


Figure 1.8 A et B : vue du dessus de la machine sans le couvercle (A : photographie, B : schéma). Elle est composée en son centre d'un trou de 40 mm de rayon tapissé de feuille abrasive où sont déposés les grains (hexagones violets sur le schéma B). Le pourtour est composé d'un plexiglass de 35 mm de largeur percé sur le côté pour entrer de l'air à l'intérieur du cylindre (rouge sur la figure B ; le parcours de l'air est représenté par la flèche bleue et en violet est représenté le chemin d'un grain de magnétite). Le plexiglass est également percé sur le dessus de 6 trous de 3.5 mm de rayon pour visser le couvercle par-dessus. Dans la figure A on voit également le joint qui sert d'étanchéité. C et D : vue de côté de la machine avec le couvercle (C : photographie, D : schéma). La boîte tiens sur 3 pieds qui sont des vis ce qui permet d'ajuster une horizontalité, ou bien de faire pencher la boîte. Sur le couvercle il y a un trou avec un bouchon qui permet d'ajuster le volume d'air qui sort de la boîte.

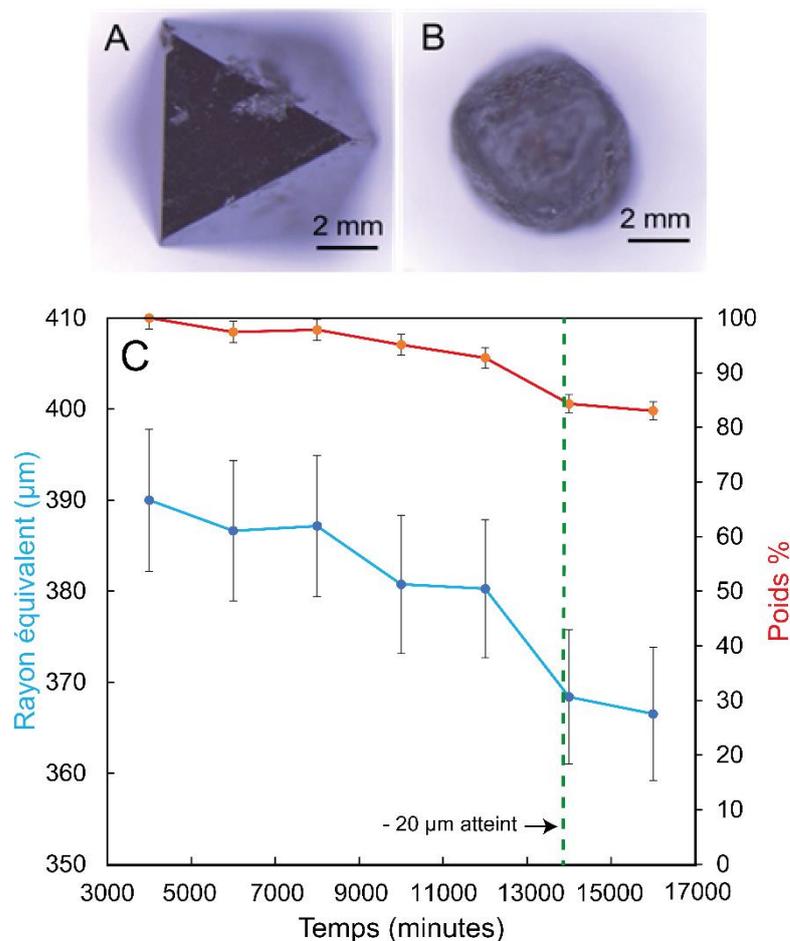


Figure 1.9. A et B : photographies à la loupe binoculaire d'un grain automorphe de magnétite alpine avant abrasion (A) et après abrasion (B) ; C : graphique représentant la perte de matière au cours du temps par l'utilisation de la machine à abrader.

1.3.3. CT-Scan et sélection des grains datables

La tomographie par rayons X est la dernière étape de la sélection des grains. Cette technique image l'intérieur des cristaux présélectionnés par picking. Seuls les grains sans inclusion et sans fracture sont conservés pour éviter une mauvaise interprétation de l'âge dû à une implantation ou à une perte d'He.

1.3.3.1. Principe

Le CT-Scan utilisé est le Tomographe EASYTOM XL nano foyer du laboratoire CMTC à Grenoble. Il se compose d'un tube nano foyer à rayons X Hamamatsu qui fonctionne avec un filament de tungstène et un filament LaB6, d'un système de détection des rayons X et d'un plateau à rotation où positionner l'échantillon. Le plateau de rotation peut supporter une charge de 200 N et est motorisé avec un palier à air, ce qui permet une rotation à 360° très précise de l'échantillon avec une résolution submicronique. Il y a deux détecteurs de photons de la marque Hamamatsu et une caméra CDD à très haute résolution (40 pl/mm) ayant une matrice de 4000

x 2064 pixels avec une taille de pixels de 5,9 μm . Ce dispositif permet l'acquisition d'images à haute résolution à plus forte énergie (jusqu'à 160 kV).

Plus un objet paraît intense et plus il est dense car les photons le traversant ont été peu atténués contrairement à un objet moins dense qui paraîtra plus sombre. Sur les images radiographiques obtenues, nous pouvons distinguer les inclusions et les fractures à l'intérieur des grains de magnétite et de spinelle car ils n'interagissent pas de la même façon avec les rayons X. Par exemple, la Figure 1.10, qui présente 22 grains de spinelles au CT-Scan à un z donnée, les grains non sélectionnés sont les n° 2, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 13, 15, 20 et 22 car ils ont des inclusions et/ou des fractures.

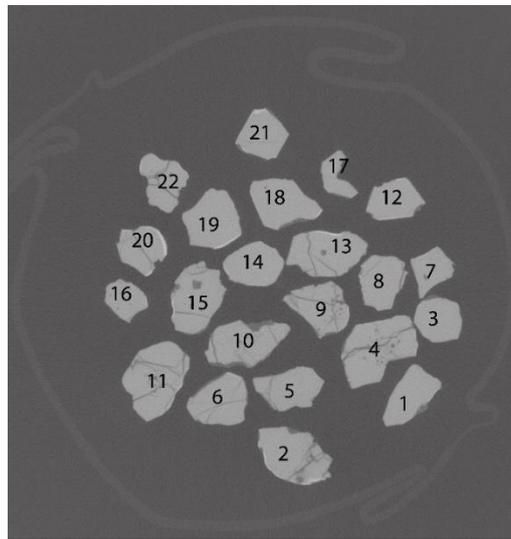


Figure 1.10. Radiophotographie de 22 grains de spinelle (en gris clair) provenant de l'ophiolite de Nouvelle Calédonie, entouré parfois de magnétite (blanc) et contenant des inclusions d'olivine (gris).

1.3.3.2. Conditions d'analyse

La tension du générateur de rayons X était de 130 kV avec une intensité de 76 mA. Pour chaque épingle murale, 1530 radiographies ont été prises.

1.3.3.3. Préparation des grains

Les grains sélectionnés lors du picking sont fixés, selon le protocole décrit par Cooperdock et al. (2019), sur un papier adhésif double face lui-même collé sur des cercles en plastique de ~ 5 mm de diamètre (Fig. 1.11). Il y a environ 20 à 30 grains par cercle. Ces cercles sont superposés sur une épingle murale sur 3 à 4 étages séparés par un cercle en papier de même diamètre (Fig. 1.11B). Le tout tient par du film plastique translucide de type Parafilm® (Fig.

1.11C). Cette épingle est ensuite fixée sur le porte échantillon du CT-Scan. Sur une même épingle, il y a environ 80 grains de 500 μm .

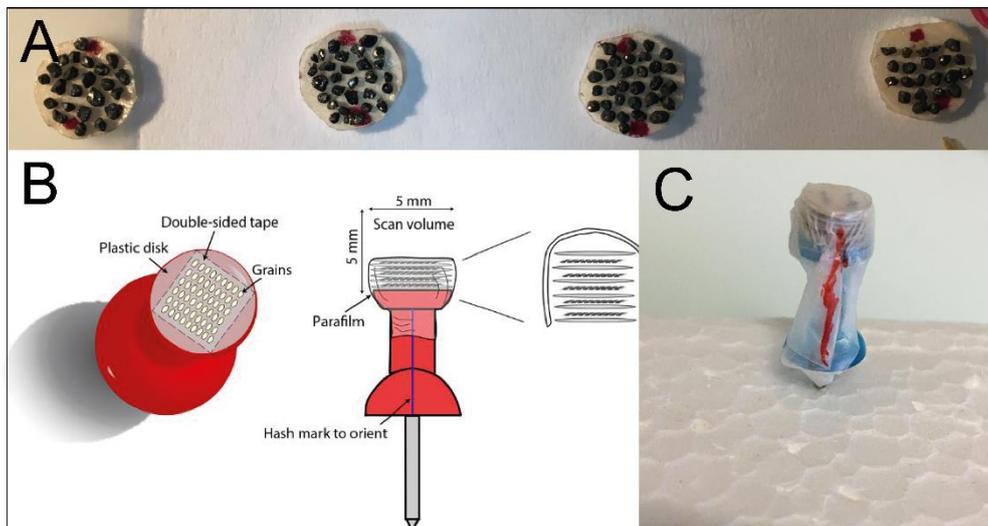


Figure 1.11. A : Grains de magnétite et de spinelle de Nouvelle Calédonie fixés par un scotch double face sur du papier. B : Schéma du montage du porte échantillon sur épingle par Cooperdock et al. (2019). Les 4 papiers avec les grains sont superposés les un par-dessus les autres et sont tenus par du Parafilm ®. C : Photographie d'un des montages réalisés avant l'analyse au CT-Scan. Le trait rouge oriente les grains (recoupe les points rouges fait sur les papiers Fig. 1.11A).

1.4. Mesure de la concentration d' ^4He

La concentration d' ^4He dans un grain accumulé au cours du temps, par la désintégration radioactive, est mesurée au laboratoire de GEOPS, (Orsay) suivant le protocole décrit par Gautheron et al. (2020). Le cristal est chauffé avec un laser afin que l' ^4He diffuse hors du cristal (dégazage). Les différents gaz qui s'échappent du cristal, dont l' ^4He , sont guidés dans une ligne d'extraction par un système de vannes motorisées. Le gaz est purifié en circulant à travers différents pièges à CO_2 , H_2O , CH_4 , ^{40}Ar pour que seul l' ^4He atteigne le spectromètre de masse (à secteur magnétique ou quadripolaire) pour garantir une bonne analyse sans interférences avec les autres gaz.

Dans cette partie, nous détaillons la préparation des grains pour le dégazage He, ainsi que le fonctionnement des deux différentes lignes d'extraction du gaz He et de la détection du gaz via les deux spectromètres de masse quadripolaire. Enfin, la dernière sous-partie est consacrée à la conversion des signaux d'intensité de l' ^4He en concentration molaire (mol/g).

1.4.1. . Préparation des échantillons

Une fois la surface du grain nettoyée par ultra son et lavée avec de l'alcool, il est pesé sur une balance avec une précision de 1×10^{-6} g. Si la datation est faite sur du multigrains, l'ensemble du lot de grains à dater est pesé en même temps. Les grains sont ensuite emballés avec de la feuille de niobium (pureté 99,8%, épaisseur $0,025 \pm 0,015$ mm ; Fig. 1.12). Si la datation concerne des multigrains, alors les grains sont emballés ensemble. La surface de la table, la feuille de Nb, les pinces et les ciseaux sont soigneusement lavés à l'alcool avant l'emballage des grains pour éviter toutes traces de contamination d' ^4He à la surface ceux-ci. La feuille de Nb est un très bon conducteur de chaleur et permet un chauffage homogène à l'ensemble du grain lors du chauffage laser. De plus, il permet de ne pas perdre d'U par volatilisation si la chaleur soumise au grain est trop importante (Reiners and Farley, 1999). Ce métal est choisi car il ne produit pas d'hydrogène avec la chaleur et qu'il ne contient pas d'He, et il n'est donc pas nécessaire de dégazer la feuille avant de l'utiliser pour envelopper les grains (Gautheron et al., 2020).

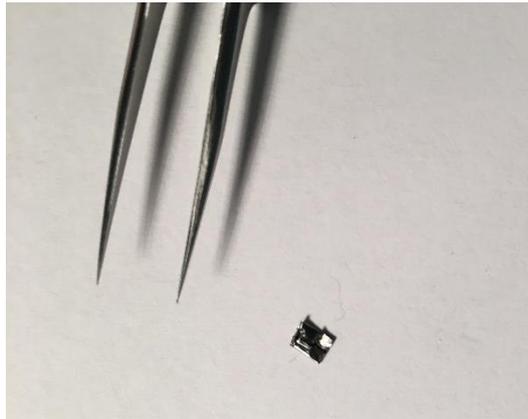


Figure 1.12. Photographie d'une enveloppe de Nb avec un grain de magnétite à l'intérieur (l'enveloppe ici fait environ 5 mm de côté) avec la pince utilisée pour le pliage et pour l'insertion des grains.

1.4.2. Présentation des deux lignes d'analyse de l'He

Les mesures quantitatives de l' ^4He dans les grains ont été réalisées au laboratoire GEOPS de l'Université de Paris-Saclay (Orsay, France). Les grains de magnétite et de spinelle à dater sont dégazés et analysés avec une ligne d'extraction de l'He « fait maison » couplée au quadripôle Prisma QMG 100 Pfeiffer®. Pour simplifier, Gautheron et al. (2020), ont nommé cette association la ligne Quad. Les expériences de diffusion de l'He dans des magnétites enrichies artificiellement en He (Chapitre 3) sont, quant à elles, effectuées avec la ligne d'extraction de l'He « fait maison » couplée au spectromètre de masse à secteur magnétique

VG5400 mais également à un quadripôle appelé par Gautheron et al. (2020) : la ligne VG. Lors de ma thèse, le multiplicateur d'électrons relié au spectromètre de masse à secteur magnétique ne fonctionnant pas, nous avons réalisé nos expériences avec le quadripôle relié à la ligne VG.

Chaque élément composant les deux lignes d'extraction et de purification de l'He sont en acier inoxydable, ce qui assure l'étanchéité. Ces deux lignes sont toutes deux pilotées et contrôlées par un programme LabView® conçu spécialement pour ces lignes et qui permet de programmer l'ordre de passage des échantillons, la température du laser, les différentes étapes de purification du gaz et l'entrée du gaz des deux spectromètres de masse. Le gaz circule à l'intérieur des lignes par un système de vannes automatiques (E.V 3/2 NF Direct Flasque.D2,4 ALU BUNA, TH France®) qui s'ouvrent et se ferment selon ce programme Labview®. Les deux lignes sont divisées en trois sections : 1) l'extraction du gaz qui comporte le laser, la lampe chauffante et le porte échantillon ; 2) les différents pièges à gaz (four à titane, charbon actif, piège cryogénique) pour avoir un gaz purifié essentiellement constitué d'He ; 3) le spectromètre de masse qui analyse en coups par seconde (cps) la quantité d'He dégazé. Toutes ces sections sont sous ultravide ($P < 10^{-9}$ mbar) qui est obtenu par une pompe turbo moléculaire (HighCube – Pfeiffer®) combinée à une pompe ionique (Star-Cell – Varian®).

1.4.2.1. . La zone d'extraction du gaz

1.4.2.1.1. La ligne Quad

Les deux porte-échantillons sont en cuivre et contiennent l'un 25 trous et l'autre 49 trous (Fig. 1.13 et Tableau 1.3) où sont placés les échantillons emballés dans de la feuille de Nb. Le cuivre est un élément inerte dans des conditions d'ultravide et conduit la chaleur. Le porte-échantillon est placé dans une cellule de dégazage en inox dont l'étanchéité est assurée par deux joints de cuivre. La cellule se déplace en X et en Y contrôlée par le programme LabView® afin que le laser à diode infrarouge (IR) (Manlight® - Laser2000®, longueur d'onde 1064-1080 nm, puissance 10 W,) soit centré sur l'échantillon à dégazer. La distance focale est de 4 cm ce qui permet de chauffer une capsule avec un diamètre laser de 70 μm . Enfin, la température imposée aux capsules est contrôlée par une caméra qui converti la lumière émise par l'échantillon en température, ce qui permet de régler visuellement la température.

1.4.2.1.2. La ligne VG

Les deux porte-échantillons de la ligne VG sont en cuivre et en inox et, tout comme le porte-échantillon de la ligne Quad, ils contiennent 25 ou 49 trous (Fig. 1.14 et Tableau 1.3). L'inox est inerte comme le cuivre dans des conditions d'ultravide et il conduit également bien

la chaleur. La cellule de dégazage est scellée par une fenêtre en saphir CF63 (Caburn®) qui permet la transmission du faisceau laser infrarouge Fusions Diode Teledyne® et l'étanchéité de la cellule est assurée par un joint en cuivre (Fig. 1.14 et Tableau 1.3). Contrairement à la ligne Quad, le porte échantillon est fixé et le laser IR se déplace selon X et Y grâce au programme LabView®. Comme pour la ligne Quad, un programme permet de convertir la lumière émise par l'échantillon chauffé en température à l'aide d'une caméra afin de contrôler cette dernière.

Les expériences de diffusion de l'He de grains de magnétite enrichis en He (Chapitre 3) ont été réalisées en chauffant les grains par une lampe chauffante au lieu du laser (Fig. 1.14 et Tableau 1.3). L'échantillon, enveloppé dans de la feuille de Nb, est placé sous la lampe chauffante dans une chambre à vide en inox appelée « cellule de diffusion » et est retenu par un système de thermocouples afin de contrôler la température de l'échantillon. L'ampoule (*Philips Fibre optic lamp*, type 6423FO) a une puissance maximale de 15 V et 150 W et peut chauffer l'échantillon jusqu'à 600 °C. Comme pour la chambre à vide sous le laser la cellule de diffusion est scellée une fenêtre de saphir CF63 (Caburn®) et la température est programmée par le programme LabView®.

1.4.2.2. La purification du gaz

Les deux lignes He ont des pièges à ^{40}Ar , CO_2 , H_2O , H_2 afin de ne pas mesurer ces gaz « parasites ». Suivant le programme LabView®, le gaz circule plus ou moins longtemps sur chaque piège (10 à 30 min).

1.4.2.2.1. La ligne Quad

Après l'extraction du gaz, celui-ci circule dans la ligne jusqu'à deux pièges contenant des billes de charbon-actif enveloppées dans de l'acier inoxydable (Fig. 1.13 et Tableau 1.3). Ces billes peuvent adsorber les différents gaz (^{40}Ar , CO_2 , H_2O , H_2) lorsqu'ils sont refroidis par de l'azote liquide (-196 °C). Puis le gaz restant va passer dans un troisième piège en éponge de titane (3-13 mm, base métal 99,95 % - Alfa Aesar®) chauffé par un four (> 1073 K) pour casser les molécules de CO_2 et d' H_2O et de N_2 qui peuvent encore être associées à l'He. En refroidissant le four à titane, des liaisons covalentes vont se faire : Ti-C, Ti-O et Ti-N.

1.4.2.2.2. La ligne VG

Le gaz circulant dans la ligne VG est tout d'abord piégé dans deux getters St707 SAES® (Fig. 1.14 et Tableau 1.3). Les getters SAES® sont des cartouches en alliage d'aluminium et de zirconium (Nagao et al., 1995) avec une résistance électrique chauffant à 473 K. Ces getters, à température ambiante, piègent l'H₂ par adsorption. Le gaz résultant va ensuite jusqu'à un piège en éponge de titane (Fig. 1.14 et Tableau 1.3) puis il circule jusqu'au piège cryogénique de Advanced Research Systems® (ARS) (Fig. 1.14). Celui-ci est activé à une température de 8 K ce qui va piéger l'ensemble du gaz même l'He. Puis, quand la température réaugmente jusqu'à 50 K, l'He est le seul gaz relâché dans la ligne, les autres ayant besoin d'une température encore supérieure.

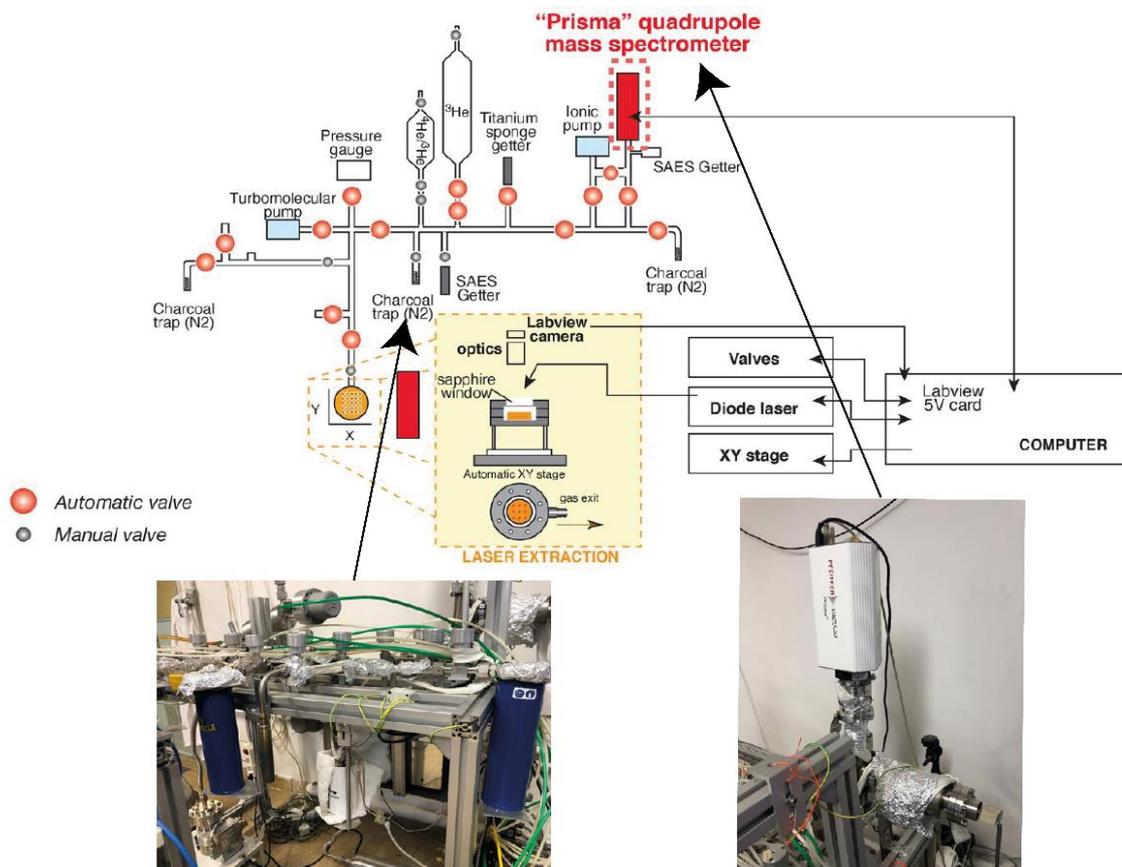


Figure 1.13. Schéma de la ligne Quad (Gautheron et al., 2020). Les deux tubes bleus en photo renferment les deux pièges à charbon et sont remplis de N₂.

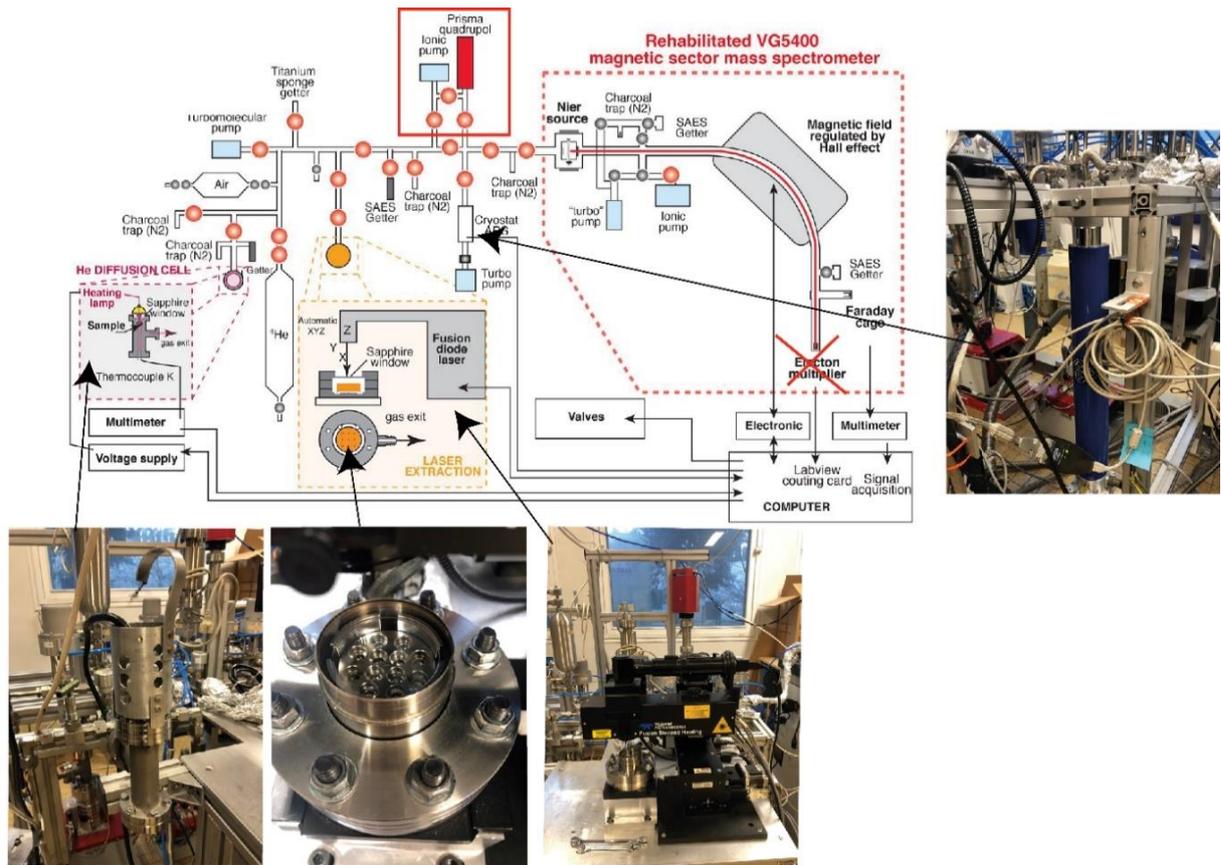


Figure 1.14. Schéma de la ligne VG (Gautheron et al., 2020) avec les photos (de gauche à droite) de la cellule de diffusion par lampe chauffante, de la cellule de diffusion par laser, du laser (en noir) avec le quadropôle en arrière-plan (en rouge) et enfin du piège cryogénique.

Tableau 1.3. Paramètres des deux lignes d'extraction de l'He.

	Ligne Quad	Ligne VG	
Porte-échantillon	-En cuivre -25 trous ou 49 trous -Déplacement : X-Y (contrôlé par le programme LabView®) -Étanchéité : joint en cuivre	Cellule laser -En cuivre et en Inox -25 trous ou 49 trous - Fenêtre en saphir CF63 (Caburn®) - Étanchéité : joint en cuivre	Cellule de diffusion -En inox - Fenêtre en saphir CF63 (Caburn®) - Étanchéité : joint en cuivre
Chauffage	-Laser à diode infrarouge (Manlight® - Laser2000®) -Longueur d'onde 1064-1080 nm -Puissance : 10W -Distance focale : 4 cm -Diamètre laser : 70 cm -Température contrôlée par une caméra	-Laser à diode infrarouge (Fusions Diode Teledyne®) -Déplacement : X-Y - Longueur d'onde 1064-1080 nm -Puissance : 10W -Distance focale : 4 cm -Diamètre laser : 70 cm -Température contrôlée par une caméra	-Lampe chauffante (ampoule Philips Fibre optic lamp, type 6423FO) - 15 V et 150 W -Pas de déplacement -Température contrôlée par un thermocouple
Purification du gaz	-2 pièges de billes de charbon-actif enveloppées dans de l'acier inoxydable refroidis par de l'azote liquide (St707 SAES®) -1 piège en éponge de titane (3-13 mm, base métal 99,95 % - Alfa Aesar® chauffé par un four	-2 pièges de billes de charbon-actif enveloppées dans de l'acier inoxydable refroidis par de l'azote liquide (St707 SAES®) -1 piège en éponge de titane (3-13 mm, base métal 99,95 % - Alfa Aesar®) chauffé par un four - 1 piège cryogénique de Advanced Research Systems®	

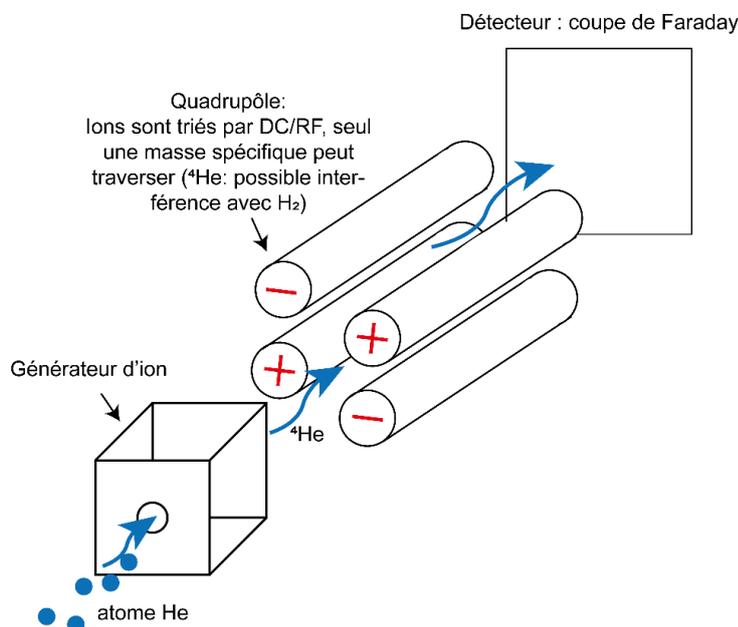


Figure 1.15. Schéma du principe de l'analyse par un spectromètre quadropolaire. Les atomes composant le gaz circulant dans la ligne d'extraction sont ionisés puis entres dans le quadrupôle. Le quadrupôle est composé de 4 barres métalliques ayant la même charge face à face, et une charge opposée côte à côte. Entre ces barres il y a un potentiel électrique et seuls les ions ayant la bonne masse auront une trajectoire linéaire et pourront atteindre le détecteur contrairement aux ions avec une masse différente.

1.4.2.3. L'analyse du gaz : le principe

Pendant ma thèse, nous n'avons pas utilisé le spectromètre de masse à secteur magnétique couplé à la ligne VG car il ne fonctionnait pas. Pour toutes les expériences nous avons utilisé un quadropôle pour l'analyse de l'He dans les deux lignes.

Le gaz d'He entre dans le spectromètre de masse quadropolaire Prisma QMG 100 Pfeiffer® (Fig. 1.13 et 1.14). Les filaments de tungstène à fort courant (1 à 2 V) ionise le gaz en relâchant des électrons qui vont percuter les molécules de gaz. Les ions sont focalisés en circulant au travers de lentilles. Enfin ils passent entre quatre tiges cylindriques métalliques et parallèles disposées en « carré ». Ces tiges sont placées de sorte que la tige opposée ait le même potentiel électrique combiné alternatif ou continu (Fig 1.15). Ces potentiels électriques sont réglés à une certaine valeur pour séparer les ions suivant leur charge. Seuls ceux qui ont la charge choisie vont atteindre les détecteurs d'ions où ils sont collectés par des collecteurs de Faraday.

1.4.2.4. Conditions d'analyse

Les lignes Quad et VG fonctionnent sous ultra vide, avec une pression de la pompe turbo et de la pompe ionique de la ligne à 10^{-8} mbar et la pression de la pompe ionique des spectromètres de masse quadropolaire à 10^{-9} mbar. Une capsule vide est toujours analysée en début de chaque session pour connaître le blanc analytique qui peut évoluer suivant la propreté de la ligne. Les capsules contenant les grains de magnétite à dater sont chauffées dans la ligne Quad avec une puissance laser de 1,5 % à 2 % ($T < 1000^{\circ}\text{C}$) pendant 30min. Et les spinelles, étant plus réfractaires, sont chauffés par le laser avec une puissance de 3 à 4% ($T > 1100^{\circ}\text{C}$) pendant 30 min. L'opération est renouvelée jusqu'à ce que l'He ait totalement diffusé hors du grains, c'est-à-dire lorsque le signal correspond au signal du blanc analytique. Les conditions d'analyses sont résumées dans le Tableau 1.4.

1.4.3. Détermination de la concentration d'⁴He à partir du signal quadropolaire

L'étalon utilisé pour les mesures de l'He dans les échantillons est l'apatite de Durango. Cette apatite étalon provient de veines extraites de la mine de fer à ciel ouvert de Cerro de Mercado au Mexique. L'apatite et le minerai de fer se sont formés in situ et simultanément à la mise en place de petites intrusions felsiques entre les éruptions de deux ignimbrites majeures (Corona-Esquivel et al., 2018). L'âge (U-Th)/He est de $\sim 31,02 \pm 0,22$ Ma avec des concentrations en U, Th, Sm et He très homogènes (McDowell et al., 2005). Cela fait de lui un

standard d'âge (U-Th)/He appliqué sur des grains d'apatite exceptionnels. Comme il n'existe actuellement pas d'étalon adapté pour le dégazage de l'He de la magnétite et du spinelle nous avons utilisé l'apatite de Durango. Des grains d'apatite de Durango sont dégazés régulièrement lors de chaque session d'analyse pour la calibration des deux lignes d'extraction et des analyses de l'He. Les grains de Durango sont chauffés avec une puissance de 1 % ($T < 800$ °C) pendant 30 min dans la ligne Quad et dans la ligne VG (Tableau 1.4).

Tableau 1.4. Paramètres pour dégazer l'He des grains de magnétites et de spinelles.

Vide dans la ligne d'extraction de l'He	10^{-8} mbar
Vide dans les spectromètres de masse	10^{-9} mbar
Dégazage He dans magnétite : -Puissance laser -Temps de chauffage	1,5 % à 2 % 30 min
Dégazage He dans spinelle : -Puissance laser -Temps de chauffage	3 % à 4 % 30 min
Dégazage He dans l'apatite Durango (standard externe) : -Puissance laser -Temps de chauffage	1 % 30 min
Dégazage He dans une capsule vide (blanc de procédure d'analyse) : -Puissance laser -Temps de chauffage	1 % 30 min

1.4.3.1. Ligne Quad

Pour déterminer la concentration d' ^4He à partir du signal quadrupolaire de la ligne Quad, un spike d' ^3He (99,5 % – Eurisotop®) mille fois plus concentré que l' ^4He mesuré est injecté dans la ligne Quad avant l'étape de purification à chaque dégazage. L' ^3He à 1 bar est contenu dans une bonbonne de 1L et est injecté via une pipette. Le volume injecté d' ^3He dans la ligne est connu ($\sim 0,5$ cm³), ce volume correspond à $\sim 10^{-9}$ à 10^{-10} ccSTP. Cette unité (ccSTP) correspond à la quantité de gaz molaire par le volume (cc) à une température et une pression standard (STP) sachant qu'une mole de gaz occupe 22414 ccSTP. L'injection d' ^3He permet de ne pas prendre en compte la dérive du spectromètre de masse au cours du temps, puisque ce facteur va impacter de la même façon l' ^3He et l' ^4He . Le signal He brut mesuré avec le quadripôle est un rapport $^4\text{He}/^3\text{He}$, et connaissant le volume ^3He analysé, l'équation 11 proposée par Gautheron et al. (2020) nous permet de connaître le volume ^4He en ccSTP.

$$^4\text{He} = \left(\left(\frac{^4\text{He}}{^3\text{He}} \right) s - \left(\frac{^4\text{He}}{^3\text{He}} \right) b \right) \times ^3\text{He} \quad (11)$$

Avec $\left(\frac{{}^4\text{He}}{{}^3\text{He}}\right)_s$ et $\left(\frac{{}^4\text{He}}{{}^3\text{He}}\right)_b$ étant, respectivement, les rapports isotopiques mesurés pour l'échantillon et le blanc et le ${}^3\text{He}$ déterminé selon l'équation 12 :

$${}^3\text{He} = \text{He}_c \times \left(\frac{V_1}{V_1+V_2} \times D\right)^N \quad (12)$$

Où He_c est la valeur d'He calibrée, V_1 le volume de la bombonne ($\sim 4000 \text{ cm}^3$), V_2 le volume de la pipette ($\sim 0,5 \text{ cm}^3$), D est la dérive instrumentale obtenue par l'analyse de l'âge de plusieurs Durango qui est ajusté en utilisant la déviation des âges Durango obtenue sur une période de 1 à 2 mois, et N le numéro de la pipette.

Cette procédure permet d'obtenir une reproductibilité sur la concentration en He dans les Durango de 1% (1σ) et dans les oxydes (magnétite et spinelle) de 2% (1σ).

1.4.3.2. Ligne VG

La détermination de la concentration de ${}^4\text{He}$ dans les échantillons est obtenue en connaissant la sensibilité par le dégazage des Durango et peut s'écrire (13) :

$${}^4\text{He} = ({}^4\text{He}_s - {}^4\text{He}_b) \times S \quad (13)$$

Avec ${}^4\text{He}_s$ et ${}^4\text{He}_b$ qui sont le signal de l'He de l'échantillon et du blanc en cps respectivement et S la sensibilité en ccSTP He cps^{-1} . La sensibilité S est le facteur de correction déterminé par la déviation de l'âge du Durango. Comme pour l'analyse avec la ligne quadripolaire, plusieurs fragment de Durango sont datés par AHe, la quantité de ${}^4\text{He}$ calculée (en connaissant l'âge et la concentration de l'U-Th-Sm) est comparée aux concentrations de ${}^4\text{He}$ obtenus par la mesure. La différence d'He entre les deux est la sensibilité S . Ce protocole permet également d'obtenir une reproductibilité sur la concentration en He dans les Durango de 1 % (1σ) et dans les oxydes (magnétite et spinelle) de 2 % (1σ).

1.5. Mesure des concentrations U, Th, Sm

Cette dernière partie détaille les différents protocoles utilisés pour l'analyse des concentrations des éléments pères dans la magnétite et dans le spinelle par la méthode de chimie en solution. Les préparations ont été réalisées dans une salle blanche et les analyses avec le spectromètre de masse Thermo® Element XR à l'Institut Universitaire Européen de la Mer (IUEM) à Plouzané. Les sous-parties suivantes présentent 1) les protocoles de dissolution des oxydes, 2) la dilution des solutions, 3) la séparation de l'U, du Th et du Sm de la solution avec

des résines échangeuses d'ion, 4) la préparation des solutions d'analyse et des standards en solution, 5) la description du spectromètre de masse. Pour finir, les deux méthodes de détermination des concentration ($\mu\text{g/g}$) à partir d'une intensité de signal (cps) sont décrites. La première méthode est la méthode conventionnelle avec un élément traceur (^{109}In) dont la concentration dans chaque solution est connue. La deuxième méthode est la méthode de dilution isotopique qui consiste à ajouter un spike avec une concentration connue des éléments à mesurer mais avec un isotope différent s'équilibrant dans la solution.

1.5.1. Dissolution

Une fois les grains dégazés, ils sont extraits de la feuille de Nb et repesés avec une balance d'une précision $10 \mu\text{g}$ dans un bécher en Teflon Savilex® de 2 mL pour les aliquotes de magnétite et de spinelle alumineux (Fig. 1.16A). Les bécjers contenant du spinelle alumineux sont scellés en plus par des douilles en Ultem® (Inglis et al., 2018 ; Fig. 1.16B) afin d'augmenter la pression dans le bécher par dilatation des gaz avec la température. Les aliquotes contenant du spinelle chromifère sont dissous dans un bécher de 100 mL (Fig.1.16C) et sont ensuite placés dans des bombes PARR (Fig.1.16D). Avant leurs utilisations, tous les bécjers

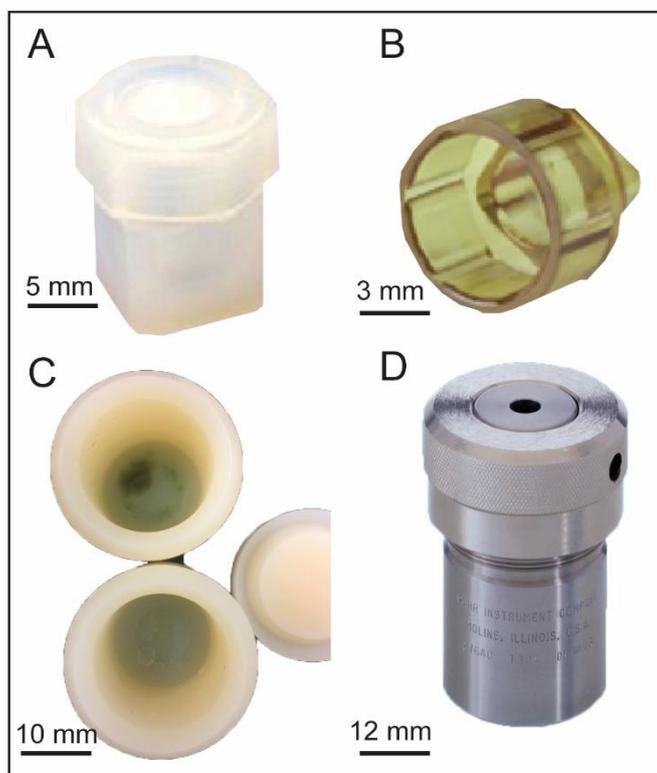


Figure 1.16. A : Teflon Savilex® de 2 mL ; B : douilles en Ultem® ; C : bécher PTFE PARR-bomb de 100 mL ; D : PARR-bomb.

sont prélevés avec du HNO₃ purifié et avec un mélange HF-HNO₃-HClO₄ à 130 °C sur une plaque chauffante.

La dissolution de grains de spinelle chromifère est longue. Ces minéraux sont réfractaires et même à hautes températures (200 °C) dans des bombes PARR (la pression ~100 bars) avec des acides concentrés, les grains ne dissolvent parfois pas au bout de 3 mois. Nous avons donc décidé de les réduire préalablement en poudre avec un mortier en agate avant la pesée pour augmenter le nombre de points de contact avec l'acide et faciliter la digestion. La poudre de Cr-spinelle se dissout au bout de 1 mois. Cependant, réduire en poudre un échantillon pour la datation entraîne une perte de matière, qui devra être mesurée pour être prise en compte dans le calcul de l'âge.

Pour obtenir les concentrations en U et en Th par la méthode de dilution isotopique, avant la dissolution sont introduits dans chaque aliquote (=1 bécher) 10 µL d'un spike d'²³⁵U, de ²³⁰Th et de ¹⁴⁹Sm. Ce spike a été mis au point au laboratoire de GEOPS à Orsay (Gautheron et al., 2020) et est concentré en ²³⁵U, ²³⁰Th et ¹⁴⁹Sm de 4,49 ng/g, 3,67 ng/g et 3,65 ng/g respectivement. Dans la même session, quatre blancs (bêchers vides sans échantillons) ainsi que des étalons certifiés de basalte (BCR-2g, BHVO-2, BIR-1) sont pesés et spikés de la même façon. Enfin, un aliquote d'un des étalons certifiés est préparé sans ajout de spike pour obtenir les rapports isotopiques naturels ²³⁵U/²³⁸U, ²³⁰Th/²³²Th et ¹⁴⁹Sm/¹⁴⁷Sm de la session (Tableau 1.5). Ces rapports isotopiques naturels sont nécessaires à la détermination des concentrations U-Th et Sm par la méthode de dilution isotopique (voir § 1.5.5.2).

Afin de dissoudre la magnétite et le spinelle, dans chaque bécher sont ajoutés 0,4 mL d'acide chlorhydrique (HCl) avec un normalité de 10,5 N, soit concentré à 382,5 g/L, 1,2 mL de 18 N d'acide nitrique (HNO₃) soit concentré à 1200 g/L, 0,5 mL de 29 N d'acide fluoridrique (HF) soit une concentration de 580 g/L et 0,3 mL de 12 N d'acide perchlorique (HClO₄), soit concentré à 1167 g/L. Les oxydes se dissolvent au contact de l'eau régale, qui est le nom donné au mélange HCl-HNO₃. L'HF est ajouté pour dissoudre les silicates qui pourraient être en inclusion. L'HClO₄ sert, quant à lui, à éviter que certains éléments traces soient séquestrés dans des grains de fluorures lors de l'évaporation (Li and Lee, 2006 ; Inglis et al., 2018 ; Ilyinichna et al., 2020). En effet, l'HClO₄ s'évaporant à plus haute température (160 °C) que l'HF (110 °C), cet acide permet de garder en solution les éléments et d'empêcher la formation de complexes fluorés. Les aliquotes de standards certifiés de verre silicaté (BHVO-2g, BIR-1g et

BCR-2g) sont, quant à eux, dissous avec 1,5 mL de 29N HF et 0,5 ml de 12N HClO₄ (Tableau 1.5).

Les béchers contenant de la magnétite et du spinelle alumineux sont fermés avec une clé avant d'être chauffés sur une plaque chauffante à 130 °C. Les béchers contenant du spinelle alumineux sont, en plus, scellés par les douilles en Ultem® (Inglis et al., 2018) (Fig. 1.16). Étant impossible à dissoudre de cette manière, les spinelles chromifères sont mis dans des bombes PARR et placés à 200 °C dans un four pendant plusieurs semaines.

Si au bout du temps nécessaire (24 h pour la magnétite, 48 h pour le spinelle alumineux, 1 à 3 mois pour le spinelle chromifère) la solution paraît limpide, alors le contenu des béchers est évaporé à 130 °C afin que tous les acides sauf l'HClO₄ s'évaporent. L'HClO₄ est évaporé le jour suivant à 180 °C.

Tableau 1.5. Résumé de la procédure de dissolution des grains de magnétite, de spinelle (alumineux et chromifère), des standards de verre silicaté et des blancs pour une session d'analyse.

	Nombre d'aliquote	Poids aliquote	Spike ²³⁵ U- ²³⁰ Th- ¹⁴⁹ Sm	Acides	Type de béchers	Températures et temps de dissolution
Magnétite	Autant que de grains à dater	< 1 mg	10 µL	0,4 mL 10,5N HCl + 1,2 mL 18N HNO ₃ + 0,5 mL 29N HF + 0,3 mL 12N HClO ₄	Teflon Savilex® 2 mL	130 °C sur plaque chauffante 24h
Al-spinelle	Autant que de grains à dater	< 1 mg	10 µL	0,4 mL 10,5N HCl + 1,2 mL 18N HNO ₃ + 0,5 mL 29N HF + 0,3 mL 12N HClO ₄	Teflon Savilex® 2 mL + douilles en Ultem®	130 °C sur plaque chauffante 48h
Cr-spinelle	Autant que de grains à dater	< 1 mg	10 µL	0,4 mL 10,5N HCl + 1,2 mL 18N HNO ₃ + 0,5 mL 29N HF + 0,3 mL 12N HClO ₄	PTFE PARR-bomb 100 mL	200 °C au four dans des bombes 1 semaine-3 mois
Étalon certifiés	3 BHVO-2g 3 BIR-1g 3 BCR-2g	0,5-1 mg	50 µL	1,5 mL 29N HF + 0,5 mL 12N HClO ₄	Teflon Savilex® 2 mL	130 °C sur plaque chauffante 48h
Étalon certifié	1 au choix entre BHVO-2g BIR-1g BCR-2g	0,5-1mg	0 µL	1,5 mL 29N HF + 0,5 mL 12N HClO ₄	Teflon Savilex® 2 mL	130 °C sur plaque chauffante 48h
Blanc magnétite et Al-spinelle	2	0 mg	10 µL	0,4 mL 10,5N HCl + 1,2 mL 18N HNO ₃ + 0,5 mL 29N HF + 0,3 mL 12N HClO ₄	Teflon Savilex® 2 mL	130 °C sur plaque chauffante 48h
Blanc Cr-spinelle	2	0 mg	10 µL	0,4 mL 10,5N HCl + 1,2 mL 18N HNO ₃ + 0,5	PTFE PARR-bomb 100 mL	200 °C au four dans des bombes

				mL 29N HF + 0,3 mL 12N HClO ₄		1 semaine-3 mois
--	--	--	--	--	--	------------------

S'ils ne sont pas dissous, les béchers d'aliquotes de magnétite, de spinelle alumineux et des standards certifiés ne sont pas ouverts et sont laissés sur la plaque chauffante jusqu'à leur dissolution complète. Cependant, toutes les semaines, les bombes Parr sont ouvertes pour vérifier l'état de la digestion et la solution doit donc ensuite être renouvelée même si les grains ne sont pas dissous. Les acides sont d'abord évaporés puis 0,5 mL HNO₃, 0,5 mL HCl et de 0,5 mL HF sont de nouveaux ajoutés. Le bécher avec les acides sont mis 5 à 10 min dans la chambre à ultra son pour décoller toute la poudre du fond du bécher avant d'être remis en bombe Parr et au four à 200 °C. Cette étape est renouvelée autant de fois que nécessaire jusqu'à la dissolution complète du grain.

Une fois que tous les acides se sont évaporés et qu'il ne reste qu'un solide, 0,5 mL de 1N HNO₃ sont ajoutés dans les béchers pour la reprise du solide puis ils sont mis sur une plaque chauffante à 100°C.

Toutes ces étapes sont résumées dans la Figure 1.17 ci-dessous :

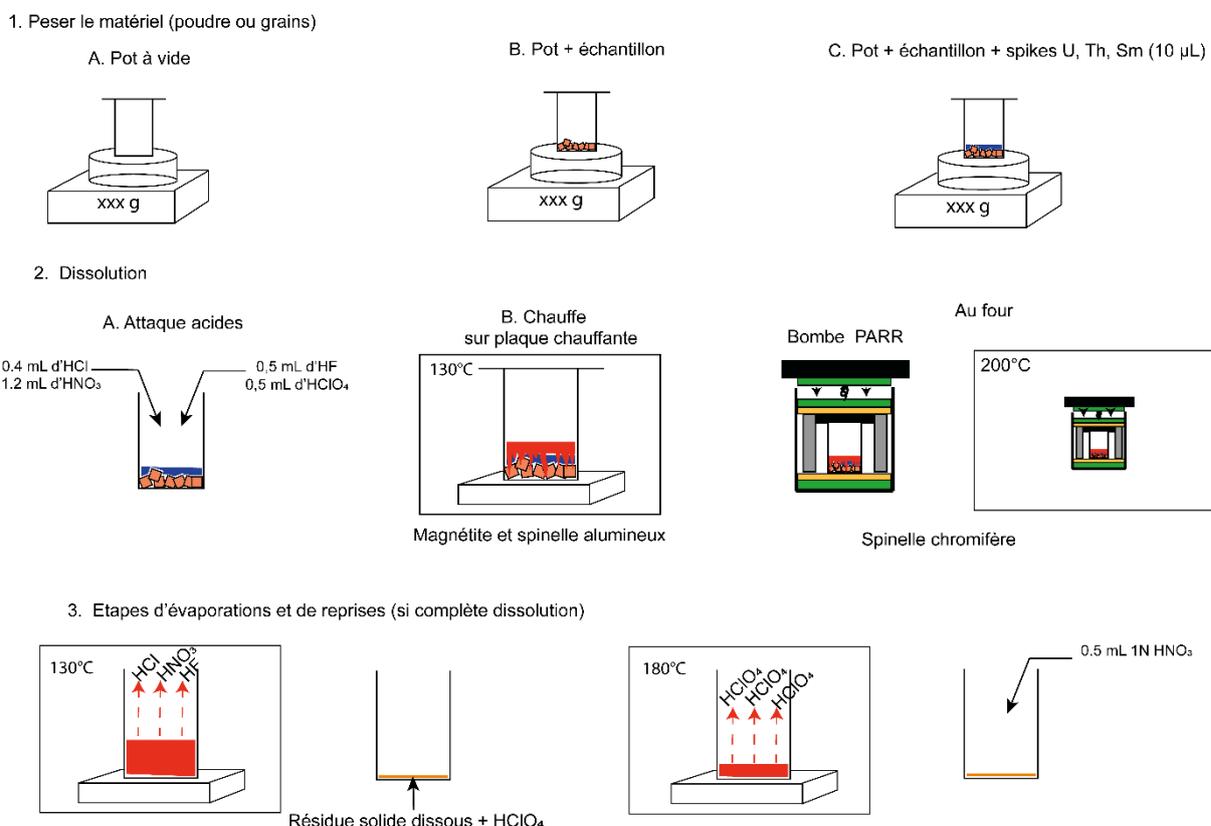


Figure 1.17. Schéma des protocoles de dissolution de la magnétite et du spinelle.

1.5.2. Dilution et séparation sur résines échangeuses d'ions

La magnétite est composée de > 72 % en poids de Fe et le spinelle contient ~ 27 % en poids de Fe et jusqu'à ~ 50 % de Cr/Al. Les solutions riches en fer, en chrome et en aluminium ne sont pas analysables au HR-ICP-MS car ces éléments, en fortes concentrations, rendent instables le plasma ce qui peut éteindre la torche (par exemple : Tan et Horlick, 1987 ; Horlick et Montaser, 1998 ; Todoli et al, 2002 ; Agatemor et Beauchemin, 2011). Il faut donc diminuer la teneur en fer, en chrome et en aluminium des solutions (< 1500 µg/g). Il y a deux possibilités : 1) diluer >1000 fois la masse de l'échantillon dissout. Cette possibilité permet d'abaisser la concentration en fer, cependant, elle abaisse également les concentrations en U, Th et Sm et, si elles sont faibles dès le départ, elles peuvent être sous la limite de quantification du spectromètre de masse. 2) la purification des solutions par colonnes échangeuses d'ions.

1.5.2.1. Dilution

Les béchers contenant les grains dissous et 0,5 mL 1N HNO₃ sont versés dans des tubes d'analyses de 10 mL où sont ajoutés environ 4 mL de 0,5N HNO₃. Afin de connaître précisément le facteur de dilution, les tubes d'analyses sont pesés à vide, puis avec l'échantillon, et enfin avec la solution de dilution (Fig. 1.18). La balance utilisée est toujours celle avec une précision de 10⁻⁶ g. Le facteur de dilution est toujours inférieur à 4000. Pour déterminer des concentrations élémentaires par la méthode conventionnelle, 1 ng/g d'In d'une solution étalon ICP-MS de départ à 1000 µg/g est ajouté dans chaque tube d'analyse. Ce dernier est pesé avant et après pour connaître exactement la concentration d'In dans toutes les solutions. Enfin, une goutte d'HF est ajoutée pour maintenir les éléments en solutions. En effet, le Th est connu pour s'adsorber à la paroi des tubes.

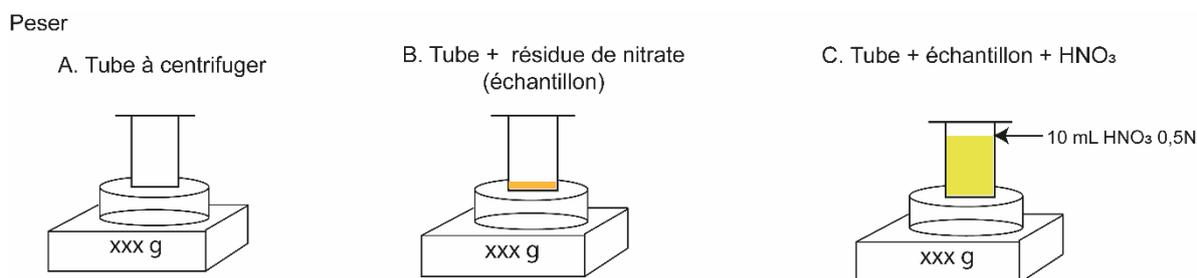


Figure 1.18. Schéma du protocole de dilution.

1.5.2.2. Séparation sur colonne avec résine échangeuses d'ions

Les échantillons peuvent être purifiés de leur contenu en Fe, Cr et Al, en utilisant des colonnes échangeuses d'ions. La chromatographie est une méthode de séparation d'éléments composant une solution en fonction de leur vitesse de migration dans un milieu donné. La chromatographie sur colonne est le passage d'une phase mobile liquide (les éléments), sur une phase stationnaire (la résine) avec laquelle les éléments vont interagir. Si les solutés ont des coefficients de partages différents entre la phase mobile et stationnaire, ils vont migrer à des vitesses différentes et seront donc séparés les uns des autres. Les résines échangeuses d'ions sont des poudres à granulométrie bien définie qui dépend de l'élément à filtrer. Ces résines, suivant le type d'acide, la concentration et son volume ajouté pour le conditionnement, vont avoir une charge ionique particulière qui va permettre de former des liaisons ioniques avec des éléments spécifiques et, au contraire, de laisser passer au travers de la porosité, des éléments avec qui elles ne peuvent pas former de liaisons. Enfin, en ajoutant un autre type de solution (acide ou eau), les éléments retenus sont élués au travers de la porosité.

Cette soustraction est réalisée en combinant la purification de U, Th sur résine à échangeuse d'ions en phase chargée Eichrom© UTEVA B d'une manière similaire à Douville et al. (2010), et l'éluion du Fe sur résine organique AG1X-8 comme proposé par Strelow et al. (1980) permettant de récupérer ensuite les terres rares (Sm). Cette méthode, illustrée dans la Figure 18, se déroule comme suit : tout d'abord, 0,5 mL de résine UTEVA est mis dans des colonnes Biorad de 1,5 mL. Des béchers poubelles sont placés sous chaque colonne afin de recueillir 5 mL d'eau milli Q utilisée pour laver la résine. Puis la résine est conditionnée en versant 1 mL 3N HNO₃. Les béchers « poubelles » sont remplacés par des béchers en Téflon de 2 mL pour récolter, dans un second temps, le fer et les REE. Pour cela, nous versons l'échantillon préalablement repris dans 1 mL de 3N HNO₃ dans la colonne. Le Fe et les éléments des terres rares (REE, y compris Sm) sont élués par l'ajout de 5 mL de 3N HNO₃. L'U et le Th restant sur les colonnes sont ensuite respectivement libérés par 4 mL de 1N HCl puis 4 mL de 3N HCl et sont recueillis dans un autre bécher en Téflon de 2 mL. Enfin, le mélange contenant Fe et REE est chargé avec 1 mL de 6N HCl sur une colonne BioRad de 2 mL contenant 1 mL de résine AG1X-8 lavé par 10 mL d'eau milliQ et 10 mL de 6N HCl, répété 4 fois pour l'eau milliQ et 3 fois pour le 6N HCl. Enfin la colonne est conditionnée par 6 mL de 6N HCl avant le chargement de la solution Fe + REE. Dans cet acide, les REE (y compris Sm) sont libérés immédiatement et ajoutés à la solution d'U, Th exempte de Fe précédemment isolé. Pour s'assurer que les REE ont toutes été éluées de la résine, 13 mL de 6N HCl sont versés dans

Chapitre 1 : Protocole analytique pour la datation (U-Th)/He

les colonnes. Les solutions d'U, de Th et de REE contenues dans les béchers sont évaporées à 110°C sur plaque chauffante puis repris avec du 1N HNO₃. La Figure 1.19 résume le protocole de purification.

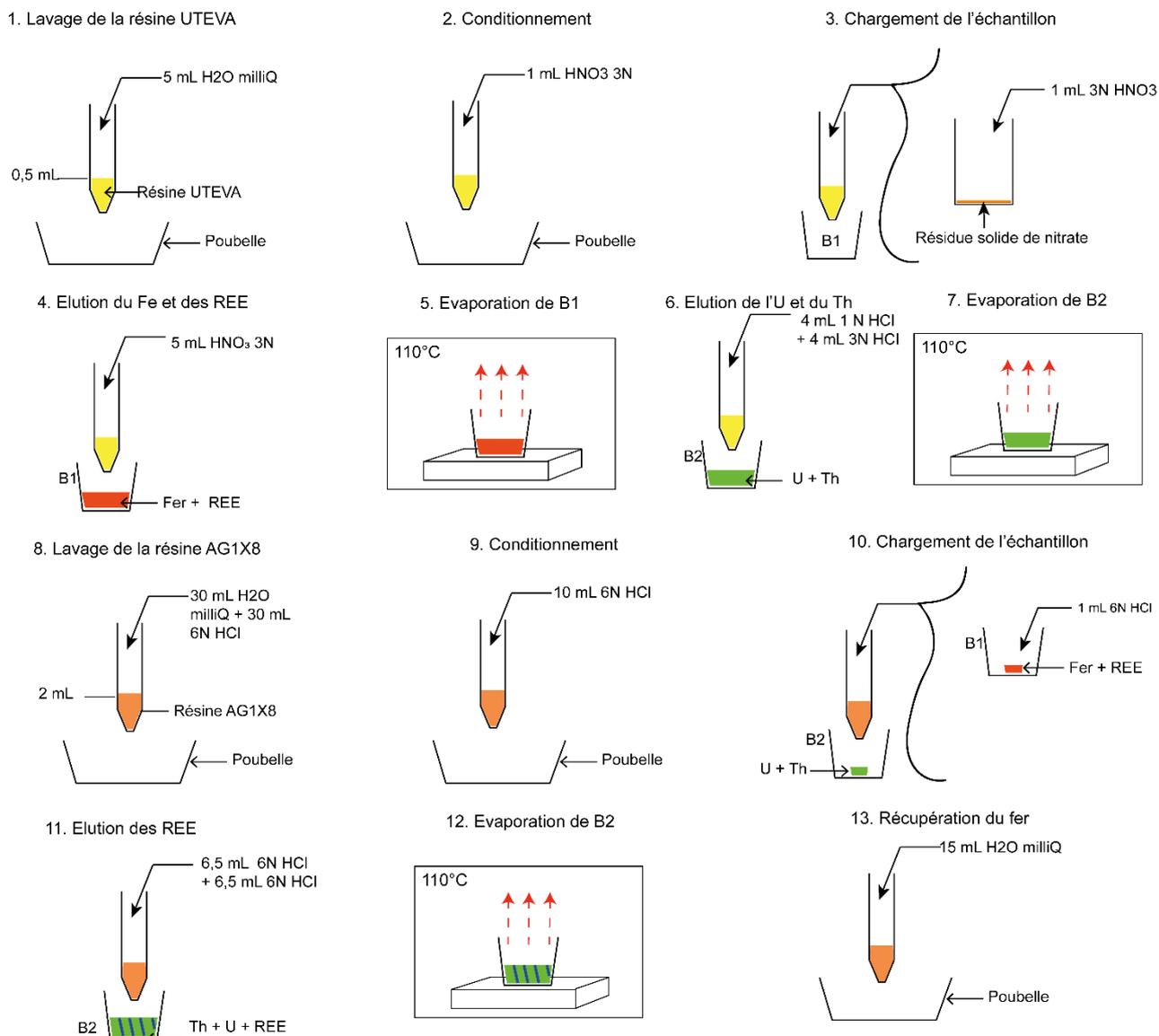


Figure 1.19. Schéma du protocole de séparation de l'U, du Th et du Sm par l'utilisation de résines à échangeuses d'ions.

Ce protocole a été réalisé sur un standard d'oxyde de fer non certifié en U et en Th du SARM, l'IF-G (Govindaraju, 1985) dont les concentrations supposées en U et en Th sont faibles (<0,05 µg/g) afin de vérifier que cette méthode convenait pour des faibles teneurs d'éléments.

Le Tableau 1.6 compare les résultats de l'U et du Th d'aliquotes d'IF-G, purifiés par cette méthode avec les résultats d'aliquotes d'IF-G dilués. Les résultats sont semblables et reproductibles avec une moyenne de 0,02±0,005 µg/g d'U et de 0,12±0,066 µg/g de Th dans

les aliquotes purifiées et $0,02 \pm 0,004 \mu\text{g/g}$ d'U et $0,04 \pm 0,023 \mu\text{g/g}$ de Th dans les aliquotes diluées. Les deux méthodes sont adaptées pour des mesures de concentration d'U $> 0,002 \mu\text{g/g}$ dans la gamme de concentration attendue dans la magnétite et le spinelle. La concentration en Th obtenue par les deux méthodes est différente mais n'est pas liée à une déficience d'une ou de l'autre méthode mais liée à une hétérogénéité interne du Th dans l'IF-G (Govindaraju, 1995, Dulski, 2001 ; Bolhar et al., 2004 ; Kamber et al., 2004 ; Guilmette et al., 2009 ; Parks et al., 2014 ; Bolhar et al., 2015 ; Viehmann et al., 2016 ; Corre et al., 2022).

Tableau 1.6. Résultats en $\mu\text{g/g}$ des concentrations d'U et de Th de l'IF-G en diluant les solutions (IF-G 1 à 15) ou en séparant l'U, le Th et le Sm du Fe (IF-G 16 à 21). Ces résultats sont tous calibrés par la dilution isotopique (voir §1.5.5.2.).

Aliquote	U ($\mu\text{g/g}$)	$\pm 2\sigma$	Th ($\mu\text{g/g}$)	$\pm 2\sigma$
Dilution des solutions				
IF-G 1	0,03	0,0002	0,06	0,0003
IF-G 2	0,03	0,0002	0,06	0,0007
IF-G 3	0,02	0,0004	0,03	0,0003
IF-G 4	0,02	0,0001	0,03	0,0004
IF-G 5	0,02	0,0002	0,04	0,0005
IF-G 6	0,02	0,0002	0,03	0,0002
IF-G 7	0,02	0,0001	0,04	0,0002
IF-G 8	0,02	0,0001	0,03	0,0003
IF-G 9	0,03	0,0001	0,04	0,0003
IF-G 10	0,02	0,0001	0,04	0,0002
IF-G 11	0,02	0,0001	0,04	0,0002
IF-G 12	0,02	0,0001	0,08	0,0003
IF-G 13	0,02	0,0001	0,02	0,0005
IF-G 14	0,03	0,0002	0,11	0,0015
IF-G 15	0,02	0,0002	0,01	0,0005
	Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	RSD %	Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	RSD %
IF-G	0,02	20,2	0,04	56,8
Séparation sur colonnes				
IF_G 16	0,03	0,0012	0,20	0,0109
IF_G 17	0,02	0,0005	0,17	0,0166
IF_G 18	0,02	0,0015	0,15	0,0056
IF_G 19	0,01	0,0006	0,02	0,0012
IF_G 20	0,02	0,0005	0,07	0,0842
IF_G 21	0,03	0,0024	0,10	0,1368
	Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	RSD %	Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	RSD %
IF-G	0,02	24,0	0,12	55,6

1.5.3. Préparation des solutions étalon

Des solutions étalons d'U, de Th, de Sm sont réalisées à partir d'une solution de 0,5N HNO₃. Elles sont dosées à 0,01 ng/g, 0,1 ng/g, 1 ng/g, 10 ng/g, 100 ng/g et 1000 ng/g avec un ajout de 1 ng/g d'In dans chacune des solutions. Ces différentes concentrations ont été choisies pour 1) encadrer les concentrations des éléments à mesurer (Fig. 1.20) et 2) estimer le minimum de concentration en U, Th et Sm que l'on peut mesurer par HR-ICP-MS.

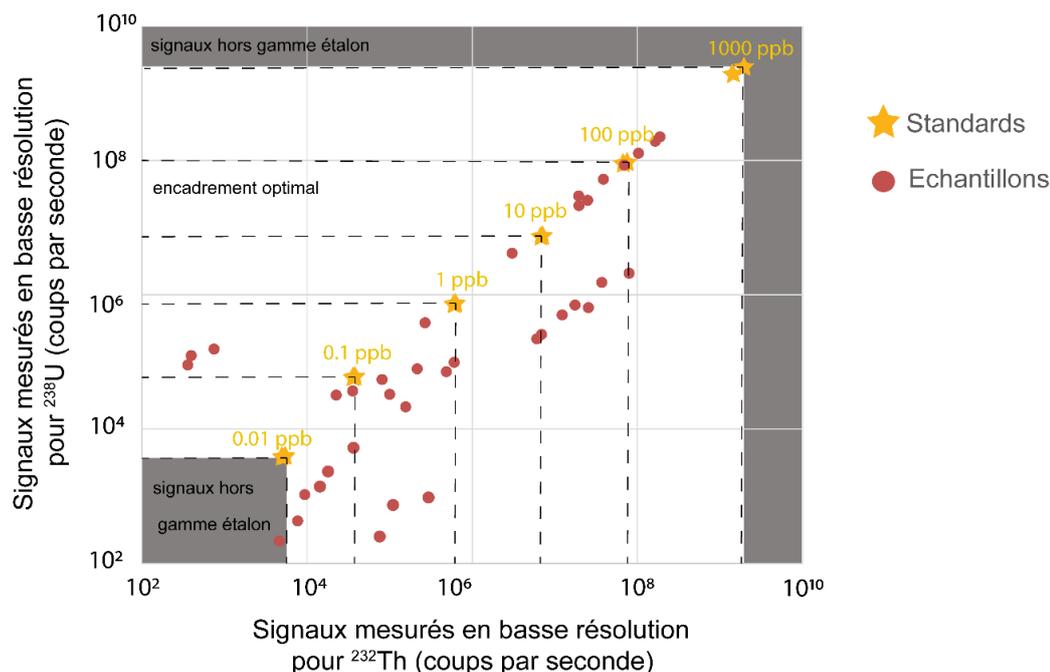


Figure 1.20. Graphique représentant les signaux brut de l'²³⁸U par rapport aux signaux brut du ²³²Th des solutions étalons (étoile jaune) et des échantillons de magnétites alpines (cercle rouge). Dans la zone blanche, les concentrations U-Th des échantillons sont bien encadrées par les solutions standards alors que dans les zones grises, elles ne pourront pas être correctement calibrées.

1.5.4. Analyse au HR-ICP-MS de l'U, Th et Sm

L'ICP-MS utilisé pour toutes les analyses est le Thermo® Element XR à l'IUEM associé soit à un nébuliseur PFA connecté à une chambre cyclonique standard en quartz, soit à un nébuliseur désolant alimenté en azote (système d'introduction ESI® apex Q Elemental 140 Scientific ; Potin et al., 2020 ; Costa et al., 2020). Le spectromètre de masse est le même que celui couplé à l'ablation par laser (voir §1.2.3 et Fig. 1.3).

1.5.4.1. Conditions d'analyse

Lors des analyses, le vide du HR-ICP-MS atteint 10⁻⁷ mbar ; la tension d'alimentation du générateur est 1200 V ; un débit de gaz de refroidissement à 16 L/min et de gaz auxiliaire à 1 L/min et le gaz plasma à 1 L/min.

Les conditions d'analyses sont résumées dans le Tableau 1.7 ci-dessous :

Tableau 1.7. Paramètres analytiques du HR-ICP-MS pour chaque analyse.

Vide	10 ⁻⁷ mbar
Tension d'alimentation du générateur	1200 V
Puissance de la torche	27 mHz
Température de plasma	6000 K
Débit du gaz de refroidissement/ Débit du gaz auxiliaire/ Débit du gaz plasma	16 L/min 1 L/min 1 L/min
Filtre	Basse résolution
Nombre de runs/analyse	20
Temps d'une analyse	2 min
Temps de lavage (solution de HNO ₃ +HF)	3min 56s
Niveau du blanc U	13 picogrammes
Niveau du blanc Th	47 picogrammes

L'intensité brut du signal (en cps) est la moyenne d'intensité de 20 prélèvements de la même solution. Afin de vérifier que le plasma fonctionne bien et que le spectromètre de masse est bien calibré, au début de chaque session d'analyse, les blancs et les solutions standards sont analysés. Connaissant la composition de chacun des standards, un graphique de la concentration en fonction de l'intensité du signal obtenue par le spectromètre de masse est réalisée (selon le même principe que pour le LA-ICP-MS, voir Fig. 1.5, à la différence que le standard interne est l'¹¹⁵In et pas le ⁵⁵Mn). Si la droite de régression linéaire a un coefficient de détermination $R^2 > 0,98$, alors le spectromètre de masse est considéré comme bien calibré.

La dérive instrumentale est contrôlée par l'ajout dosé d'un standard interne d'indium (In) (Fig. 1.21). Une perte de signal peut être due à des analyses de solutions trop concentrées en fer, en chrome et en aluminium. Cela rend instable le plasma et bouche les cônes d'entrées des ions dans le spectromètre.

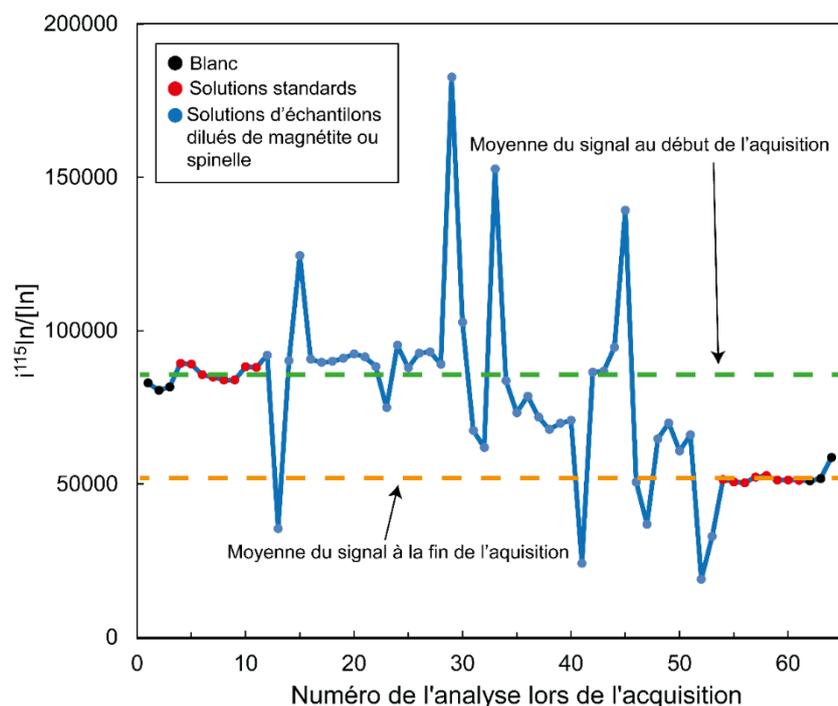


Figure 1.21. Exemple d'une transmission du signal de ^{115}In à 1 ng/g au cours d'une acquisition suivant l'ordre programmé des prélèvements de solution. Au cours du temps nous enregistrons une perte du signal (les premiers étalons ont un signal de ^{115}In stable sur la ligne verte puis se stabilise en fin d'acquisition sur la ligne orange, soit une perte d'intensité de 30000 cps). La transmission des signaux de l'In dans les échantillons de magnétite et de spinelle n'est pas la même que celle des solutions étalons. Cela qui montre qu'il s'est passé quelque chose au niveau du plasma.

1.5.5. Détermination de la concentration d'U, de Th et de Sm à partir du signal HR-ICP-MS

Les signaux bruts des éléments mesurés dans les solutions ont été convertis manuellement couplant deux méthodes : 1) la méthode conventionnelle, utilisant l'In, et 2) la méthode de dilution isotopique, utilisant le spike d' ^{235}U - ^{230}Th - ^{149}Sm . Cette dernière méthode est plus précise mais la méthode conventionnelle nous permet d'avoir un contrôle sur les concentrations et de vérifier la variation du signal au cours du temps ce qui n'est pas à négliger dû à la faible concentration d'U, de Th et de Sm dans les oxydes.

L'allure de chaque signal est vérifiée et il est corrigé des signaux en U-Th et Sm obtenus avec des blancs de procédures (blanc d'acide : 0,5 N HNO_3 avec 1 ng/g d'In). Lors des sessions d'analyses, le blanc a été estimé à moins de 13 picogrammes pour l'U et 47 picogrammes pour le Th.

1.5.5.1. Ajout d'indium

Toutes les solutions contiennent une quantité connue d'In en solution (1 ng/g), ce qui permet de contrôler la transmission du signal (Fig. 1.21) mais également de convertir en concentrations, les signaux obtenus de l'U, du Th et du Sm. Pour chaque élément, une interpolation est réalisée à partir des solutions standards. Les droites de calibration sont réalisées avec, en ordonné, le rapport des intensités mesurées sur une masse donnée (par exemple de ^{238}U) et de la masse de ^{115}In dans chacune des solutions étalons. Et en abscisse le rapport des concentrations réelles de l'élément considéré et de l'In dans ces mêmes solutions étalons. La pente α de cette droite est utilisée comme coefficient pour la conversion du signal brut de l'élément dans la solution d'échantillon connaissant sa concentration en In et son signal (équ. 14).

$$\frac{\text{Intensity } ^{238}\text{U}(s)}{\text{Intensity } ^{115}\text{In}(s)} = \alpha \times \frac{[U]}{[\text{In}](s)} \quad (14)$$

Avec $\text{Intensity } ^{238}\text{U}(s)$ et $\text{Intensity } ^{115}\text{In}(s)$ les intensités en cps respectivement des signaux de ^{238}U et de ^{115}In de l'échantillon, α la pente de la droite de calibration (obtenue par les solutions étalons), $[^{238}\text{U}](s)$ et $[^{115}\text{In}](s)$ qui sont respectivement les concentrations d'U et d'In dans l'échantillon en $\mu\text{g/g}$.

1.5.5.2. La méthode de la dilution isotopique

Le principe de la méthode par dilution isotopique est d'ajouter une concentration connue de nucléides rares dans la nature de l'élément dont on désire connaître la concentration, comme par exemple le ^{235}U , qui représente 0,7204% de l'uranium total et le ^{230}Th qui représente 0,0002% du thorium dans la nature. C'est la notion de spike. Le protocole pour réaliser le spike est décrit dans Gautheron et al. (2020). Nous l'ajoutons à l'étape de dissolution, avant l'ajout des acides, afin d'optimiser l'homogénéisation des mélanges. A partir de ce moment, toute perte de matière (lors de la chimie) ou tout fractionnement élémentaire (lors des analyses), pourront être compensés. Cette méthode est particulièrement adaptée à la mesure de la magnétite et du spinelle, qui sont connus pour avoir des concentrations en U, Th et en Sm < 500 ng/g. La méthode par dilution isotopique est d'ailleurs habituellement utilisée en géochronologie pour la détermination des âges car elle a montré sa robustesse pour la détermination des concentrations en U et en Th (Farley, 2002 ; Blackburn et al., 2007 Gautheron et al., 2009 ; Mahéo et al., 2013 ; Evenson et al., 2014 ; McDannell et al., 2018 ; Schwartz et al., 2020).

Dans cette méthode, la concentration d'un élément est calculée comme suit (équation 15) :

$$[U_{sample}^{238}] = \frac{m_{spike} \times [U_{spike}^{235}]}{R_{spike}} \times \frac{R_{spike} - R_{sample}}{R_{sample} - R_{nat}} \quad (15)$$

Où m_{spike} est la masse du spike ajouté à l'échantillon, $[U_{spike}^{235}]$ est la concentration de ^{235}U dans le spike, R_{spike} est le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans le spike, R_{sample} est le $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ mesuré dans l'échantillon spiké corrigé selon l'équation 16, et R_{nat} représente le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ naturel.

Un échantillon non spiké de même nature que l'échantillon à analyser est mesuré afin de déterminer le rapport isotopique naturel ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) correspondant à la session d'analyse. En effet, la mesure de ce rapport isotopique naturel ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,0072$ et $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 0,0002$) peut varier d'une session d'analyse à l'autre. C'est pourquoi, à partir du rapport naturel déterminé, on applique une correction de type exponentielle (Ressel et al., 1978) sur les rapports isotopique des échantillons spikés lors du traitement des données (16):

$$R_{sample} = \frac{i^{235}U_{sample} - i^{235}U_{blank}}{i^{238}U_{sample} - i^{238}U_{blank}} \times R_{Mass}^{-f} \quad (16)$$

Où $i^{235}U_{sample}$ et $i^{235}U_{blank}$ sont les signaux bruts (cps) de l'isotope ^{235}U dans les solutions des échantillons spikés et du blanc analytique spiké, R_{Mass} est le rapport de masse molaire des isotopes ^{235}U et ^{238}U et f est le facteur de correction de la déviation du rapport naturel mesuré (équation 17).

$$f = \frac{\ln\left(\frac{Ra}{Rv}\right)}{\ln(R_{Masse})} \quad (17)$$

Où Ra est la mesure du rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ d'un échantillon non spiké, Rv est le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ naturel vrai.

1.5.5.3. Estimation de l'erreur sur la mesure.

Une analyse est composée de plusieurs intensité de signaux dû à un nombre définis de prélèvements de la même solution. Pour chaque analyse d'une solution il y a 20 prélèvements de la solution. L'erreur de la concentration finale est une erreur 2σ qui est l'indice de confiance à 95 %. Ce 2σ correspond à l'écart-type des concentrations obtenue sur les 20 prélèvements

divisé par la concentration moyenne de l'échantillon (moyenne réalisé sur les 20 prélèvements) et divisé par la racine carrée du nombre de prélèvement de solution par analyse (18) :

$$2\sigma = \frac{\sigma_{run}}{x} / \sqrt{n} \quad (18)$$

Avec σ_{run} l'écart type des concentrations par prélèvement, x la concentration moyenne de l'échantillon, et n le nombre de prélèvements de la solution par analyse.

1.5.6. Définition de termes analytiques

Précision : Lorsque l'analyse d'aliquotes d'un même échantillon est reproductible, c'est-à-dire avec des résultats peu variable (faible écart type) alors l'analyse est précise (Fig. 1.22).

Dispersion : La dispersion est la variabilité du résultat, plus la mesure est imprécise et plus il y a une dispersion dans les données. Elle se traduit par l'écart type des mesures.

Justesse (ou exactitude) : La justesse est l'écart du résultat de concentration obtenu par une analyse par rapport à la concentration réelle d'un échantillon (Fig. 1.22).

Une analyse peut être précise mais injuste. Par exemple, des mesures réalisées au LA-ICP-MS peuvent être précises mais éloignés de la valeur vraie dû aux effets de matrice. Une analyse peut également être juste mais imprécise. La précision est souvent limitée par la limite de quantification de la machine. Plus les concentrations sont proches de la limite de quantification et plus il est difficile d'obtenir des valeurs précises.

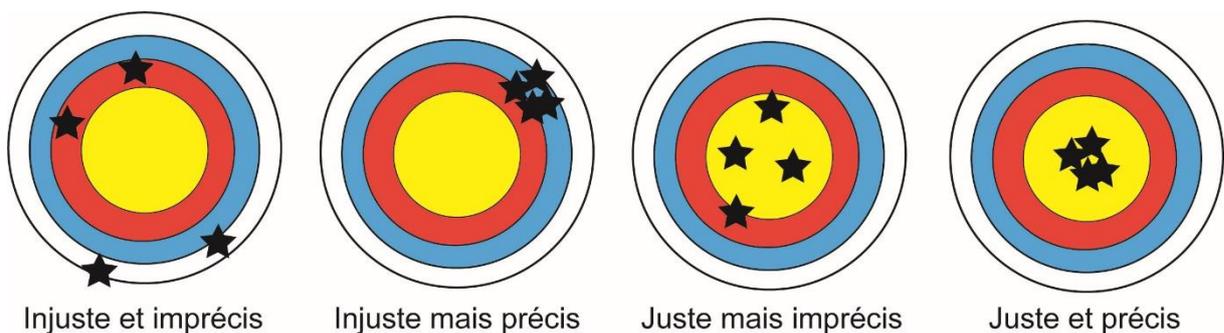


Figure 1.22. Illustration de la justesse et de la précision dans le cas d'une cible et de fléchettes. Le centre du cercle jaune correspond aux résultats vrais, les étoiles noires représentent la dispersion statistique.

1.6. Conclusion

La méthode décrite ici pour dater la magnétite et le spinelle par la datation (U-Th)/He est celle utilisée par Blackburn et al. (2007). En raison de la faible quantité d'éléments

radiogéniques dans ces oxydes il est nécessaire de faire preuve d'une très grande rigueur dans les différentes étapes de préparation et d'extraction des éléments associés. Le protocole est pluridisciplinaire (pétrologie, minéralogie, chimie des gaz rare, chimie analytique) et reste très lourd à mettre en œuvre. Cette complexité du protocole couplée à la faible concentration des éléments à mesurer peut rapidement conduire à la propagation d'erreur sur les mesures.

De plus, les étapes analytiques pour déterminer précisément les concentrations en U et en Th sont lourdes (dissolution, dilution, purification) et le manque de matériaux de référence ne permet pas de vérifier que toutes ces étapes sont correctement effectuées.

Le Chapitre 2 présente le développement et la caractérisation analytique d'échantillons de magnétite et de spinelle naturels et synthétiques dans le but de proposer des échantillons de référence (U et Th) pour la méthode de chimie humide et pour devenir des étalons externes adaptés à la mesure in-situ par le LA-ICP-MS de l'U et du Th dans la magnétite et dans le spinelle. De plus, des analyses multiples de ces matériaux, ayant des concentrations de gammes différentes en U et en Th ($0,02 \mu\text{g/g}$ à $100 \mu\text{g/g}$), permettront de comprendre comment varie la dispersion des âges (U-Th)/He en fonction de ces concentrations.

Chapitre 2 : Développements analytiques pour l'analyse des concentrations U-Th dans la magnétite et le spinelle

Résumé

Ce chapitre présente, premièrement, les synthèses de magnétite et de spinelle enrichies en U et en Th dans le but de créer des étalons adaptés pour l'analyse de ces deux éléments aux concentrations rencontrées dans les spinelles/magnétites naturels (chimie en solution ou LA-ICP-MS). Nous avons réalisé plusieurs synthèses colloïdales de nanomagnétite concentrées en U et en Th à 50 $\mu\text{g/g}$ (NMA) et à 0,1 $\mu\text{g/g}$ (NMB). Ces concentrations d'U et de Th sont homogènes à l'échelle du produit. Des expériences de désorption de l'U ont montré que seulement 5 % est sorbés à la surface des nanoparticules et que le reste est incorporé dans une phase propre d'uranium ou dans la structure de la magnétite. Une synthèse colloïdale de nanospinelle MgAl_2O_4 enrichie à 50 $\mu\text{g/g}$ d'U et de Th et une synthèse de nanospinelle MgCr_2O_4 pur ont également été réalisées. Deuxièmement, afin de comprendre comment la dispersion des résultats analytiques U-Th conditionne la reproductibilité des âges (U-Th)/He nous avons caractérisé divers échantillons de magnétite et de spinelle naturels et synthétiques

ayant des concentrations en U et en Th qui varient de 0,02 $\mu\text{g/g}$ à 116 $\mu\text{g/g}$. Ces échantillons ont été analysés plusieurs fois ($n > 10$) par la méthode de chimie en solution, décrite au chapitre précédent. Ces résultats montrent que la caractérisation par cette méthode d'une teneur en U et en Th $< 0,1 \mu\text{g/g}$ dans une magnétite obtenue a une dispersion de 20 % entraînant une erreur de l'âge (U-Th)/He de 22% (2% d'erreur pour la concentration en He). La dispersion des résultats de l'U et du Th concentrés à $> 0,4 \mu\text{g/g}$ dans une magnétite est de 9%, aboutissant à une erreur sur l'âge de 11%. Ces échantillons ont également été analysés au LA-ICP-MS avec des étalons externes de verre silicaté puis étalonnés avec l'échantillon synthétique de magnétite NMA. L'utilisation du NMA, comme étalon externe, augmente considérablement la justesse de la concentration car cela diminue les effets de matrice. La dispersion obtenue par la méthode in-situ LA-ICP-MS sur la mesure de l'U et du Th dans la magnétite est de 20% pour une concentration $> 0,4 \mu\text{g/g}$. Si ces éléments sont homogènes dans le minéral, l'utilisation de la méthode in-situ LA-ICP-MS avec l'étalonnage NMA, permet de dater la magnétite avec une erreur de 22%. Cependant, le résultat des concentrations d'U et de Th d'un spinelle alumineux naturelle au LA-ICP-MS avec un étalon NMA n'est pas plus juste qu'avec un étalon de verre silicaté. L'utilisation du LA-ICP-MS pour la datation des oxydes est très prometteuse avec un étalon et avec des paramètres laser (fluence, diamètre laser) adaptés. Cette méthode est plus simple et rapide à mettre en place, et de plus cela permettra de ne pas passer par les étapes de dissolution pour le spinelle qui est un minéral très réfractaire.

Introduction

L'U et le Th sont faiblement concentrés dans la magnétite et dans le spinelle ($< 0,5 \mu\text{g/g}$, Fig 0.11, Chapitre d'Introduction Générale). Le protocole est long et fastidieux (préparation de spike pour la méthode de dilution isotopique, dissolution, purification ou dilution, préparation des solutions d'étalon, cf. Chapitre 1). L'accumulation d'erreurs de manipulation (perte de matière) ainsi qu'un fractionnement des ions circulant dans le spectromètre de masse peut donner un âge final inexact. Une préparation de matériaux de référence suivant le même protocole que celui utilisé pour l'analyse des oxydes ainsi que l'analyse simultanée de ces solutions seraient une manière de vérifier que les concentrations obtenues sont précises.

La quantification de l'U et du Th réalisée par la méthode in-situ LA-ICP-MS nécessite un étalon externe afin d'étalonner l'intensité du signal élémentaire de l'échantillon avec celui des étalons externes. L'étalonnage par des échantillons ayant des matrices différentes n'est pas

adéquate car cela provoque une mauvaise quantification des éléments en trace dû aux effets de matrice. En effet, le comportement d'ablation des éléments traces dépend du matériau ablaté car la température à la surface et la quantité de vaporisation seront caractéristiques de la matrice. De plus, la deuxième cause des effets de matrice est une perturbation du trajet du faisceau d'ions qui est due à la concentration élevée de l'élément principal composant la matrice (Tan et Horlick, 1987). Les étalons certifiés tels que les verres de silicates habituellement utilisés (BHVO-2g, BIR-1g, BCR-2g ; Jochum et al., 2016 ; description dans les Annexes, section S.2) ne sont cependant pas appropriés car leur matrice silicatée est différente de celle des oxydes de Fe, Al ou Cr. En effet, pour s'affranchir des effets de matrice, habituellement, un étalon certifié et de même matrice doit être mesuré lors de la même session d'analyse afin de supprimer les effets de matrice pendant le traitement des données après l'acquisition des signaux.

Les résultats prometteurs de Schwartz et al. (2020) des concentrations en U et en Th dans la magnétite par l'utilisation du LA-ICP-MS (jusqu'à 0,002 $\mu\text{g/g}$; cf. Chapitre 1) ouvre la perspective d'utiliser cette méthode d'analyse in-situ pour les analyses U-Th de la magnétite et du spinelle. La mesure des concentrations U-Th dans ces oxydes par le LA-ICP-MS permettra, en plus de ne pas réaliser les étapes fastidieuses en salle blanche, de mesurer les zonations en U et en Th dans les cristaux ou, si ces éléments sont homogènes, de dater in-situ le minéral. Malgré l'utilisation importante du LA-ICP-MS pour la mesure des éléments en trace dans les oxydes il n'y a pas encore d'étalons adaptés et, l'utilisation de matériaux de références de verre de silicate entraîne des effets de matrice considérables (Wilson et al., 2002 ; Streenstra et al., 2019). Danyushevsky et al. (2011) ont développé un étalon de sulfure synthétique et ont comparé les concentrations d'éléments en trace dans une chalcopyrite obtenues en utilisant cet étalon de sulfure et un étalon de verre silicaté pour l'étalonnage. Les résultats avec l'utilisation du verre silicaté comme étalon externe sont moins justes que les résultats avec l'utilisation de l'étalon de sulfure synthétique. Leur travail illustre l'importance d'utiliser des étalons externes appropriés pour obtenir des résultats plus justes.

Sur ce même principe, des échantillons de magnétite et de spinelle naturels et synthétiques ayant des concentrations en U et en Th différentes (0,02 $\mu\text{g/g}$ à 116 $\mu\text{g/g}$) ont été analysés méthodiquement afin de pouvoir les utiliser comme matériaux de référence pour l'étalonnage des analyses de l'U et du Th dans ces oxydes en chimie humide pour la datation (U-Th)/He. Ces mêmes échantillons ont également été utilisés pour étalonner les mesures de l'U et du Th dans la magnétite et le spinelle au LA-ICP-MS.

Dans la première partie de ce chapitre, les protocoles de la synthèse colloïdale utilisés seront décrits.

Dans une deuxième partie, l'U et le Th des échantillons de magnétite et de spinelle naturels et synthétiques sont analysés par la méthode de chimie en solution et par le LA-ICP-MS afin de caractériser l'U et le Th dans ces échantillons (reproductibilité des analyses et précision des résultats). Les concentrations obtenues par les deux méthodes seront comparées. Cette étude est sous forme d'article : "U and Th content in magnetite and Al-spinel obtained by wet chemistry and laser ablation methods: implication for (U-Th)/He thermochronometer, Corre et al., 2022 ", publié le 22 Novembre 2022 dans la revue *Geochronology*.

Enfin, nous discuterons des paramètres d'ablation laser qui sont déterminant à la précision des résultats en comparant des résultats d'U et de Th de basse concentration (0,4 µg/g) d'un même échantillon mais avec une fluence de laser différente (6 J/cm² et 20 J/cm²) et un diamètre d'ablation différent (60 µm et 160 µm).

2.1. Synthèses de nanoparticules (magnétite et spinelle) enrichies avec une quantité contrôlée d'U et de Th

La synthèse de nanoparticules est une voie possible pour produire des étalons homogènes et adaptés à la matrice de l'échantillon à analyser. En outre, Garbe- Schönberg et Müller (2014) ont montré que la précision des concentrations des éléments traces obtenues au LA-ICP-MS est aussi élevée en ablatant une pastille pressée, composée de nanoparticules (<500 nm), que par l'ablation laser de verre car les nanoparticules permettent d'obtenir un matériel très homogène.

En partant de ce principe, nous avons synthétisé des poudres de nanomagnétite et de nanospinelle par voie colloïdale enrichies en U et en Th. Le spinelle que l'on observe dans le manteau terrestre est une solution solide (Mg, Fe²⁺)(Al, Cr, Fe³⁺)₂O₄. Nous avons donc choisi de synthétiser des spinelles des trois pôles pure de spinelle les plus abondants : Mg, Al et Cr, ayant une composition structurale MgAl₂O₄ et MgCr₂O₄.

2.1.1. Synthèse des nanomagnétites enrichies en U et en Th

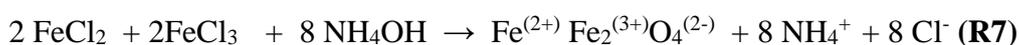
De nombreuses études se sont intéressées à la synthèse des nanomagnétites pour leurs propriétés magnétique et électrique uniques qui les rendent intéressantes dans de nombreux domaines : le traitement et le diagnostic du cancer (IRM), la dépollution des eaux (nano-

adsorbants et réducteurs des matières organiques et inorganiques) ainsi que dans les domaines de la télécommunication, de l'électronique et de l'aéronautique (Liao et Chen, 2002 ; Cornell and Schwertmann, 2003 ; Lu et al., 2007 ; Laurent et al., 2008 ; Zablotskaya et al., 2009 ; Gupta et Gupta, 2009 ; Giri et al., 2011).

La synthèse des nanomagnétites réalisée au laboratoire Isterre (Grenoble) est inspirée du protocole de Martínez-Mera et al. (2007), mais modifié pour introduire de l'U et du Th dans des concentrations contrôlées. Ce produit est caractérisé à la diffraction des rayons X (DRX) afin de s'assurer que ce soit bien de la magnétite. La localisation de ces éléments en très faible concentration dans le produit synthétiques (sorption de surface, phase d'U et Th, structure cristalline de la magnétite) est difficile à déterminer avec les méthodes de caractérisation classiques. La spectrométrie d'absorption X sous rayonnement synchrotron serait la méthode la plus adaptée (XANES- EXAFS). Une première approche a consisté à réaliser des tests de solubilisation de ces éléments dans la poudre synthétique en fonction du pH, puis d'analyser les concentrations U-Th de la solution.

2.1.1.1. Protocole de synthèse de nanomagnétite (2g)

La synthèse de 2 g de nanomagnétites (masse molaire : 231,533 g/mol) enrichies en U et en Th est réalisée en faisant réagir 69 mL d'une solution de FeCl₂ à 0,125 mol/L acidifiée, contenant l'U et le Th avec 138 mL d'une solution de FeCl₃ à 0,125 mol/L dans un mélange de 1320 mL d'eau désionisée (MilliQ, 18,2 MOhms) bouillie désoxygénée, et de 330 mL de NH₄OH 1M 20% (ROTH HN56.1) à 45°C. Le NH₄OH 1M 20% est utilisé comme agent hydrolysant. La réaction de la synthèse décrite est la suivante (R7) :



La solution de FeCl₂, 4H₂O à 0,125 M est préparée à partir de 2,485g de sel de FeCl₂ (ROTH 8651.1) de masse molaire 198,81 g/mol, diluée dans 100 mL d'eau ultra pure (UP) bouillie et désoxygénée. Pour maintenir le Fe²⁺ en solution sans qu'il s'oxyde, nous ajoutons 0,5 mL d'HCl. La solution de FeCl₃, 6H₂O à 0,125 M est préparée en diluant 6,757 g de sel de FeCl₃ (Acros 1250 300 10) de masse molaire 270,29 g/mol dans 200 mL d'eau bouillie dégazée (Fig. 2-1).

Le protocole de Martínez-Mera et al. (2007) est modifié par l'incorporation d'une solution d'U et de Th dans la solution de FeCl₂. La solution d'U et de Th est préparée à partir de deux solutions étalons ICP-MS concentrées à 1000 µg/g d'U et de Th diluées ensemble avec de l'eau ultra pure bouillie et désoxygénée afin d'obtenir les concentrations en U et en Th

voulues. Puis, cette solution est ajoutée à celle de FeCl_2 acidifiée pour que le volume total soit de 100 mL (Fig. 2.1).

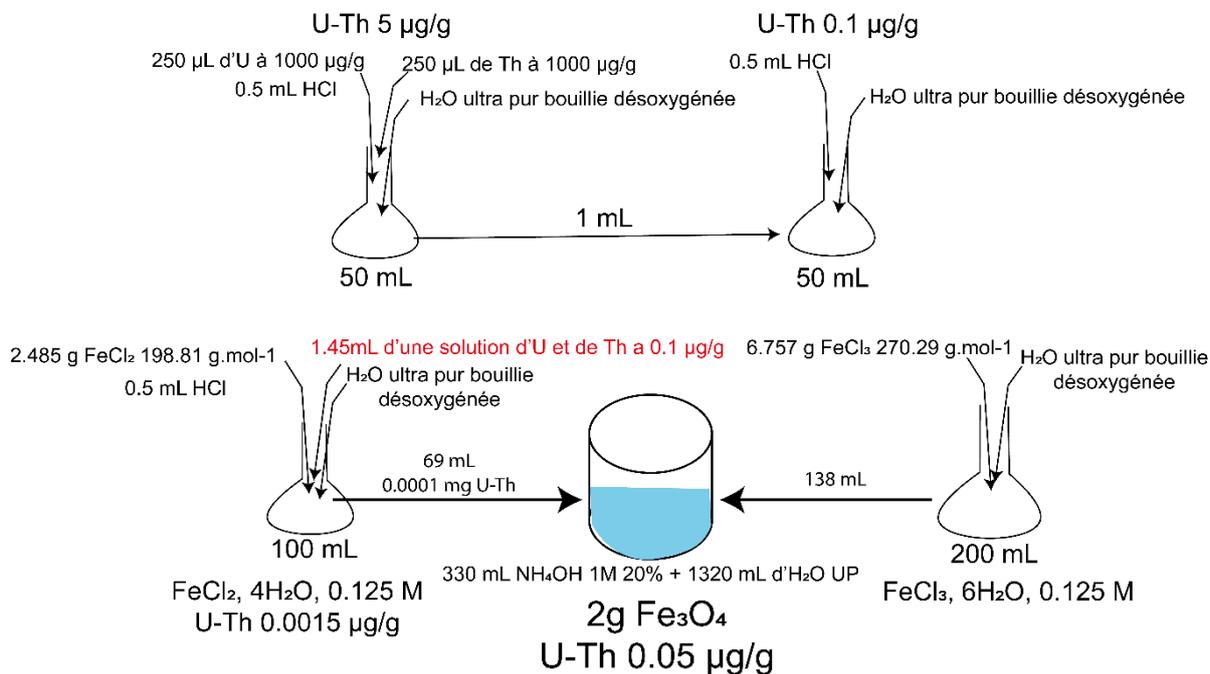


Figure 2.2. Schéma de la préparation des solutions de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour obtenir 2 g de nanomagnétites théoriquement concentrées en U et en Th à 0,05 µg/g.

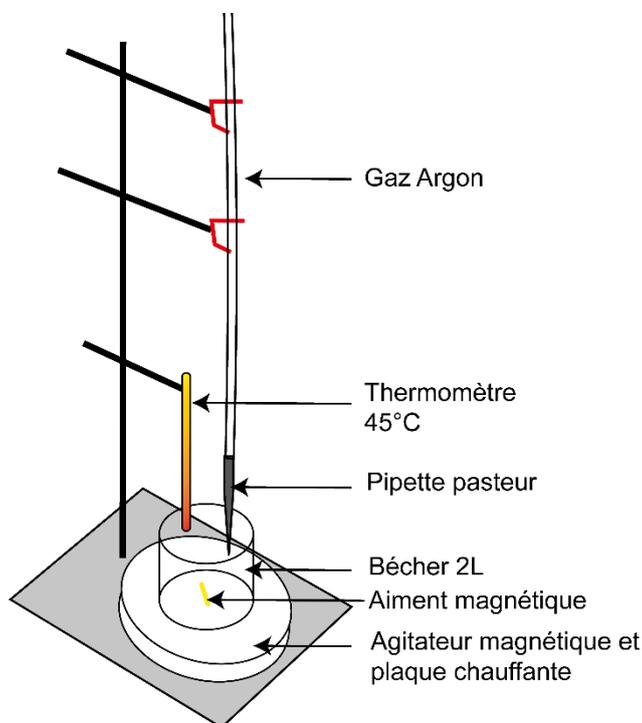


Figure 2.1. Schéma du mode opératoire pour la synthèse avant la précipitation des solutions de fer.

La magnétite est synthétisée par voie colloïdale dans un bécher sous agitation placé sur une plaque chauffante : 330 mL de NH_4OH 1N mélangés dans 1320 mL d'eau bouillie. Afin de garder la solution de synthèse désoxygénée, de l'argon est injecté en continu dans le bécher (Fig.2.2). Lorsque la température de la solution de synthèse atteint 45°C , l'agitation magnétique et la circulation du gaz sont arrêtées et les deux solutions de fer sont versées simultanément. Les nanoparticules de magnétite précipitent instantanément. Elles sont rincées trois à quatre fois en les plongeant dans de l'eau UP bouillie et dégazée. Pour finir, les nanoparticules sont mises dans des tubes hermétiques et sont congelées jusqu'à leur utilisation pour ne pas qu'elles s'oxydent. Les nanomagnétites sont ensuite lyophilisées pour être utilisées.

Nous avons réalisé 12 g de poudre à base de nanomagnétites à partir d'une solution de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ enrichie avec une solution d'U et de Th afin que le produit final ait une concentration d'U et de Th de $43 \mu\text{g/g}$. Cette synthèse sera nommée NMA (nano-magnétite A) dans la suite de ce travail. Nous avons également synthétisé 6 g de nanomagnétite concentrée en U et en Th, théoriquement, à $0,05 \mu\text{g/g}$ qui est appelé nanomagnétite-B (NMB, Fig.2.1). Les nanoparticules sont représentées en photographie optique dans un bécher et en photographie électronique dans la Figure 2.3.

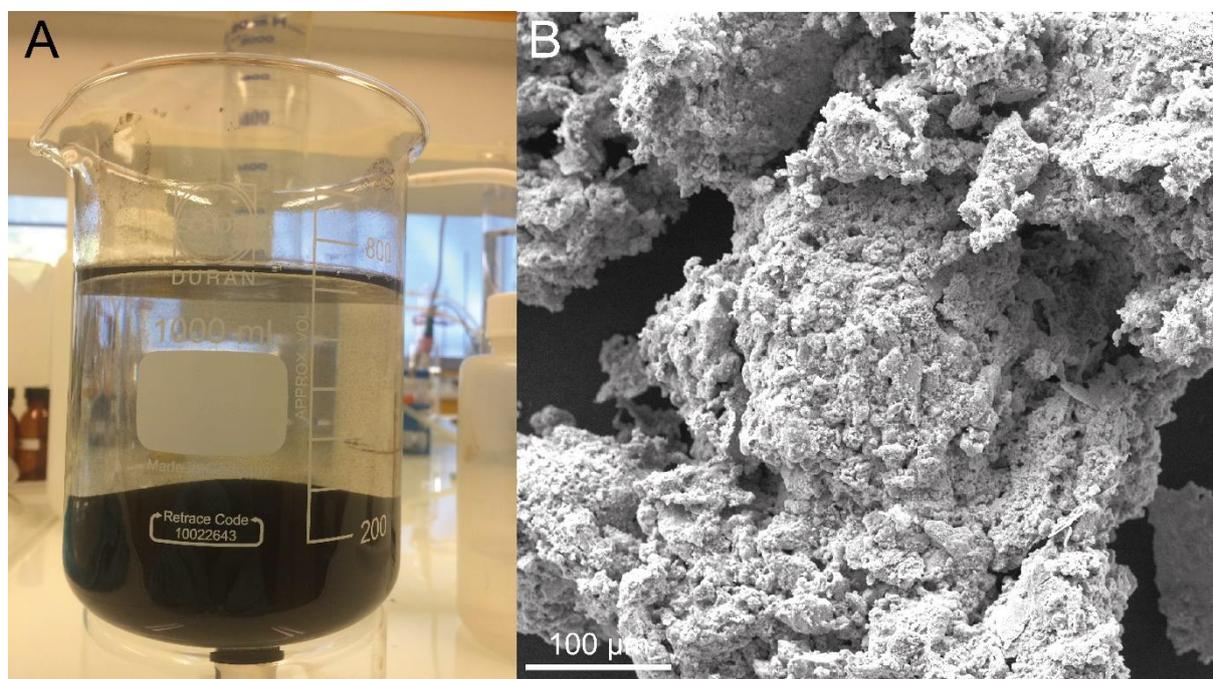


Figure 2.3. A : Batch de 2g de nanomagnétites synthétiques dans un bécher de 1L. B : Photographie BSE au microscope électronique à balayage de nanomagnétites synthétisées selon le protocole décrit.

2.1.1.2. Caractérisation du produit

D'après la diffraction des rayons X (DRX) (diffractomètre Bruker D8 Advance au laboratoire ISTERre, France), le produit de synthèse est un assemblage de magnétite (85%) et de goéthite (15%) (Fig. 2.4) et la taille des particules est estimée inférieure à 15 nm.

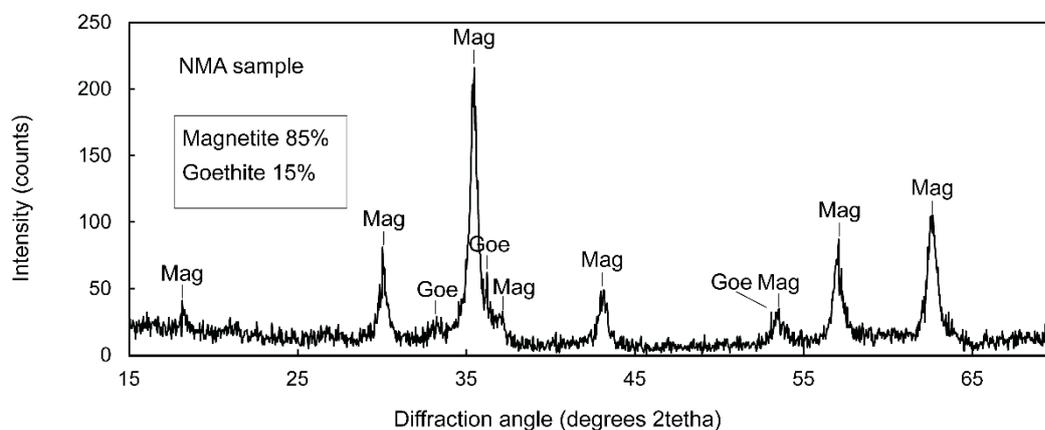


Figure 2.4. Diffractomètre sur poudre de nano-magnétites enrichie d'U et de Th à 43 $\mu\text{g/g}$ (NMA).

Le rendement de la synthèse de magnétite est considéré comme élevé puisque 1.98 g de magnétite est obtenu pour une masse visée de 2 g. De plus, nous avons fait réagir un complexant de fer : la phénanthroline ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, H_2O ; MERCK) à 0,15 mol/L avec la solution d'analyse afin de vérifier qu'il ne reste plus de fer en solution. S'il y a des complexes de fer, la solution devient rouge mais elle reste limpide. Il n'y a donc pas de résidu de fer dans la solution de précipitation. La matière manquante (0,02 g) est liée à l'incertitude de la masse des sels de chlorure de fer introduite au départ. Cela signifie que l'ensemble des solutions de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ajoutés réagit et précipite.

La solution de synthèse, ainsi que les solutions de rinçage ont été analysées au HR-ICP-MS du laboratoire de l'IPGP (Paris). Les signaux isotopiques du ^{238}U et du ^{232}Th sont dans le bruit de fond (< 50 picogrammes) ce qui signifie que l'U et le Th sont indétectables dans ces solutions et qu'ils semblent donc s'être associés à la fraction solide.

Afin de connaître précisément la concentration en U et en Th dans les deux types de synthèses (NMA et NMB), des aliquotes de poudre de NMA ($n=16$) et de NMB ($n=12$) sont dissous et l'U et le Th sont analysés au HR-ICP-MS Thermo® Element XR (IUEM, Brest) en dilution isotopique suivant la méthode détaillée dans le premier chapitre. La méthode de dilution isotopique est basée sur la mesure des rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ dont les quantités de ^{235}U et de ^{230}Th ajoutés sont connues (spike) (c.f. Chapitre 1). Les objets

naturels étant faiblement concentrés en ^{235}U et en ^{230}Th ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,0072$ et $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 0,0002$), les signaux du ^{235}U et du ^{230}Th mesurés au HR-ICP-MS, sont considérés comme provenant seulement du spike. Cependant, les solutions étalon d'U et de Th pour ICP-MS que nous utilisons pour enrichir les synthèses, n'ont pas des rapports $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ naturels et les intensités des signaux du ^{235}U et du ^{230}Th de ces nanoparticules ne proviennent donc pas seulement du spike mais également de ces solutions. De ce fait, la calibration des concentrations d' ^{238}U et du ^{232}Th est impossible selon l'équation 15 du Chapitre 1. L'utilisation de la méthode de dilution isotopique sur un matériel déjà enrichi des même isotopes du spike contraint à réaliser une étape supplémentaire lors des traitements des signaux U et Th obtenus. Ainsi, pour chacune des analyses de l'U et du Th des synthèses, le signal du ^{235}U et du ^{230}Th provenant seulement du spike a été déduit par l'équation 18 :

$$i^{235}\text{U}_{ss} = M_{ss} \times \frac{\frac{i^{235}\text{U}_{sb}/M_{sb} \times [\text{In}]_{sb}}{i^{115}\text{In}_{sb}}}{[\text{In}]_{ss} \times i^{115}\text{In}_{ss}} \quad (18)$$

Où $i^{235}\text{U}_{ss}$ et $i^{235}\text{U}_{sb}$ sont les signaux bruts (cps) de l'isotope, ^{235}U correspond à l'ajout du spike dans les solutions de l'échantillon (ss) et du blanc analytique spiké (sb), M_{ss} et M_{sb} est la masse de spike (g) ajoutée dans l'échantillon et dans le blanc analytique, $[\text{In}]_{ss}$ et $[\text{In}]_{sb}$ sont les concentrations d'In mesurées dans la solution d'échantillon et dans la solution de blanc analytique ($\mu\text{g/g}$), et $i^{115}\text{In}_{ss}$ et $i^{115}\text{In}_{sb}$ sont les signaux bruts ^{115}In (cps) de l'échantillon et du blanc analytique.

Les concentrations moyennes d'U et de Th dans le NMA sont respectivement de 45,6 $\mu\text{g/g}$ et 38,8 $\mu\text{g/g}$, et dans le NMB de 0,07 $\mu\text{g/g}$ et 0,11 $\mu\text{g/g}$ (Tableau 2.1). Il est intéressant de connaître la reproductibilité de nos analyses en prenant en compte la dispersion statistique des valeurs obtenues en analysant plusieurs fois la poudre de nanoparticules (l'écart type de toutes les mesures). Les quantités d'U et de Th semblent être homogènes dans les produits de synthèse car la dispersion des résultats U et Th sont respectivement pour le NMA de 7,4 % et de 5,4 % et pour le NMB, de 13,8 % et de 21,8 %. Nous constatons cependant, que les résultats de concentration du NMB, étant plus dispersés que pour ceux obtenus sur le NMA, sont moins précis. Comme ces deux échantillons ont été synthétisés, dissous et analysés de la même façon, cette différence de précision est seulement dû à la teneur d'U et de Th dans le NMB proche de

la limite de quantification du spectromètre de masse. Ces résultats sont prometteurs pour la réalisation d'étalon de référence de magnétite pour l'analyse de l'U et du Th suivant la méthode de dilution isotopique.

De plus, l'U et le Th de la solution de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pour la synthèse de NMA (43 $\mu\text{g/g}$) et pour celles du NMB (0,05 $\mu\text{g/g}$) sont à peu près les mêmes que celles qui ont été mesurées au HR-ICP-MS (IUEM, Brest, France), c'est-à-dire 45,6 $\mu\text{g/g}$ d'U et 38,8 $\mu\text{g/g}$ de Th dans le NMA et 0,07 $\mu\text{g/g}$ d'U et 0,11 $\mu\text{g/g}$ de Th dans le NMB. Ainsi, en suivant ce protocole de synthèse colloïdale, il est possible de fabriquer de la poudre de nanomagnétite en choisissant la concentration en U et en Th que l'on désire introduire.

Tableau 2.1. Concentrations d'U et de Th des solutions des échantillons NMA et NMB mesurés au HR-ICP-MS.

Echantillons	Masse (g)	U ($\mu\text{g/g}$)	$\pm 2\sigma$	Th ($\mu\text{g/g}$)	$\pm 2\sigma$
Nanomagnétite A					
NMA 1	0,0029	50,52	0,02	42,26	0,01
NMA 2	0,0092	49,48	0,04	39,84	0,01
NMA 3	0,0067	51,98	0,03	40,39	0,01
NMA 4	0,0085	47;32	0,02	37,26	0,01
NMA 5	0,0050	41;87	0,02	33,49	0,01
NMA 6	0,0103	45,67	0,03	38,29	0,01
NMA 7	0,0065	48,01	0,01	39,19	0,01
NMA 8	0,0099	46,95	0,04	37,90	0,01
NMA 9	0,0117	47,48	0,01	37,84	0,01
NMA 10	0,0058	42,85	0,03	37,84	0,01
NMA 11	0,0067	41,06	0,04	36,38	0,01
NMA 12	0,0027	43,53	0,01	39,81	0,01
NMA 13	0,0044	45,95	0,01	40,25	0,01
NMA 14	0,0017	42,71	0,01	40,60	0,01
NMA 15	0,0042	43,13	0,01	40,89	0,01
NMA 16	0,0019	41,34	0,01	39,25	0,01
		Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	Écart type (%)	Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	Écart type (%)
NMA		45,6	7,4	38,8	5,4
Nanomagnétite B					
NMB_1	0,0079	0,07	0,01	0,13	0,01
NMB 2	0,0025	0,06	0,01	0,09	0,01
NMB 3	0,0011	0,07	0,01	0,13	0,01
NMB 4	0,0026	0,07	0,01	0,11	0,02
NMB 5	0,0030	0,07	0,01	0,11	0,01
NMB 6	0,0037	0,07	0,01	0,11	0,01
NMB 7	0,0022	0,07	0,01	0,10	0,01
NMB 8	0,0069	0,06	0,01	0,05	0,02
NMB 9	0,0070	0,06	0,01	0,08	0,01
NMB 10	0,0042	0,08	0,01	0,13	0,01
NMB 11	0,0043	0,08	0,01	0,12	0,01
NMB 12	0,0018	0,09	0,01	0,13	0,01
		Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	Écart type (%)	Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	Écart type (%)
NMB		0,07	13,8	0,11	21,8

2.1.1.3. Localisation de l'U associé aux nanoparticules

Les concentrations de l'U et du Th obtenues par la chimie humide étant reproductibles (Tableau 2.1), la répartition de ces éléments est donc homogène à l'échelle de la poudre. Il est intéressant de comprendre comment l'U et le Th sont liés aux nanoparticules afin de savoir si la composition élémentaire de la synthèse est stable dans le temps et si elle restera homogène.

En outre, deux expériences ont été réalisées au laboratoire de Isterre : 1) une expérience de désorption suivie d'une complexation pour quantifier la quantité d'U et de Th sorbés à la surface par UV-Visible, et 2) une expérience de dissolution par paliers de pH pour calculer la quantité d'U-Th sorbée à la surface ou incorporée dans la structure de la nano-magnétite.

2.1.1.3.1. Expérience de désorption et complexation de l'U et du Th, mesure à l'UV-Visible

Deux aliquotes de 180 mg de NMA ont été prélevées pour cette expérience. Selon le protocole de Stopa et Yamaura (2010), 2 mL de Na₂CO₃ 1,1 g/L sont ajoutés à la première aliquote pour désorber l'U à la surface des nanoparticules et 2 mL d'EDTA sont ajoutés à la deuxième aliquote de NMA pour décomplexer le Th en surface (Hunter et al., 1988). Ces échantillons sont agités pendant 40 min puis sont ensuite centrifugés à 13,4 rpm pendant 15 minutes afin de séparer les solutions contenant l'U et le Th désorbé et les nanomagnétites.

Ensuite, l'U et le Th en solution sont complexés par la méthode Arsenazo III (e.g. Yamaura et al., 2002) et les concentrations d'U ou de Th sont déterminées en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis (Lamda 35 Perkin Elmer) avec une limite de détection mesurée de 0,1 µg/L.

Les mesures en UV-VIS n'ont pas permis de détecter de complexes U-Arsenazo et Th-Arsenazo. Selon cette dernière, l'U et le Th ne sont pas sorbés à la surface des nanomagnétites.

2.1.1.3.2. Dissolution des nano magnétite et mise en solution de l'U et du fer par pallié de pH

Le comportement en solution de l'U à température ambiante a été modélisé en fonction du pH avec le logiciel PhreeqC Version 3® (Parkhurst et Appelo, 2013). Les données thermodynamiques de la complexation de surface de l'uranium sur la magnétite sont tirées de Missana et. (2003). Une surface de 100 m²/g de magnétite est considérée sur la base de données BET acquises sur des poudres de nanomagnétite obtenues suivant le même protocole. Les

modélisations montrent que lorsque le pH diminue pour atteindre des valeurs entre 5,5 et 4, l'U majoritairement sorbé sur la surface de magnétite est mit en solution (désorption). A partir du pH 4 jusqu'à un pH < 1, les nanomagnétites commencent à se dissoudre pouvant libérer l'U contenu dans la structure cristalline.

En se basant sur cette théorie, la poudre de magnétite synthétique a été exposée à des pH décroissants et l'U en solution a été analysé afin de déduire la complexation de l'U sur la base de la modélisation présentée ci-dessus. 2 grammes de nanomagnétites enrichies à ~ 45 µg/g de U sont synthétisés en suivant le protocole qui a été décrit précédemment. Après l'étape de rinçage à l'eau MilliQ exempte d'oxygène, la magnétite dopée à l'U est immédiatement mise en suspension dans un réacteur contenant 300 ml de solution de NaCl 0,001 mol/L, préalablement désoxygénée pendant 30 min avec toujours une injection de N_{2(gaz)} en continu pour maintenir la solution désoxygénée. La suspension de départ a un pH de 11, et par ajout de 0,1 et 1,5 mol/L de HCl, cette suspension est soumise à des paliers de pH décroissants (8,5, 5,5, 4, 3, 2,3, 1,2 et 1). A chaque palier, le pH est maintenu constant pendant trois heures par addition automatique de HCl à l'aide d'un instrument Titrino Metrohm 716 DMS utilisant le logiciel Tiamo. Puis, à chaque fois la suspension est prélevée, centrifugée et le surnageant est filtré à 0,20 µm. Les concentrations en Fe et en U des différentes solutions prélevées sont déterminées par ICP-MS à l'Institut de Physique du Globe (Paris, France), (Fig. 2.5).

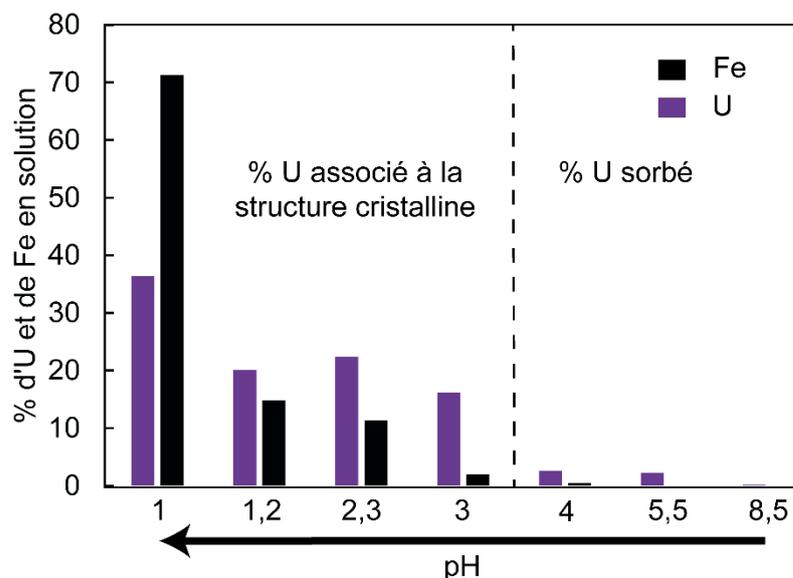


Figure 2.5. Evolution des teneurs en Fe et U d'une solution de pH décroissant réagissant avec la poudre de nanomagnétite enrichie seulement en U suivant le même protocole que NMA (43 µg/g).

Dans la gamme de pH où la désorption est attendue (Fig. 2.5), la solution ne contient que 5 % de l'uranium. Le fer reste dans la fraction solide. A partir du pH 3 jusqu'au pH 1,2, 59

% de l'U et 28 % du Fe des nanoparticules sont dans les solutions. Il reste alors encore 72% de fer solide et 36 % d'U associé dans le bécher. Comme le pourcentage d'U et de Fe mis en solution n'est pas le même, cela laisse entendre qu'une partie des 59 % d'U en solution n'a pas été libéré lors de la dissolution de la magnétite (c.a.d. de l'U incorporé à la structure cristalline de la magnétite) mais est sous forme d'une phase propre d'uranium associée aux nanoparticules. Enfin, à pH 1, 36% de U et 72% de Fe sont en solution. 36% de l'U sont ainsi incorporés dans les nanoparticules ou dans une phase propre d'uranium.

Ainsi, d'après cette expérience, il y a 5% de U sorbé à la surface des nanomagnétites qui pourraient se désorber dans un environnement à pH 5. Mais la majorité de l'U (95%) se déstabilise qu'à partir d'un pH 3, ce qui en fait un matériel peu périssable en termes de concentration d'U.

2.1.2. Synthèse de nanospinelles enrichies en U et en Th

Le spinelle $MgAl_2O_4$ est largement synthétisé dans le milieu industriel car ce minéral a des propriétés intéressantes : une dureté élevée de 16 GPa, une densité de 3,58 g.cm³, un point de fusion élevé à 2135 °C et une résistance avérée aux attaques chimiques et aux chocs thermiques (Baitley et al., 1967). Les produits synthétiques à base de spinelle alumineux sont utilisés comme matériau isolant pour le cœur des réacteurs de fusion, comme capteur d'humidité électronique, ou bien en remplacement des spinelles de chrome des fours rotatifs (Ganesh et al., 2004). Mais encore, le spinelle synthétique est utilisé en revêtement de barrière thermique dans les composants des turbines à gaz ou comme catalyseur de l'oxydation de SO_2 en SO_3 pour le traitement du pétrole et la production de produits chimiques (Sainz et al., 1995 ; Nakagawa et al., 1995).

Les synthèses des spinelles ont été réalisées au laboratoire d'Isterre, Grenoble par Marine Lanson. Les nanoparticules de spinelle $MgAl_2O_4$ ont été synthétisées suivant le protocole de Yuan et al. (2004) modifié pour enrichir les nanospinelles en U et en Th. Les nanoparticules de spinelle $MgCr_2O_4$ concentrées en U et en Th ont été synthétisées avec le même protocole mais en remplaçant l'aluminium par le chrome. Le protocole utilisé pour les deux synthèses se décompose en trois étapes : 1) les réactants sont introduits dans un gel organique ; 2) le produit obtenu est séché et 3), la matière organique est calcinée au four ($T > 1000$ °C) permettant la cristallisation des nanospinelles.

2.1.2.1. Protocole de synthèse du $MgAl_2O_4$ et du $MgCr_2O_4$

La synthèse de 3,15 g de nanospinelle d'une formule structurale $MgAl_2O_4$ (126,3 g/mol) enrichie à 50 $\mu\text{g/g}$ d'U et de Th ainsi qu'à 4,4 g de $MgCr_2O_4$ (176,3 g/mol) est réalisée en faisant réagir 0,025 mol de $Mg(NO_3)_2$ avec 0,05 mol de $Al(NO_3)_3$ (ou de $Cr(NO_3)_3$) dans un gel à 90 °C formé à partir de 1,5g de gomme de xanthane (XG) dilué dans 125 mL d' H_2O ultra-pure (UP) et 1g de gomme de caroube (LBG) dilué dans 50 mL d' H_2O UP dans un bécher de 500 mL sur un plateau magnétique chauffant (Fig. 2.6A). L'enrichissement en U et en Th est réalisé en ajoutant 178 μL de solution d'U à 1000 $\mu\text{g/g}$ et 178 μL de Th à 1000 $\mu\text{g/g}$ dans le mélange $Mg(NO_3)_2$ et $Al(NO_3)_3$ (Fig. 2.6B). Les réactants sont homogénéisés dans le gel par agitation magnétique, puis ce gel est séché dans une étuve sous vide à 50 °C durant 1 semaine afin de déshydrater les polysaccharides (Fig. 2.6C). Enfin, le gel est placé dans un four à céramique pendant une heure à 1000 °C pour la synthèse de $MgAl_2O_4$ et à 1100 °C pour la synthèse de $MgCr_2O_4$ afin que les produits organiques se calcinent et qu'il ne reste que les oxydes (Fig. 2.6D).

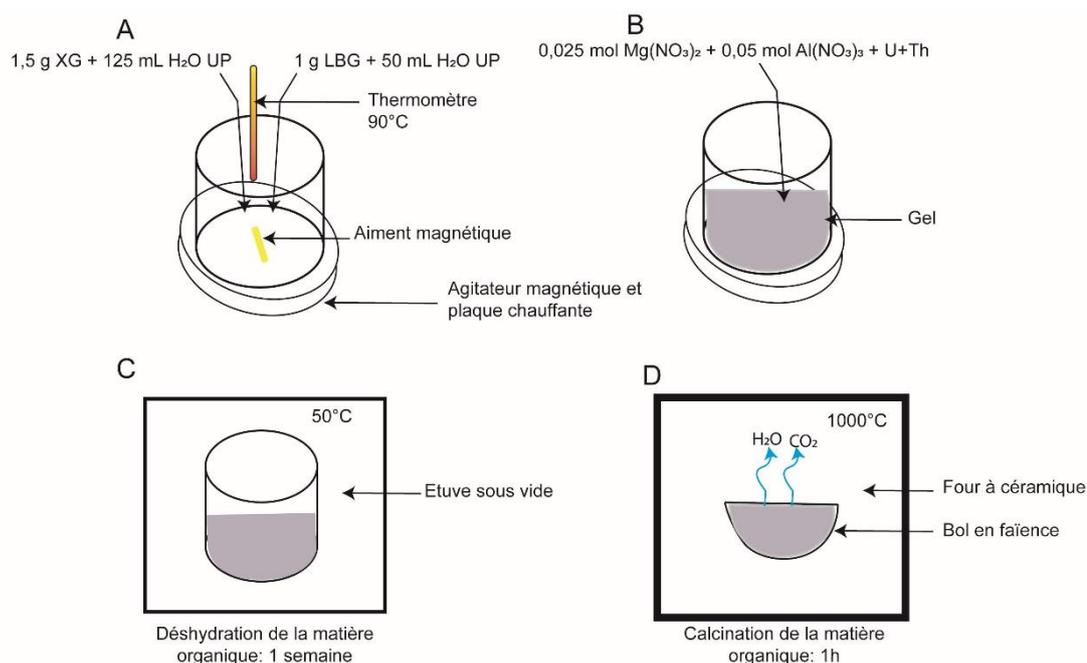
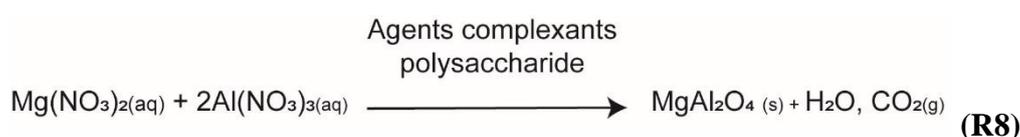


Figure 2.6. Etapes du protocole de synthèse de spinelle $MgAl_2O_3$ enrichie en U et en Th : A : formation d'un gel organique ; B : ajout des éléments chimiques dans la bonne stoechiométrie et homogénéisation dans le gel ; C : séchage dans une étuve sous vide pendant 1 semaine et D : calcination de la matière organique dans un four à céramique.

La réaction de la synthèse décrite est la suivante (R8) :



Ce protocole utilise deux produits organiques, la gomme de xanthane (XG) et la gomme de caroube (LBG), dont l'association de ces deux chaînes organiques forme une structure maillée. L'aluminium (ou le chrome) et le magnésium incorporés vont s'associer à ce maillage en remplaçant les ions H^+ des liaisons hydroxyde. Le maillage organique a une certaine forme et lorsque ce gel va être calciné à une température supérieure à 1000 °C, les liaisons chimiques Al-Mg (ou Cr-Mg), qui sont les seules à ne pas calciner, formeront une structure cristallographique spinelle visible à la diffraction des rayons X (Fig. 2.7). Une calcination à plus basse température (700 °C) a été également testée mais la poudre résultante n'a pas une structure de spinelle (Fig. 2.7A). La température à laquelle la matière organique calcine est donc cruciale. La matière organique s'échappe sous forme de gaz (H_2O et CO_2).

Après la calcination d'un batch de spinelle alumineux, une fraction de la poudre est blanche et l'autre jaune alors que la synthèse de nanospinelles chromifère, en suivant le même protocole, à une seule et même couleur de particule.

Les résultats DRX (Fig. 2.7) montrent que ces nanoparticules (les nanoparticules de deux couleurs différentes du même batch alumineux et celui du batch chromifère) ont bien la structure du spinelle et que la synthèse du spinelle chromifère est réalisable en suivant le protocole de synthèse de Al-spinelle par Yuan et al. (2004).

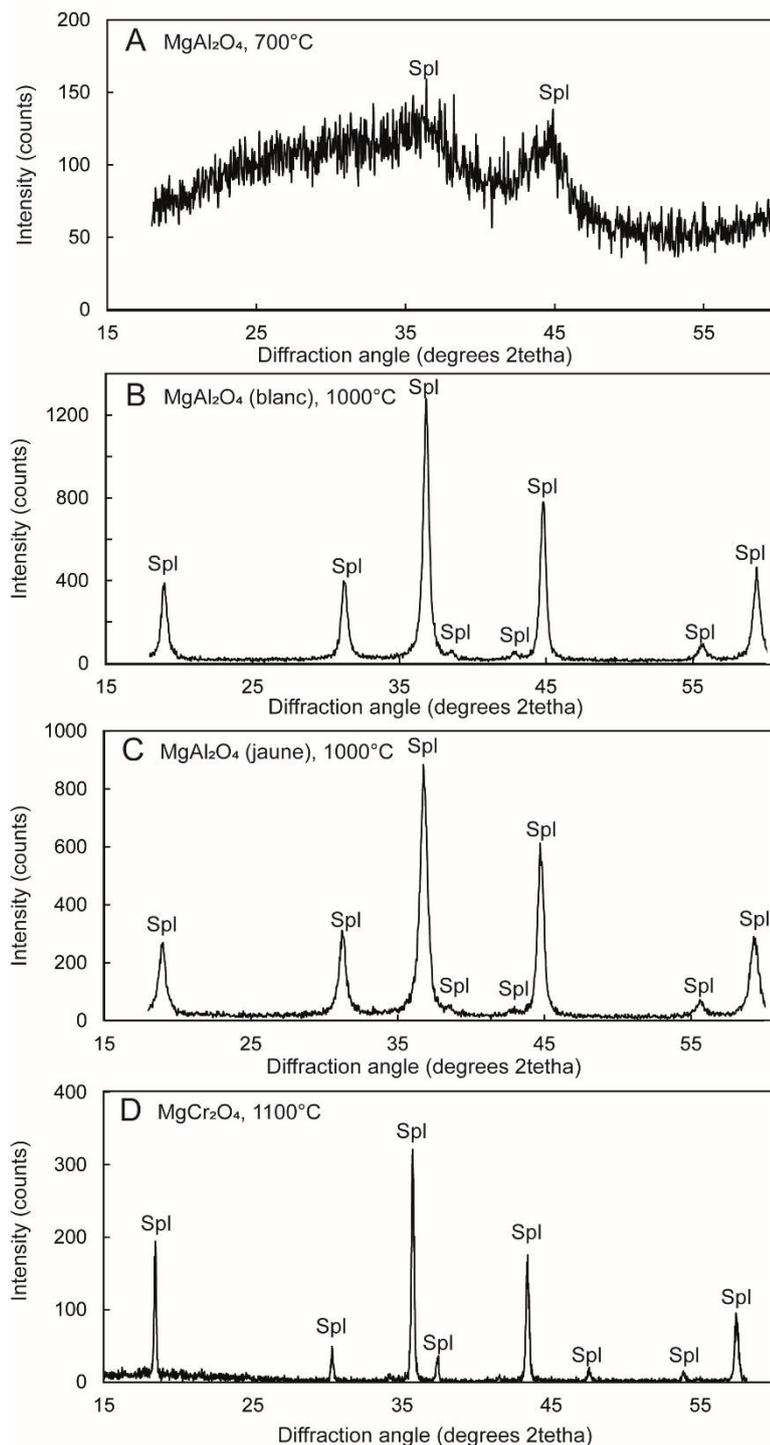


Figure 2.7. Diffractogrammes de rayons X des synthèses de spinelle. A : Nanoparticules résultant d'une calcination à 700 °C, ils n'ont pas une structure de spinelle. B et C : Résultats DRX des nanoparticules d'un batch de spinelle alumineux calciné à 1000 °C. Les particules blanches (B) ou jaunes (C) ont une structure cristalline de spinelle. D : Résultats de la synthèse de spinelle chromifère dont le batch a été calciné à 1100 °C, les nanoparticules MgCr cristallisent une structure de spinelle.

2.1.2.2. Approche des concentrations U-Th des nanospinelles $MgAl_2O_4$

Deux pastilles de nanospinelle alumineux (NanoSpinelleAlumineux=NSA) enrichies à 43 $\mu\text{g/g}$ d'U et de Th (appelé NSA-1 : fraction blanche et NSA-2 : fraction jaune) ont été préparées afin de réaliser des analyses préliminaires des concentrations U et Th au LA-ICP-MS du laboratoire GeoRessource (Nancy, France). Le système d'ablation laser utilisé est le ESI excimer et l'ICP-MS est l'Agilent 7900, 193 nm. La fluence est de 6 J/cm^2 avec un diamètre du faisceau laser de 60 μm . L'élément interne est l' ^{27}Al et l'étalon externe est le NIST 160 (Pearce et al., 1997, Kane, 1998 ; informations dans les Annexes, section S.2). La pastille a été obtenue à partir de ~ 90 mg de nanoparticules diluées avec 5 % avec un liant organique : le Starch ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n SIGMA 33615-250G dans un moule de 5 mm avec une pression de 2 T pendant 8 min. Les nanoparticules étant diluées à 5 % avec du Starch, les concentrations obtenues par LA-ICP-MS sont corrigées de cette dilution afin d'obtenir les concentrations des deux poudres pures.

Les deux pastilles sont homogènes spatialement en U et en Th car la dispersion statistique est de 7,8 % à 12,2 %. Le NSA-1 et le NSA-2 ont une concentration d'U respectivement de $53,5 \pm 5,2 \mu\text{g/g}$ et de $47,3 \pm 3,7 \mu\text{g/g}$, et de Th respectivement de $46,2 \pm 3,8$ et de $43 \pm 5,2 \mu\text{g/g}$ (Tableau 2.2, Fig. 2.8). Les deux pastilles semblent donc avoir une même concentration moyenne et la couleur des poudres (jaune et blanche) n'est pas liée à un comportement différent d'implantation U-Th. Ce protocole de synthèse est très prometteur, car au vu de ces résultats, l'U et le Th ajoutés au départ dans la solution de synthèse semblent s'être entièrement homogénéisés avec les nanoparticules. Ce produit doit être, cependant, caractérisé de la même façon que la poudre de nanomagnétite, afin de déterminer la complexation de l'U et du Th dans les produits spinelle. De plus, des analyses de dilution isotopique doivent être réalisées pour connaître précisément la concentration de ces deux fractions de NSA afin de pouvoir les utiliser comme étalon. En effet, ces concentrations ont été étalonnées par le NIST 610 qui est un verre silicaté (Kane, 1995, Pearce et al., 1997) et par une concentration d'Al (élément interne) estimée et non mesurée ce qui fait que les résultats sont surement inexacts. De plus, l'incorporation d'une plus faible quantité d'U et de Th devra être testée afin de produire des étalons de spinelle de concentration en U et Th proches des concentrations dans les spinelles naturels ($< 0,5 \mu\text{g/g}$). Enfin, une synthèse de NSC (nanospinelle chromifère) enrichie en U et en Th devra être réalisée et caractérisée de la même façon que le NMA, NMB.

Tableau 2.2. Concentrations en U et Th dans les nanospinelles obtenues par la méthode LA-ICP-MS.

	U ($\mu\text{g/g}$)	$\pm 2\sigma$	Th ($\mu\text{g/g}$)	$\pm 2\sigma$
Nom du spot ablation				
NSA-1 1	54,3	1,2	47,2	0,6
NSA-1 2	53,2	1,2	48,1	0,7
NSA-1 3	51,2	0,8	46,9	0,5
NSA-1 4	55,2	0,9	51,6	0,7
NSA-1 5	51,6	1,2	41,4	0,6
NSA-1 6	51,0	1,0	43,6	0,5
NSA-1 7	55,0	1,0	46,4	0,5
NSA-1 8	47,4	0,7	43,1	0,4
NSA-1 9	66,4	1,0	52,0	0,7
NSA-1 10	49,3	1,0	41,6	0,5
	Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	Écart type (%)	Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	Écart type (%)
NSA-1 (blanc)	53,5	9,7	46,2	8,2
Nom du spot ablation				
NSA-2 1	46,0	0,7	42,1	0,4
NSA-2 2	49,0	1,0	41,8	0,6
NSA-2 3	51,2	0,9	41,4	0,5
NSA-2 4	46,7	0,9	39,2	0,4
NSA-2 5	47,7	1,0	41,9	0,4
NSA-2 6	46,7	0,7	42,8	0,5
NSA-2 7	54,8	1,0	57,6	1,5
NSA-2 8	45,1	0,6	41,6	0,5
NSA-2 9	42,7	0,6	41,2	0,4
NSA-2 10	43,0	0,5	40,5	0,6
	Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	Écart type (%)	Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	Écart type (%)
NSA-2 (jaune)	47,3	7,8	43,0	12,2

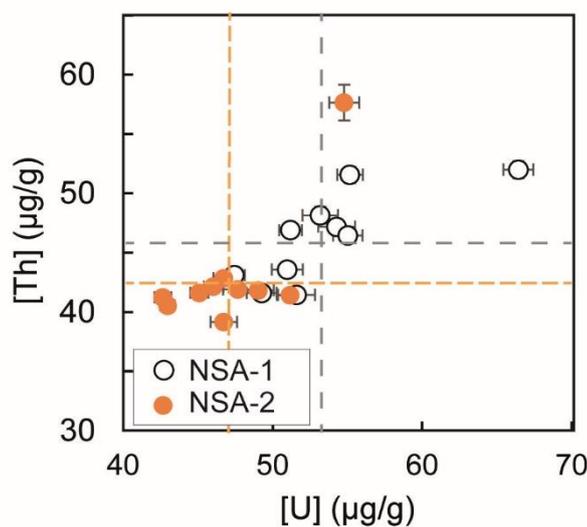


Figure 2.8. Concentrations de l'U et du Th dans la pastille de NSA-1 et de NSA-2 par LA-ICP-MS.

2.1.3. Conclusion de la synthèse des nanoparticules

La synthèse de nanomagnétite enrichie en U et en Th est très concluante car 1) tous les éléments introduits en solution sont transférés dans la phase qui précipite (Fe, U et Th); 2) seul un environnement avec un $\text{pH} < 4$ peut déstabiliser ces produits, ce qui en fait des étalons stables et non périssables ; 3) les tailles des particules (< 15 nm) permettent, d'après Schönberg and Müller (2014), d'en faire des étalons LA-ICP-MS aussi précis qu'un étalon de verre ; 4) l'U et le Th peuvent être incorporés suivant une large gamme de concentrations ($0,07 \mu\text{g/g}$ à $45 \mu\text{g/g}$), et sont comparables à celle de la magnétite naturelle ($< 0,5 \mu\text{g/g}$) ; et 3) L'U et le Th sont distribués de manière homogène dans la poudre ce qui est indispensable pour l'utiliser comme étalon à l'analyse de l'U et du Th de solutions de magnétite et en in-situ au LA-ICP-MS afin de corriger les effets de matrice.

Des nanospinelles (MgAl_2O_4 et MgCr_2O_4) sont synthétisés par le protocole de synthèse colloïdale de Yuan et al. (2004). Nous obtenons des spinelles avec les deux bonnes stœchiométries chimiques et des diffractogrammes peu bruités, ce qui veut dire que les particules sont bien cristallisées (Fig. 2.7). De plus, de l'U et du Th ont été ajoutés ($43 \mu\text{g/g}$ et $0,05 \mu\text{g/g}$) sous forme soluble, ils sont entièrement intégrés à la fraction qui précipite, ce qui est encourageant pour fabriquer des batchs avec des gammes de concentrations différentes. Une perspective de ce travail est de déterminer où se trouvent l'U et le Th dans les produits synthétiques obtenus. De plus, la synthèse de nanospinelles chromifères enrichis en U et en Th sera bientôt réalisée. Le grand enjeu est de pouvoir développer des étalons homogènes et bien caractérisés de spinelle pour la mesure de l'U et du Th par LA-ICP-MS, car le spinelle étant très réfractaire (et encore plus le Cr-spinelle), sa dissolution est longue et fastidieuse et nous espérons, dans le futur, pouvoir dater, le spinelle par la méthode d'ablation laser.

La partie suivante présente les résultats de concentrations d'U et de Th de cinq échantillons de magnétite et de spinelle naturels (IF-G, RB et Al_Spl) et synthétiques (NMA, NMB) par la méthode de chimie humide et par la méthode LA-ICP-MS. Ces échantillons ont des concentrations en U et en Th différentes ($0,02$ à $116 \mu\text{g/g}$) afin de comparer les dispersions des analyses suivant la méthode utilisée (en solution ou en in-situ par extraction laser) et suivant les concentrations dans les grains de magnétite et de spinelle. Cela permettra d'envisager la proportion d'erreurs sur l'âge finale propagée à partir des erreurs analytiques obtenues par ces deux méthodes. Mais également de montrer qu'en utilisant les nanoparticules synthétiques comme étalon externe pour l'analyse LA-ICP-MS, les résultats des concentrations U-Th dans la magnétite naturelle sont plus justes qu'avec une calibration par un étalon de verre de silicate.

2.2. Calibration d'échantillons de magnétite et de spinelle naturels et synthétiques concentrés en U et en Th pour la chimie humide et pour l'utilisation du LA-ICP-MS : implication pour la méthode (U-Th)/He sur la magnétite et le spinelle

Cette sous partie est sous la forme d'un article qui a été publié le 22 Novembre 2022 par la revue *Geochronology* : <https://doi.org/10.5194/gchron-4-665-2022>

2.2.1. Résumé de l'article n°1

Les résultats d'âges géochro-thermochronologiques (U-Th)/He d'une même population de magnétite ou de spinelle sont souvent dispersés. L'implantation d'He venue d'inclusions ou de minéraux voisins est responsable en partie de ces dispersions (Schwartz et al., 2020 ; Hofmann et al., 2022) mais elles sont aussi dues à la difficulté de mesurer analytiquement les faibles concentrations d'U et de Th dans ces oxydes. Cependant, nous ne connaissons pas comment la teneur en éléments pères dans un grain fait varier cette dispersion sur les âges. Dans ce but, cette étude rend compte de la dispersion des données d'U et de Th dans des échantillons de magnétite et de spinelle naturels et synthétiques avec des gammes de concentrations variées (0,02 à 116 µg/g) par analyses en solution (HR-ICP-MS) ou en in-situ (LA-ICP-MS). De plus, le manque d'étalon de magnétite et de spinelle pour l'analyse d'U et de Th ne permet pas d'avoir des résultats de confiance. Le deuxième objectif de cette étude est de proposer que ces échantillons, mais surtout les synthèses de magnétite, sont d'excellents candidats pour devenir des étalons pour l'analyse de l'U et du Th dans la magnétite par ces deux méthodes analytiques. Cet article démontre que les âges (U-Th)/He sur les oxydes ont une dispersion de 22 % si la concentration de ces grains est inférieure à 0,1 µg/g et une dispersion d'âge inférieure à 11 % si ces concentrations sont supérieures à 0,4 µg/g. Deuxièmement, cette étude confirme que les mesures U-Th par la méthode LA-ICP-MS avec des étalons de même matrice que la magnétite permet d'obtenir des résultats plus juste (*reference deviation* (RD) : 2%) qu'avec un étalonnage avec des verres de silicates (RD : 30%). L'utilisation du NMA comme étalon permettra d'obtenir des âges MgHe avec une dispersion de 20% par la méthode LA-ICP-MS. Cependant, nous montrons également que pour l'analyse de spinelle naturel, l'étalonnage par le NMA n'est pas adapté et procure autant d'imprécisions qu'avec un étalon de verre silicaté, et nous

proposons qu'il soit nécessaire de développer des étalons de spinelle pour la mesure des concentrations U-Th par LA-ICP-MS dans le spinelle.

2.2.2. Article n°1



U and Th content in magnetite and Al spinel obtained by wet chemistry and laser ablation methods: implication for (U–Th)/He thermochronometer

Marianna Corre¹, Arnaud Agranier², Martine Lanson¹, Cécile Gautheron^{3,1}, Fabrice Brunet¹, and Stéphane Schwartz¹

¹ISTerre, Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, Univ. Gustave Eiffel, 38000 Grenoble, France

²UBO, IUEM, Place Nicolas Copernic, 29820 Plouzané, France

³Université Paris-Saclay, CNRS, GEOPS, 91405, Orsay, France

Correspondence: Marianna Corre (marianna.corre@univ-grenoble-alpes.fr)

Received: 21 June 2022 – Discussion started: 10 August 2022

Revised: 26 October 2022 – Accepted: 8 November 2022 – Published: 22 November 2022

Abstract. Magnetite and spinel thermochronological (U–Th)/He dates often display significantly dispersed values. In the present study, we investigated the contribution of analytical (and standardization) errors to this dispersion. U and Th content of magnetite (natural and synthetic) and natural Al spinel samples with U and Th concentrations between 0.02 and 116 $\mu\text{g g}^{-1}$ were analyzed using both wet chemistry and in situ laser ablation sampling methods. New magnetite reference samples (NMA and NMB) were synthesized, consisting of U- and Th-doped nano-magnetite powders, whose U and Th concentrations were determined using a wet chemistry method (U and Th of NMA and NMB are $\sim 40 \mu\text{g g}^{-1}$ and $\sim 0.1 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively). We show that, for both U and Th analyses, the reproducibility obtained with the wet chemistry protocol depends on the U and Th concentration. It is below 11 % for U–Th values higher than 0.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ and reaches 22 % for U–Th content lower than 0.1 $\mu\text{g g}^{-1}$. This result implies that (U–Th)/He thermochronological ages cannot be

more reproducible than 24 % for magnetite containing less than 0.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ of U and Th, thus explaining part of the natural ages variability. U and Th data obtained by laser ablation ICP-MS on natural magnetite and Al spinel samples were calibrated using both silicate glass standards and synthetic magnetite samples. The U and Th contents determined using NMA are consistent with those obtained by means of the wet chemistry method, but they are overestimated by 30 % when using the glass standard samples only. These results highlight the impact of the matrix effect on the determination

of the U–Th content in magnetite. We thus recommend the use of a well-characterized magnetite reference for the calibration of the U–Th signals obtained by laser ablation. The scatter in the (U–Th)/He magnetite ages can be expected to be 20 % if the U and Th contents are determined by laser ablation. This level of precision is actually not significantly different from that obtained using the wet chemistry method, which paves the way for the use of laser ablation for determining (U–Th)/He ages. In the absence of a spinel reference for U and Th calibration using LA-ICP-MS, silicate glass references, along with NMA, were used. U and Th contents were found to be 30 % lower than the values obtained using wet chemistry. This discrepancy underlines the importance of using a standard with a composition close to that of the mineral of interest. Although magnetite and Al spinel have related crystal structures, the magnetite standard is not appropriate for U and Th analysis in Al spinel using LA-ICP-MS.

1 Introduction

In the last 15 years, the development of thermochronological (U–Th)/He methods applied to both magnetite (MgHe) and spinel (SpHe) has opened up new avenues for dating the exhumation of mafic and ultramafic rocks (e.g., Blackburn et al., 2007; Cooperdock and Stockli, 2016, 2018; Schwartz et al., 2020) and for the chronology of aqueous fluid–ultramafic rock interactions that produce magnetite through “serpen-

tinization" reactions (e.g., Cooperdock et al., 2020; Cooperdock and Ault, 2020). Ultramafic rocks are widely exposed in orogenic and ophiolitic contexts on continents as well as at slow-spreading centers, i.e., a couple of thousands of meters under the ocean. Accurate thermochronological data on ultramafic systems are thus essential to quantify the timing of the exhumation of mantle rocks in various geodynamic settings, like transform faulting in oceanic core complexes or upon the emplacement of ophiolitic units.

Both magnetite, Fe_3O_4 , and spinel *ss*, $(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_4$, are iron-bearing oxides which crystallize in the spinel structure and often incorporate trace amounts of U, Th, and Sm (at the ng g^{-1} levels) during their crystallization. Helium is barely soluble in minerals (Gautheron and Zeitler, 2020), and only radioactive He produced during alpha decay of radiogenic isotopes contained in the mineral structure or from neighboring minerals can accumulate in the crystal structure (e.g., Gautheron et al., 2022). The (U–Th)/He date acquisition requires the measurement of both radiogenic ^4He on one hand and radioactive ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th , and ^{147}Sm concentrations on the other. MgHe and SpHe dates obtained for a variety of geological cases display quite dispersed values, typically in the 5 % to 70 % range. Such variability could be explained by heterogeneous crystallization timing, a variable He diffusion coefficient in those minerals, or alpha implantation from neighboring U–Th-rich minerals, or it could be associated with the very low U, Th, and Sm content in those minerals (e.g., Cooperdock and Stockli, 2016, 2018; Schwartz et al., 2020; Gautheron et al., 2022), which is, by implication, difficult to measure precisely. In addition, well-established magnetite and spinel samples as well as a collection of systematic analyses of U and Th precision and error for samples having different U and Th concentrations are lacking for the generalization of this emerging dating method. Precision in Sm content determination will not be discussed here, because data were not acquired in this study, even if Sm is routinely analyzed.

In this contribution, in order to evaluate the magnitude of analytical dispersion, we analyzed the concentrations of U and Th in samples of various origins, e.g., natural and U–Th-doped, homemade synthetic magnetite as well as natural Al spinel, which display a wide range of U and Th concentrations. Firstly, a wet chemistry analysis of U and Th with isotopic dilution using an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) has been performed. The latter is similar to the one proposed by Blackburn et al. (2007) and by Cooperdock and Stockli (2016). In parallel, we explored in situ quantification of U and Th concentrations in magnetite and Al spinel by means of laser ablation (LA) sampling coupled with the inductively coupled plasma mass spectrometer (LA-ICP-MS). The latter method, however, requires the use of appropriate solid standards, with matrix effects similar to those affecting the samples of interest (e.g., Steenstra et al., 2019; Koch et al., 2002). So far, the matrix effect in the case of spinel (Cr spinel) has only been investigated for elements

with a much higher concentration ($> 10 \mu\text{g g}^{-1}$; Locmelis et al., 2011, and Colas et al., 2014) than the typical U and Th concentration encountered in spinel ($< 0, 5 \mu\text{g g}^{-1}$). The LA-ICP-MS results obtained here were calibrated using silicate glass standards as well as a homemade synthetic U–Th magnetite. The reproducibility, accuracy, and applicability of both methods, along with their impact on the determination of (U–Th)/He dates, are discussed.

1 Methods

1.1 Sample description and characterization

1.1.1 Natural sample

Three natural samples were selected for this study (Fig. 1, Table 1): a magnetite-bearing standard (IF-G), magnetite single crystals (RB) from an alpine ophiolite, and a purchased aluminous spinel crystal. Each sample was ground in order to get homogeneous powders, and XRD data were collected using a Bruker D8 Advance diffractometer at ISTERre (France). The IF-G sample is a mixture of magnetite, quartz, and actinolite (Govindaraju, 1995), sampled from a large iron ore deposit along the Isua supracrustal belt, West Greenland, that is used as a standard for major elements (Govindaraju, 1995). IF-G mineralogy is confirmed here by the XRD data (Fig. S1 in the Supplement). U and Th concentrations in this sample, as reported by eight independent studies, range from 0.01 to 0.03 and 0.03 to $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively (Govindaraju, 1995; Dulski, 2001; Bolhar et al., 2004; Kamber et al., 2004; Guilmette et al., 2009; Parks, 2014; Bolhar et al., 2015; Viehmann et al., 2016; Table 1). The second sample (RB) is made of millimeter-sized euhedral magnetite crystals sampled in the Rocher Blanc ophiolite (western Alps, France; Tricart and Schwartz, 2006). Inclusion-free single crystals of RB magnetite were already studied for MgHe thermochronology by Schwartz et al. (2020). Two grams of RB magnetite were ground for the present study. The U and Th contents of the RB euhedral magnetite are in the range of $0.006\text{--}0.029 \mu\text{g g}^{-1}$ (Table 1). Finally, two grams of powder were obtained by grinding a 5 cm-large crystal of aluminous spinel (Al-Spl) of unknown origin, purchased in a jewelry store and selected because of its size and purity (Table 1). Al-Spl was analyzed by means of the SAMx EDS SDD (silicon drift detector) under a Vega3 Tescan scanning electron microscope (SEM) at the ISTERre (France), yielding a $(\text{Mg}_{0.65}\text{Fe}_{0.35})\text{Al}_2\text{O}_4$ composition.

1.1.2 U-Th-doped synthetic magnetite samples

Two batches of U–Th-doped nano-magnetite powder (named NMA and NMB) were synthesized by co-precipitation from FeCl_2 and FeCl_3 solutions (Martínez-Mera et al., 2007). Equal amounts of U and Th – $40 \mu\text{g g}^{-1}$ for NMA and $\sim 0.05 \mu\text{g g}^{-1}$ for NMB – were added to the acidified FeCl_2 starting solution. All solutions were prepared using boiled,

Table 1. Sample description.

Sample	Isua magnetite–quartz (IF-G)	Rocher Blanc magnetite (RB)	Aluminous spinel (Al-Spl)	Nano-magnetite powder A (NMA)	Nano-magnetite powder B (NMB)
Origin	Isua belt (Greenland)	Rocher Blanc ophiolitic massif (French Alps)	Unknown	Synthetic	Synthetic
Physical characteristics	Powder of 50 μm (53 vol. % of quartz, 37 vol. % of magnetite, and 10 vol. % of actinolite).	Euhedral and pseudo-euhedral single crystals (400 to 600 μm across), containing inclusions of titanite, chlorite ilmenite, and rutile	Single crystal (5 μm)	15 nm powder (85 vol. % magnetite and 15 vol. % of goethite)	15 nm powder (85 vol. % magnetite and 15 vol. % of goethite)
Chemical characteristics	U ($\mu\text{g g}^{-1}$): 0.013 to 0.03 Th ($\mu\text{g g}^{-1}$): 0.03 to 0.1 $\mu\text{g g}^{-1}$	U ($\mu\text{g g}^{-1}$): 0.008 to 0.029 Th ($\mu\text{g g}^{-1}$): 0.006 to 0.020; Schwartz et al. (2020)	U Th, Sm ($\mu\text{g g}^{-1}$): unknown	U expected concentration: 40 $\mu\text{g g}^{-1}$ Th expected concentration: 40 $\mu\text{g g}^{-1}$	U expected concentration: 0.05 $\mu\text{g g}^{-1}$ Th expected concentration: 0.05 $\mu\text{g g}^{-1}$
Preparation for LA-ICP-MS analysis	Due to the mineral heterogeneity, even after grinding, IF-G was not analyzed by LA-ICP-MS	Grinding with a planetary mill in a 150 mL agate bowl with 10 agate beads of 10 mm diameter, 2 grams of magnetite, and 100 mL ethanol for 2 \times 10 min at 500 rpm 40 mg of powder is pressed at \sim 1000 MPa (20 000 N) to have pellet with a diameter of 5 mm. Pellets are embedded in epoxy		40 mg of powder is pressed at \sim 1000 MPa (20 000 N) to have pellet with a diameter of 5 mm. Pellets are embedded in epoxy	

deionized water (MilliQ, 18.2 MOhms), deoxygenated by bubbling with N_2 gas for 30 min. Instantaneous precipitation of magnetite was achieved at 45 °C by simultaneous addition of the 0.125 mol L^{-1} of FeCl_2 and FeCl_3 solutions to an ammonia solution at 0.2 mol L^{-1} . The solid was then separated from the supernatant using a permanent magnet, and it was rinsed four times with oxygen-free MilliQ water to avoid oxidation. X-ray powder diffraction data obtained on the NMA sample indicated the production of 85 % of magnetite and 15 % of goethite and allowed for the estimation of the grain size of 15 nm from the diffraction peaks' width (see Fig. S4). The two mineral phases could not be separated. Complementary experiments were performed to determine the U and Th host phase(s) in the nano-magnetite product, which are presented in Appendix A.

1.1 Sample preparation for U and Th analysis

To compare the U and Th concentrations obtained with wet chemistry and laser ablation sampling methods, two grams of natural samples (RB and Al-Spl) were homogenized. The studied materials were ground separately in a planetary mill at 500 rpm for 10 min to obtain a grain size of \sim 2 microns.

Each sample was characterized by XRD (Figs. S1 to S4 in the Supplement). The RB powder contains calcite, titanite, chlorite (Fig. S2), whereas the Al-Spl sample is composed of pure aluminous spinel. Samples NMA and NMB, which already consisted of nanoparticles, did not necessitate grinding. The U and Th contents of these four samples were retrieved using wet chemistry and laser ablation and analyzed with ICP-MS. Pellets (5 mm diameter) obtained from 40 mg of powder under a pressure of \sim 1000 MPa (20 000 N) were embedded in epoxy resin. The IF-G sample could not be pelletized due to the heterogeneous size of the minerals forming the mixture after grinding. This size heterogeneity can also lead to a nugget effect on LA-ICP-MS analysis.

1.2 Wet chemistry

1.2.1 Sample digestion

Every step of the sample preparation is conducted in a Class 10 000 clean laboratory at Institut Universitaire Européen de la Mer (IUEM, France), using deionized water obtained on a Millipore® Milli-Q system, set at resistivity of 18.2 M Ω , and sub-boiled acids. Sample digestions and purification are performed for magnetite and spinel in 2 mL Savilex® Teflon

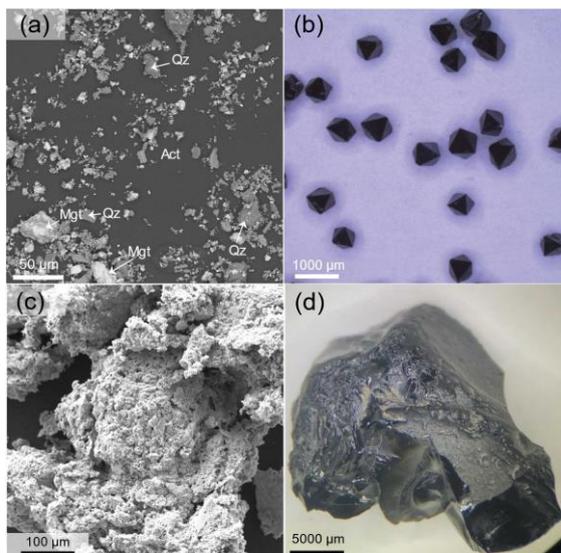


Figure 1. Images of the studied samples before the grinding. (a) BSE image of IF-G; (b) photograph of magnetite crystals from Rocher Blanc (Alps, France); (c) BSE image of nano-magnetite particles (NMA sample); and (d) photograph of the fragment of Al-Spl macrocrystal used for this study.

microbombs. Vials are pre-washed using a sequence of purified nitric acid (HNO_3) and fluoridric acid (HF)–nitric acid (HNO_3)–perchloric acid (HClO_4) mixtures at 120°C .

About 0.005 to 0.1 g of IF-G, RB, Al-Spl, and synthetic nano-magnetite NMA and NMB powder samples are dissolved with $\sim 10\ \mu\text{L}$ of a 4.49 and $3.67\ \text{ng g}^{-1}$ in-house ^{235}U - and ^{230}Th -mixed spike (Gautheron et al., 2021) in 2 mL Savilex[®] microbombs. For both magnetite and aluminous spinel, we use a mixture of 1.5 mL aqua regia (one volume of 10.5 N HCl + three volumes of 18 N HNO_3) + 0.5 mL of 29 N HF two drops of concentrated HClO_4 . Even though aqua regia is, by itself, sufficient to ensure the total dissolution of magnetite (Blackburn et al., 2007), HF was added in order to get rid of possible silicate inclusions. The purpose of HClO_4 (evaporation temperature above 180°C) is to inhibit the trapping of rare earth elements in fluoride crystals during evaporation (e.g., Li and Lee, 2006; Inglis et al., 2018; Ilyinichna et al., 2020). For magnetite, the acid digestion at 130°C takes only a couple of hours, while for aluminous spinel, which is a more refractory mineral, the acid digestion at 130°C takes at least 48 h. Furthermore, in order to increase the pressure inside the vial, Ultem[®] sockets are added around the lids, as proposed by Inglis et al. (2018), for zircon digestion.

After complete dissolution, the remaining solutions are evaporated following two steps: (1) 130°C until HCl, HNO_3 , and HF are evaporated; and (2) 180°C to evaporate HClO_4 .

At the end, we obtained a solid residue, and we added 0.5 mL of 1 N HNO_3 before closing the microbombs and placing them on a hot plate at 100°C .

1.1.1 U and Th purification

U and Th contained in the IF-G sample were purified (mostly by removing Al and Fe) using 1.5 mL of Eichrom[®] UTEVA B resin ion exchange resin columns, as in Douville et al. (2010). Resins are washed using 10 mL of deionized water and conditioned with 1 mL of 3 N HNO_3 . U and Th are eluted with 6 mL of 3 N HNO_3 and recovered with 4 mL of 3 N HCl (Th) and 4 mL of 1 N HCl (U).

1.1.2 U and Th dilution

After digestion, 15 IF-G, 17 RB, 14 Al-Spl, 14 NMA, and 12 NMB solutions were diluted to reach suitable concentrations of Fe ($< 1500\ \mu\text{g g}^{-1}$) for HR-ICP-MS analysis. As U and Th contents in magnetite and spinel natural samples are low ($< 500\ \text{ng g}^{-1}$; Cooperdock et al., 2016; Cooperdock and Stockli, 2018, and Schwartz et al., 2020), the quantitative determination of U–Th abundances can hardly be performed on solutions with dilution factors higher than 3000, as routinely proposed for silicate rocks and minerals, (e.g., Li and Lee, 2006). However, magnetite is made of $> 75\ \text{wt}\%$ Fe, and aluminous spinel contain $25\ \text{wt}\%$ Fe and up to $50\ \text{wt}\%$ Al. The direct analysis of undiluted magnetite and spinel solutions, loaded with these two elements by ICP-MS, is known to induce strong non-spectroscopic (or “matrix”) effects on both introduction and ionization (Koch et al., 2002; Steenstra et al., 2019).

1.2 Analytical conditions

1.2.1 Analysis of U and Th by wet chemistry

The U and Th analyses for purified or diluted solutions were performed using an ICP-MS Thermo[®] Element XR at IUEM, associated to either a PFA nebulizer connected to a standard quartz cyclonic chamber or a nitrogen-supplied desolvating nebulizer (ESI[®] apex Q Elemental Scientific) introduction system (Potin et al., 2020; Costa et al., 2020), depending on the required level of sensitivity. Isotope dilution analyses are made possible by the ^{235}U - and ^{230}Th -mixed spike additions operated before the sample digestion. In addition to the U–Th elements, the Mn content (^{54}Mn isotope) was additionally measured. Acidic conditions in the analysis solution (addition of HF) prevented Th loss. Four procedural blanks were run, and the blank levels for these measurements were 13 picograms of U and 47 picograms of Th. Between two analyses, a 4 min wash sequence was performed using a mixture of HNO_3 + HF, avoiding inter-sample contamination.

Table 2. LA-ICP-MS analytical parameters

Laser ablation system ICP-MS	Compex Pro102 Coherent Laser Ablation System 193 nm
Forward power voltage	1200 V
Pulse duration	Nanoseconds
Laser frequency	10 Hz
Pulse energy	20 J cm ⁻²
Vector gas	⁴⁰ Ar
Beam size	160 μm
Analysis	10 s gas blank; 60 s of signal
Internal standard	⁵⁵ Mn (data from wet chemistry)
External standards	BHVO-2g, BIR-1g and BCR-2g ^a
In-house reference material	NMA ^b

^a See description in main text; ^b Nano-magnetite A.

2.4.2 In situ laser ablation sampling and U and Th analysis

In situ LA-ICP-MS analyses were performed on pellets using a Coherent Compex Pro102 laser ablation system coupled to an ICP-MS Thermo® Element XR at IUEM (e.g., Van Kooten et al., 2019; Kubik et al., 2021) operated at a low resolution. The laser has a directional power maintained at 1200 V; it emits at a wavelength of 193 nm (Ar-F type) and has a pulse duration in the nanosecond range. The energy output was set at 20 J cm⁻², with a laser frequency of 10 Hz. The spot diameters at 160 μm were adapted on the U and Th contents of the targeted pellets (RB, NMA, Al_Spl). Gas blanks were systematically checked by running 10 cycles of measurements before igniting the laser. The whole surface of pellets was covered by 10 LA-ICP-MS analyses, each one of them consisting of 30 measurements. In addition, the Mn content (⁵⁵Mn isotope) was measured with the wet chemistry method by ICP-MS, to be used as an internal standard for the ablated mass. The calibration was originally operated using silicate international glass standards, BHVO-2g (OIB basalt), BIR1g (tholeiitic basalt), and BCR2g (basalt; Gao et al., 2002) and complemented with the NMA nano-magnetite sample. LA-ICP-MS analytical parameters are summarized in Table 2.

3 Results

3.1 Wet chemistry U and Th concentration results

The purification protocol was used only on the IF-G sample, and U and Th concentrations results (0.2 ± 0.01 and $0.1 \pm 0.08 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively) are reported in Table 3 and Fig. 2. While the measured U content present values that are similar to previously published estimates, Th concentrations display more scattered results, distinct from those of previous studies (Govindaraju, 1995; Dulski, 2001; Bolhar et al., 2004, 2015; Kamber et al., 2004; Guilmette et al., 2009; Parks, 2014; Viehmann et al., 2016).

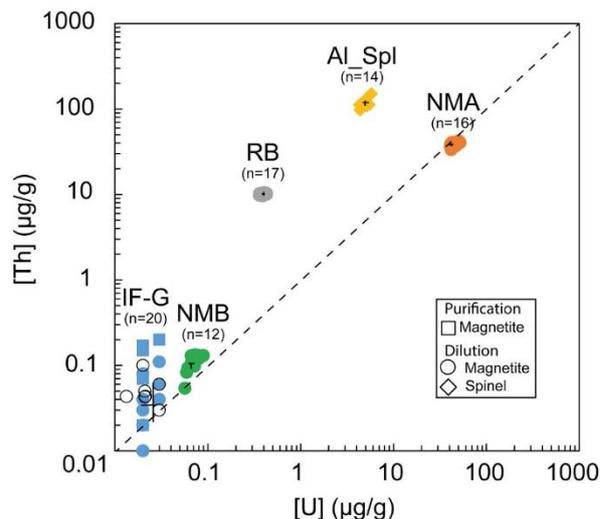


Figure 2. U and Th content obtained by wet chemistry and associated mean value and standard deviation (black cross); black empty circles represent IF-G results from the literature (Govindaraju, 1995; Dulski, 2001; Bolhar et al., 2004, 2015; Kamber et al., 2004; Guilmette et al., 2009; Parks et al., 2014; Viehmann et al., 2016).

The range of the U and Th concentrations obtained by the wet chemistry method on diluted solutions are reported in Fig. 2 and Table 4. U and Th concentrations range from 0.02 ± 0.01 to $45.62 \pm 3.40 \mu\text{g g}^{-1}$ and from 0.04 ± 0.03 to $116.01 \pm 12.60 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively. One can notice that the U and Th contents measured in this study for the RB sample differ by a factor of ≈ 100 from the one obtained by Schwartz et al. (2020) in Table 4. This might be explained by the presence of calcite (4%) and titanite (2%) in our RB powder (Fig. S2), which can contain significant U and Th. Calcite and titanite might have been present initially as inclusions in the selected RB magnetite grains. Indeed, Schwartz et al. (2020) selected inclusion-free magnetite grains after X-ray tomography inspection of each grain. The RB powder has been further used as a reference in this study for their homogeneous U and Th contents.

Figure 3a represents the dispersion on Th concentrations (expressed as a percentage of these values) as a function of that on U concentrations for each sample. Dispersion magnitude depends on the concentration. The dispersion is larger for Th than for U, whatever the sample. The two samples showing the lower U and Th concentrations – i.e., IF-G and NMB – are those that have the most scattered values: 20.2% and 13.8% for U, respectively, and 56.8% and 21.8% for Th, respectively (Fig. 3a–c). The U and Th content obtained for the IF-G sample is similar to the one obtained in former studies: U concentration ranges from 0.01 to $0.03 \mu\text{g g}^{-1}$, and Th concentration ranges from 0.03 to $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ (Govindaraju,

Table 3. U and Th concentration results obtained by purification.

Samples	Weight (g)	U ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$\pm 2\sigma$	Th ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$\pm 2\sigma$
IF-G 16	0.0377	0.027	0.001	0.200	0.011
IF-G 17	0.0450	0.024	0.001	0.166	0.017
IF-G 18	0.1016	0.018	0.001	0.147	0.006
IF-G 19	0.0290	0.015	0.001	0.022	0.012
IF-G 20	0.0381	0.025	0.005	0.075	0.014
		Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %
IF-G		0.02	24.0	0.14	55.6

1995; Dulski, 2001; Bolhar et al., 2004, 2015; Kamber et al., 2004; Guilmette et al., 2009; Parks et al., 2014; Viehmann et al., 2016; Fig. 2). The dispersion by 20 % and 57 % for U and Th, respectively, in IF-G is comparable with dispersion obtained in the literature data. For the RB, Al-Spl, and NMA samples, the dispersion of U content is similar and ranges between 7 % and 8 %, while the dispersion of the Th content is higher for NMA and Al-Spl than for RB, even if the latter has a lower concentration (i.e., NMA: 5 %; Al-Spl: 11 %; and RB: 3 %).

3.2 In situ U and Th concentrations measured in natural magnetite and spinel using two different calibrations

The calibration of the LA-ICP-MS data used for the data reduction of RB and of Al-Spl samples was performed using silicate glass standards (BCR-2g, BHVO-2g, BIR-1g) together with the NMA in-house reference sample, whose U and Th concentrations were verified by the wet chemistry method.

To calculate the U and Th concentration from the LA-ICP-MS signal, we used the U/Mn and Th/Mn ratios given for silicate glass standards and the mean value obtained using wet chemistry for the NMA sample and the LA-ICP-MS signal $i(^{238}\text{U})/i(^{55}\text{Mn})$ and $i(^{232}\text{Th})/i(^{55}\text{Mn})$ for the silicate glasses and NMA samples. Thus, for the NMA sample, we assumed that the mean U and Th concentrations obtained by the wet chemistry method were accurate enough to be used. The U/Mn and $i(^{238}\text{U})/i(^{55}\text{Mn})$ data or the Th/Mn and $i(^{232}\text{Th})/i(^{55}\text{Mn})$ data for each silicate glass sample are well aligned, as shown on Fig. 4 (dotted red line). The results for the NMA sample are slightly shifted from the silicate glass calibration lines, and a second calibration was performed using all results (silicate glass and NMA) that are reported in Fig. 4 (blue line).

Using this calibration, we calculated the U and Th concentrations for the RB sample using silicate glass standards ($U = 0.5 \pm 0.1$ and $Th = 14.7 \pm 2.4 \mu\text{g g}^{-1}$) and using silicate glasses and NMA samples ($U = 0.4 \pm 0.1$ and $Th = 10.4 \pm 1.7 \mu\text{g g}^{-1}$; Table 5). Similarly, U and Th concentrations in Al-Spl were determined by LA-ICP-MS using sil-

icate glass standards, yielding U and Th concentrations of, respectively, 4.1 ± 0.5 and $888 \pm 8.6 \mu\text{g g}^{-1}$ (Table 5). When NMA is added, derived concentrations are 4.0 ± 0.5 for U and $792 \pm 7.7 \mu\text{g g}^{-1}$ for Th (Table 5). Dispersion, whatever the calibration line, remains below 16 %, which is comparable with trace element concentration dispersion obtained by Dare et al. (2014) with LA-ICP-MS on magnetite with silicate glass standards ($RSD < 15\%$ for concentration ranging between 10 and $100 \mu\text{g g}^{-1}$).

4 Discussion

4.1 Dispersion of wet chemistry U–Th concentration values

The U and Th concentrations measured for the four magnetite (IF-G, RB, NMA, and NMB) and the aluminous spinel (Al-Spl) samples using wet chemistry show scattered values with different levels of dispersion (Figs. 2 and 3). The dispersion of U and Th concentrations could be linked to various parameters. Among them, we identified (i) the influence of the aliquot sample mass, (ii) an over-dilution of the sample during preparation, leading to U–Th concentrations close to the quantification limit, or (iii) heterogeneity of the U and Th distribution within the sample. Firstly, the possible impact of the aliquot mass on U and Th dispersion has been investigated by comparing the dispersion as a function of the sample mass, as reported in Fig. 5. Although a slight dependency of U and Th concentrations on aliquot mass can be observed for some of the samples, statistically, there is no obvious correlation between U–Th concentrations and aliquot mass.

The impact of sample dilution and, thus, the effect of Fe concentration on the ICP-MS plasma were examined. U and Th contents are plotted against the Fe concentration in the analyzed solution on Fig. 6. From one sample to another, the Fe content in the solution varies from 62 to $1240 \mu\text{g g}^{-1}$, corresponding to a dilution factor between 400 and 5000. The effect of dilution (iron content) on the U and Th analysis precision, if any, cannot account for the dispersion of U and Th concentration. The dilution was sufficient to prevent matrix effect. Moreover, under the analytical conditions indicated

Table 4. U and Th concentration results obtained by dilution.

Samples	Weight (g)	U ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$\pm 2\sigma$	Th ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$\pm 2\sigma$
IF-G					
IF-G 1	0.0256	0.028	0.004	0.061	0.006
IF-G 2	0.0076	0.031	0.004	0.058	0.014
IF-G 3	0.0113	0.020	0.008	0.032	0.006
IF-G 4	0.0059	0.020	0.002	0.027	0.008
IF-G 5	0.0061	0.019	0.004	0.035	0.014
IF-G 6	0.0103	0.020	0.004	0.029	0.004
IF-G 7	0.0131	0.020	0.002	0.044	0.004
IF-G 8	0.0166	0.024	0.002	0.032	0.006
IF-G 9	0.0034	0.018	0.002	0.038	0.006
IF-G 10	0.0171	0.022	0.002	0.042	0.004
IF-G 11	0.0184	0.022	0.002	0.042	0.004
IF-G 12	0.0129	0.021	0.002	0.077	0.006
IF-G 13	0.0044	0.021	0.002	0.024	0.010
IF-G 14	0.0012	0.026	0.004	0.106	0.030
IF-G 15	0.0026	0.020	0.004	0.011	0.001
		Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %
IF-G		0.02	20.2	0.04	56.8
Rocher Blanc					
RB 1	0.0137	0.36	0.01	10.22	0.01
RB 2	0.0114	0.43	0.01	10.28	0.01
RB 3	0.0160	0.42	0.01	10.27	0.01
RB 4	0.0148	0.39	0.01	9.97	0.01
RB 5	0.0078	0.43	0.01	10.08	0.01
RB 6	0.0082	0.41	0.01	10.54	0.01
RB 7	0.0114	0.42	0.01	10.28	0.01
RB 8	0.0116	0.42	0.01	10.16	0.01
RB 9	0.0153	0.42	0.01	10.30	0.01
RB 10	0.0237	0.41	0.01	10.15	0.01
RB 11	0.0053	0.40	0.01	10.43	0.01
RB 12	0.0068	0.39	0.01	10.37	0.01
RB 13	0.0068	0.36	0.01	9.76	0.01
RB 14	0.0108	0.38	0.01	10.21	0.01
RB 15	0.0040	0.39	0.01	9.60	0.01
RB 16	0.0009	0.36	0.01	9.77	0.01
RB 17	0.0019	0.36	0.01	9.90	0.01
		Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %
RB		0.40	6.5	10.13	2.6
Aluminous spinel					
Al-Spl 1	0.0184	5.04	0.02	109.25	0.03
Al-Spl 2	0.0236	4.93	0.05	113.81	0.02
Al-Spl 3	0.0183	5.03	0.02	113.58	0.02
Al-Spl 4	0.0241	5.18	0.03	109.84	0.02
Al-Spl 5	0.0133	5.19	0.01	110.26	0.01
Al-Spl 6	0.0197	4.96	0.02	113.20	0.02
Al-Spl 7	0.0173	5.46	0.02	112.88	0.01
Al-Spl 8	0.0204	4.36	0.02	97.11	0.01

Table 4. Continued.

Samples	Weight (g)	U ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$\pm 2\sigma$	Th ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$\pm 2\sigma$
Al-Spl 9	0.0068	4.89	0.01	116.70	0.01
Al-Spl 10	0.0105	5.77	0.01	151.96	0.01
Al-Spl 11	0.0028	4.50	0.01	116.44	0.01
Al-Spl 12	0.0049	4.49	0.01	115.54	0.01
Al-Spl 13	0.0081	4.30	0.01	111.78	0.01
Al-Spl 14	0.0034	5.08	0.01	131.84	0.01
		Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %
Al_Spl		4.9	8.4	116.0	10.9
Nano-magnetite A					
NMA 1	0.0029	50.52	0.02	42.26	0.01
NMA 2	0.0092	49.48	0.04	39.84	0.01
NMA 3	0.0067	51.98	0.03	40.39	0.01
NMA 4	0.0085	47.32	0.02	37.26	0.01
NMA 5	0.0050	41.87	0.02	33.49	0.01
NMA 6	0.0103	45.67	0.03	38.29	0.01
NMA 7	0.0065	48.01	0.01	39.19	0.01
NMA 8	0.0099	46.95	0.04	37.90	0.01
NMA 9	0.0117	47.48	0.01	37.84	0.01
NMA 10	0.0058	42.85	0.03	37.84	0.01
NMA 11	0.0067	41.06	0.04	36.38	0.01
NMA 12	0.0027	43.53	0.01	39.81	0.01
NMA 13	0.0044	45.95	0.01	40.25	0.01
NMA 14	0.0017	42.71	0.01	40.60	0.01
NMA 15	0.0042	43.13	0.01	40.89	0.01
NMA 16	0.0019	41.34	0.01	39.25	0.01
		Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %
NMA		45.6	7.4	38.8	5.4
Nano-magnetite B					
NMB_1	0.0079	0.07	0.01	0.13	0.01
NMB 2	0.0025	0.06	0.01	0.09	0.01
NMB 3	0.0011	0.07	0.01	0.13	0.01
NMB 4	0.0026	0.07	0.01	0.11	0.02
NMB 5	0.0030	0.07	0.01	0.11	0.01
NMB 6	0.0037	0.07	0.01	0.11	0.01
NMB 7	0.0022	0.07	0.01	0.10	0.01
NMB 8	0.0069	0.06	0.01	0.05	0.02
NMB 9	0.0070	0.06	0.01	0.08	0.01
NMB 10	0.0042	0.08	0.01	0.13	0.01
NMB 11	0.0043	0.08	0.01	0.12	0.01
NMB 12	0.0018	0.09	0.01	0.13	0.01
		Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %
NMB		0.07	13.8	0.11	21.8

Chapitre 2 : Développements analytiques pour l'analyse des concentrations U-Th

Table 5. U and Th concentration determined using LA-ICP-MS method with two types of calibration (silicate glasses only and silicate glasses plus NMA sample).

	U ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$\pm 1\sigma$	Th ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$\pm 1\sigma$
Glass standards calibration				
RB 1	0.56	0.03	15.46	1.91
RB 2	0.45	0.03	13.08	1.91
RB 3	0.49	0.03	12.15	1.91
RB 4	0.42	0.03	11.64	1.91
RB 5	0.39	0.03	11.60	1.91
RB 6	0.56	0.03	14.72	1.91
RB 7	0.55	0.03	16.53	1.91
RB 8	0.55	0.03	16.53	1.91
RB 9	0.58	0.03	16.89	1.91
RB 10	0.60	0.03	18.28	1.91
	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %
RB	0.52	14.1	14.7	16.5
Glass standards and NMA calibration				
RB 1	0.43	0.03	10.92	1.91
RB 2	0.35	0.03	9.23	1.91
RB 3	0.38	0.03	8.57	1.91
RB 4	0.33	0.03	8.22	1.91
RB 5	0.30	0.03	8.19	1.91
RB 6	0.44	0.03	10.39	1.91
RB 7	0.43	0.03	11.67	1.91
RB 8	0.45	0.03	11.92	1.91
RB 9	0.45	0.03	11.92	1.91
RB 10	0.46	0.03	12.90	1.91
	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %
RB	0.40	14.3	10.4	16.7
Glass standards calibration				
Al-Spl 1	4.40	0.17	95.8	2.7
Al-Spl 2	3.66	0.17	86.3	2.7
Al-Spl 3	4.10	0.17	89.7	2.7
Al-Spl 4	3.45	0.17	71.8	2.7
Al-Spl 5	5.03	0.17	104.9	2.7
Al-Spl 6	3.46	0.17	87.7	2.7
Al-Spl 7	4.03	0.17	81.6	2.7
Al-Spl 8	4.53	0.17	92.1	2.7
Al-Spl 9	4.34	0.17	89.8	2.7
Al-Spl 10	3.47	0.17	88.7	2.7
	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %
Al-Spl	4.05	13.3	88.8	9.7

Table 5. Continued.

	U ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$\pm 1\sigma$	Th ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$\pm 1\sigma$
Glass standards and NMA calibration				
Al-Spl 1	4.31	0.17	85.4	2.7
Al-Spl 2	3.58	0.17	77.0	2.7
Al-Spl 3	4.01	0.17	80.0	2.7
Al-Spl 4	3.38	0.17	64.0	2.7
Al-Spl 5	4.92	0.17	93.5	2.7
Al-Spl 6	3.38	0.17	78.2	2.7
Al-Spl 7	3.94	0.17	72.8	2.7
Al-Spl 8	4.43	0.17	82.1	2.7
Al-Spl 9	4.25	0.17	80.4	2.7
Al-Spl 10	3.40	0.17	79.0	2.7
	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %	Mean ($\mu\text{g g}^{-1}$)	\pm variation coefficient %
Al-Spl	3.96	13.3	79.2	9.7

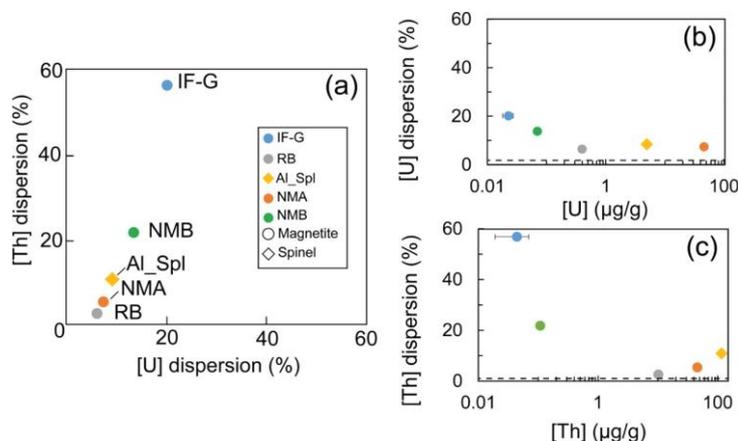


Figure 3. (a) Dispersion of the U and Th concentrations obtained by wet chemistry sampling. (b, c) Mean U and Th concentrations as a function of the associated dispersion, respectively. Dash lines are the minimum uncertainty of U and Th derived from counting statistics.

in Sect. 2.4.1., the limit of quantification was estimated to be 0.05 ng g^{-1} . This implies that, for a sample containing $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ of U and Th (as for samples IF-G and NMB) and for dilution factors higher than 5000, the signal will be close to the quantification limit. Thus, when measuring magnetite or Al spinel samples with a low concentration of U and Th, even if the dilution has no statistical effect on the dispersion results, the possibility of reaching a concentration below the quantification limit should be questioned.

Finally, dispersion of U and Th contents could be associated with the chemical heterogeneity of the sample itself. The highest U and Th dispersion is encountered for samples IF-G and NMB, which bear the lowest U and Th contents (< 0.07 and $0.11 \mu\text{g g}^{-1}$ for U and Th, respectively). Such a high U and Th dispersion for the IF-G sample (20 %

and 57 %, respectively) has been already reported in the literature, as shown in Fig. 2, and could be associated with the mineralogical heterogeneity of this sample leading to a nugget effect. Nevertheless, the NMB sample also yielded high dispersion (14 % and 22 % for U and Th, respectively) compared to the NMA sample (7 % and 5 % for U and Th, respectively), even if the two samples have been prepared using exactly the same protocol. The only difference between these samples is the U and Th content. We thus propose that the dispersion of NMB is merely due to concentration effect and the impossibility to measure U and Th content precisely for a low value ($< 0.1 \mu\text{g g}^{-1}$) better than 20 %. Finally, despite the identification by XRD of impurities in the RB powder and in the nano-magnetite samples (NMA), they are the samples for which the U–Th dispersion is the lowest (7 % and 5 %

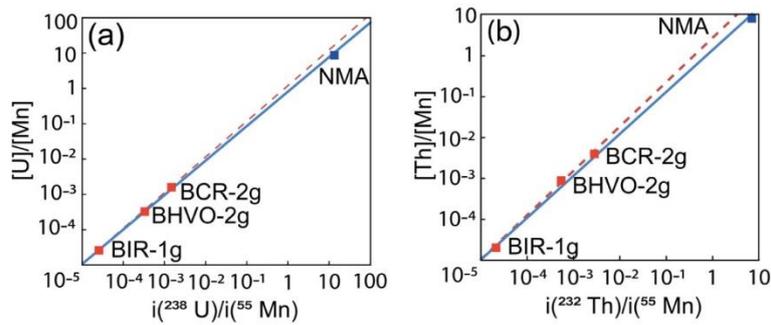


Figure 4. Calibration lines used for the calibration of the LA-ICP-MS signal. (a) U/Mn-calibration lines using silicate glass standards (dotted red line) and NMA nano-magnetite sample (blue line). (b) Th/Mn calibration lines with silicate glass standards (dotted red line) and NMA nano-magnetite sample (blue line).

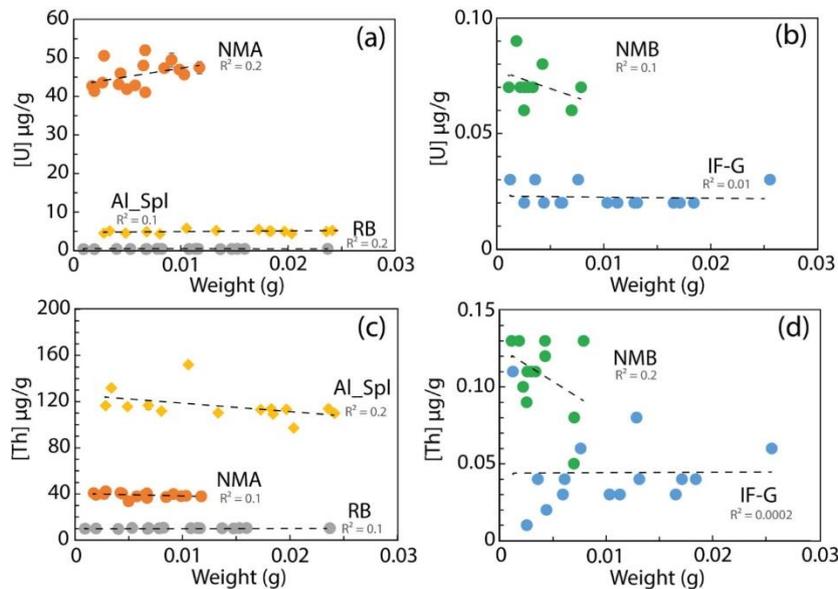


Figure 5. U and Th concentration evolution with the mass of the dissolved sample. U concentration for (a) NMA, Al-Spl, and RB samples and (b) NMB and IF-G samples; Th concentration for (c) NMA, Al-Spl and (d) NMB and IF-G samples.

for U and Th, respectively). For RB, grinding revealed to be efficient at homogenizing mineral phases as well as U and Th over the whole powder. For NMA, the low dispersion of U-Th analyses confirms that nano-powders pressed into pellets are suitable for use as reference material and/or standard (Garbe-Schönberg and Müller, 2014).

4.2 Accuracy of in situ laser ablation U and Th data

For magnetite samples, the U and Th concentrations obtained using the laser ablation sampling method depend on the reference samples used for calibration (only glass standards or with NMA in addition as external reference material). For the RB sample, the U and Th concentrations ob-

tained using the silicate glass standards are higher by 30% (reference deviation, $RD = 30\%$) than the one obtained with the wet chemistry method, as shown on Fig. 7a. However, with the addition of the NMA sample to the calibration as a reference material, the U and Th concentrations show almost identical results (uranium, $RD = 0\%$; thorium, $RD = 2\%$) to the wet chemistry method ($U = 0.4 \pm 0.03 \mu\text{g g}^{-1}$ and $Th = 10.1 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$, Fig. 7b). For comparison, Dare et al. (2014) obtained a $RD \approx 15\%$ for the LA-ICP-MS analyses of various trace elements (0.07 to $88\,000 \mu\text{g g}^{-1}$) in natural magnetite using silicate glasses (NIST-361, MASS-1, BCR-2g) as standards.

A cross-calibration by other laboratories will be the next step in certifying the synthetic NMA sample as a stan-

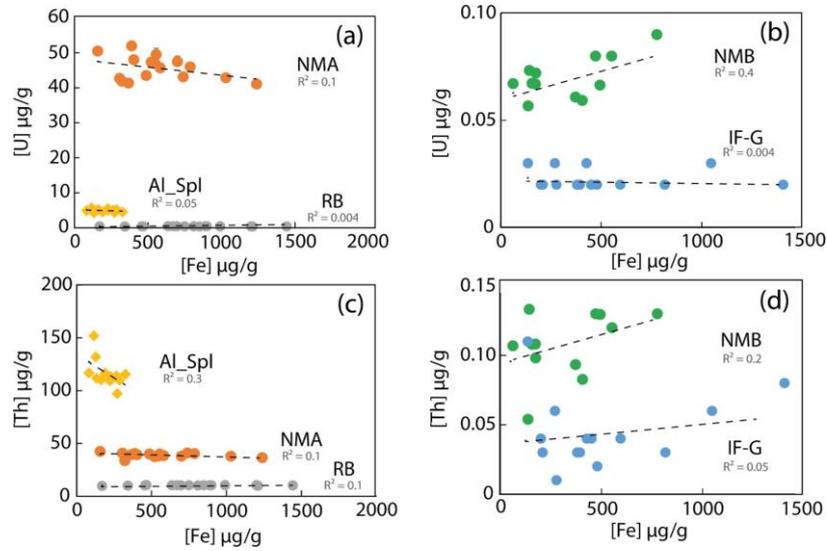


Figure 6. U and Th concentrations as a function of iron concentration in the analyzed solution. (a) NMA, Al-Spl, and RB and (b) NMB and IF-G samples. (c) NMA and Al-Spl and (d) NMB and IF-G samples.

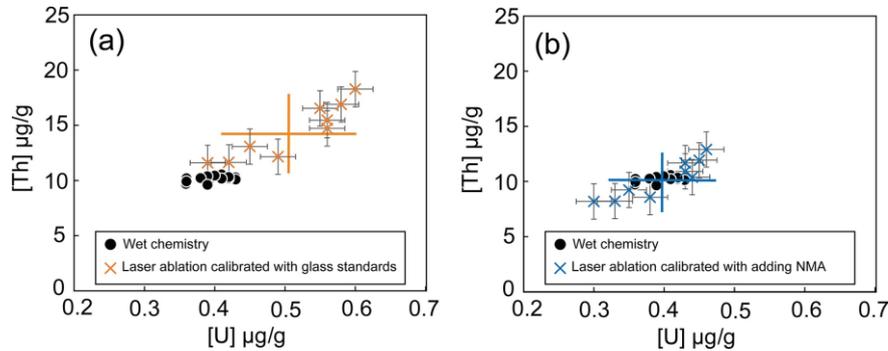


Figure 7. Comparison between results obtained by LA-ICP-MS for the two calibrations and by wet chemistry for the RB magnetite sample. (a) Calibration with silicate glasses as mean value and dispersion reported with the orange crosses; (b) calibration with addition of NMA sample with mean value and associated dispersion (blue crosses). U and Th contents obtained using wet chemistry protocol are represented by the black dots.

dard for U and Th concentrations in magnetite. Furthermore, our synthesis protocol was successful in obtaining nano-magnetite with low U and Th concentrations (NMB: U–Th < 0.13 $\mu\text{g g}^{-1}$). It will be possible to extend the range of U–Th concentrations of the synthetic nano-magnetite material if needed.

Similarly, for the Al-Spl sample, the U and Th concentrations obtained using different standard samples for calibration are plotted in Fig. 8a and b and are compared to the wet chemistry results. NMA addition to the calibration has no significant effect on the obtained U, which actually differs by more than 19 % from the wet chemistry data ($4.0 \pm 0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ using laser ablation and $4.9 \pm 0.4 \mu\text{g g}^{-1}$ using wet chemistry,

Fig. 8). The Th concentrations obtained with LA-ICP-MS are systematically lower than the concentration obtained by wet chemistry ($116.0 \pm 12.6 \mu\text{g g}^{-1}$), whatever the set of used standards ($79.2 \pm 7.7 \mu\text{g g}^{-1}$ or $88.8 \pm 8.6 \mu\text{g g}^{-1}$; Fig. 8). We propose that it is likely due to matrix effects and suggest that, even if magnetite and spinel *ss* are from the same structural group (spinel), it is necessary to use a standard that is as close as possible in terms of mineral chemistry to avoid systematic biases in the obtained results. However, it must be noted that the precision of U and Th concentration measurement in the Al-Spl sample with LA-ICP-MS is comparable to that achieved with the wet chemistry method. This is very encouraging for the use of LA-ICP-MS for the analysis of the

U-Th content of spinel. Provided that appropriate standards are used, it is expected that comparable precision and accuracy can be achieved with the two methods (laser ablation and wet chemistry), keeping in mind that LA-ICP-MS data are much easier to collect in terms of time and cost. The next step is therefore the production of appropriate U and Th Al spinel standard materials.

4.3 Implication for magnetite and spinel (U-Th) / He thermochronology

In the literature, MgHe dates dispersion ranges from 13 % to 70 % for crystals containing U and Th below $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ (e.g., Cooperdock and Stockli 2016, Schwartz et al., 2020; Cooperdock et al., 2020) and is less than 5 % for magnetite containing U and Th above $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ (Blackburn et al., 2007). Such dispersion includes the analytical errors on the He, U, Th, and Sm measurement. Interestingly, the highest dates dispersion determined on natural magnetite with low U-Th content ($< 0.1 \mu\text{g g}^{-1}$) is higher than the analytical one that can be estimated with the results of this study. For spinel, only one study exists with SpHe date dispersion of 9 % (Cooperdock and Stockli, 2018). Indeed, dispersion of (U-Th) / He dates includes the analytical errors on He, U, and Th concentrations. If the amount of He is sufficient for a proper analysis with a noble gas mass spectrometer, the analytical error is $< 2\%$ (e.g., Gautheron et al., 2021). In this study, we can estimate a dispersion on the MgHe date of 24 % for crystals containing U and Th $< 0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ and of 4 % to 10 % for crystals with U and Th content $> 0.4 \mu\text{g g}^{-1}$. We simply propagate the error with a 2 % for the He measurement and dispersion on U and Th content, knowing that they contribute at a different level to the He budget, where U and Th could be combined with the effective uranium (eU) content, with $eU = U + 0.238 \times Th + 0.0012 \times Sm$ (Cooperdock et al., 2019). The dispersion estimated here for MgHe ages, which is based on the analytical errors, is consistent with published dispersions associated with MgHe dating (Cooperdock and Stockli, 2016; Schwartz et al., 2020; Cooperdock et al., 2020). For Al spinel, we do not have enough samples to give a statistical estimate, but a minimum error of 10 % on the SpHe date for the determination of U and Th content $> 5 \mu\text{g g}^{-1}$ is anticipated, which is commensurable to the uncertainties of spinel ages obtained by Cooperdock and Stockli (2018).

This study confirms that the error on the MgHe and SpHe ages are, for the most part, due to the difficulty of measuring U and Th concentrations lower than $0.01 \mu\text{g g}^{-1}$. However, some published MgHe and SpHe data show an age dispersion that is higher than expected compared to the present study, which could be associated with alpha implantation from neighbor minerals, mineral inclusions (Schwartz et al., 2020; Hofmann et al., 2021), U-Th zoning, secondary growth of younger magnetite, or different He diffusion behavior. This study could not include the effect of heterogeneity due to U

or Th mineral zonation, which were erased upon grinding of the samples. However, grinding samples is not best suited to (U-Th) / He geochronology on oxide crystal grain because of possible loss of material during the crushing. Cooperdock and Stockli (2016) proposed a protocol to avoid the impact of alpha implantation from neighbor minerals and mineral inclusions by means of removing the outer crystal shell. Bassal et al. (2022) showed that He diffusion in magnetite is strongly affected by radiation damage induced by U and Th decay, with typical closure temperatures ranging from 200 to 280°C , depending on the damage dose and crystal size. As the U and Th content in magnetite crystals from the same geological case present similar values, poor MgHe date dispersion ($< 10\%$) associated with He diffusion changes is expected (Bassal et al., 2022). For spinel, no quantitative He diffusion coefficient is available, limiting the interpretation of the origin of SpHe age dispersion.

In this study, the successful use of LA-ICP-MS with well-suited standards (NMA) opens the possibility of directly accessing the U and Th distribution across the whole grain for magnetite and spinel. As He content is determined on the bulk grain, if preliminary LA-ICP-MS data show that U and Th are homogeneously distributed within a magnetite grain, then the MgHe will be estimated with dispersion at 20 % if the U and Th content $> 0.4 \mu\text{g g}^{-1}$. More generally, in situ determination of U and Th in magnetite or spinel crystals would allow one to address the impact of U-Th zoning or secondary growing of hydrothermal magnetite. Finally, compared to wet chemistry methods, acquisition of precise (U-Th) / He dates by LA-ICP-MS may prove to be easier and more time efficient, provided that certified and appropriate U-Th standard of magnetite and spinel are used.

5 Conclusions

U and Th concentrations ranging from 0.02 to $116 \mu\text{g g}^{-1}$ have been determined in natural magnetite, synthetic U-Th-doped magnetite and natural aluminous spinel for the purpose of (U-Th) / He thermochronology. This analytical investigation was based on the comparison of wet chemistry and in situ laser ablation sampling methods, considering their respective advantages and drawbacks. Firstly, we demonstrated that the highest U-Th dispersion is found for the samples with the lowest concentrations. This high dispersion shows the difficulty of measuring with HR-ICP-MS to better than 20 % U and Th concentrations below $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$. This implies that magnetite and spinel (U-Th) / He thermochronological dating will yield data dispersion ranging from a few percents for U- and/or Th-rich ($> 0.4 \mu\text{g g}^{-1}$) crystals and up to 20 % for U-Th-poor ($< 0.1 \mu\text{g g}^{-1}$) crystals. Moreover, this study highlights the importance of having new, suitable magnetite and spinel reference material to be confident in terms of the analysis of U and Th in oxides in wet chemistry and new external standards to ensure accurate

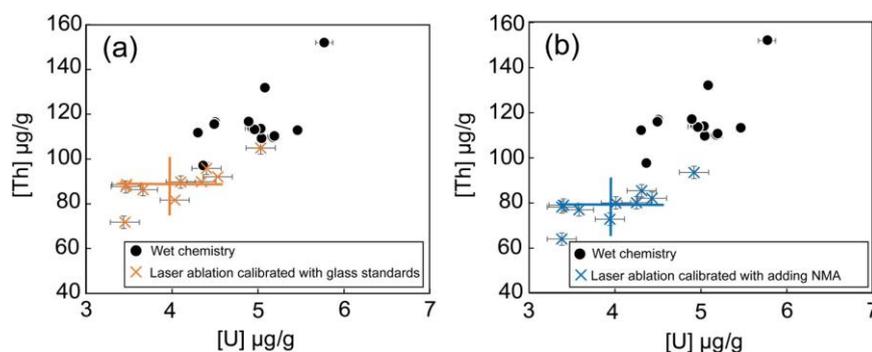


Figure 8. U and Th content obtained by wet chemistry and laser ablation methods. (a) Results obtained with silicate glass standards (orange crosses) and (b) with addition of NMA as standard materials (blue crosses). Wet chemistry data are represented by the black dots.

analysis of U in situ laser-ablation sampling. We show that the synthesis of minerals containing U and Th in controlled concentrations can be a way to produce homogeneous and suitable standards for wet chemistry and in situ analyses.

The use of LA-ICP-MS with synthetic minerals is a promising tool for the acquisition of precise (U–Th) / He dates. Indeed, it allows for the investigation of the distribution of U and Th within a given crystal and the evidencing of possible growth zones. However, dating where U and Th concentration is determined by LA-ICP-MS remains limited by the fact that He is measured on the whole grain or even on multiple grains. Those data can thus be used for dating only if the U–Th distribution is homogeneous in the studied crystals. The synthesis and characterization of U–Th-doped spinel standards is obviously a perspective of this work to enable access of reliable U and Th measurements by wet chemistry and/or laser ablation methods.

Appendix A: Characterizations of U- and Th-doped synthetic nano-magnetite

Synthetic nano-magnetite NMA and NMB samples are enriched by U–Th in the desired concentration range, as predicted by our theoretical calculations. The synthesis protocol is presented in Sect. 2.1.2. The absence of U and Th in the remaining solutions was verified by analyzing these solutions with HR-ICP-MS at IUEM laboratory to ensure that all U and Th are incorporated into the nano-magnetite. In addition, two experiments were done with (i) a desorption experiment to quantify the amount of U and Th sorbed on the surface, and (ii) a pH steps dissolution experiment to calculate how much U–Th are sorbed on the surface or incorporated in the structure of the nano-magnetite. These two experiments allow one to understand where U and Th are placed: sorbed at the surface or present in the structure of the nano-magnetite.

A1 Desorption of U–Th experiments

A first set of U–Th desorption experiments was performed on the NMA sample. In a first step, U and Th are desorbed and kept in a solution. In a second step, U–Th in the solution are complexed in order to measure the complexes that are UV visible. In detail, according to Stopa and Yamaura (2010), U desorption can be achieved using Na_2CO_3 , and Th can be desorbed using EDTA (Hunter et al., 1988). Two aliquots of NMA (180 mg each) were therefore dipped in, respectively, 2 mL of $1.1 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ solution and 2 mL of $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ solution for 40 min, with shaking. Samples with U and Th in the solution were subsequently centrifuged at 13.4 rpm for 15 min. Then, the concentrations of uranium or thorium in each supernatant were determined by complexing the U and Th by the Arsenazo III method at 650 nm using a UV-Vis spectrophotometer with a detection limit measured at $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Yamaura et al., 2002).

The UV-vis result did not detect U-Arsenazo and Th-Arsenazo complexes. According to this experiment, there are no U and Th sorbed on the surface of nano-magnetites. The U and Th seem to be incorporated in the structure of nanoparticles.

A2 Dissolution of U-enriched nano-magnetites during pH changes

A different experiment was set up to verify the results obtained by the complexation method (Sect. A1). This time, about two grams of nano-magnetite enriched with only $50 \mu\text{g g}^{-1}$ of U were synthesized. After the rinsing step with oxygen-free MilliQ water, the U-doped magnetite was immediately suspended in a reactor containing 300 mL of $0.001 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ solution, previously deoxygenated for 30 min and kept under N_2 bubbling. The suspension was then subjected to decreasing pH steps (8.5, 5.5, 4, 3, 2.3, 1.2, and 1) by the addition of 0.1 and $1.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$. At

each step, the pH was kept constant for 3 h by automatic addition of HCl using a Titrino Metrohm 716 DMS instrument running Tiamo software. At the end of each pH step, the suspension was sampled and centrifuged, and the supernatant was filtered at 0.20 μm . The Fe and U contents of the different pH solutions were analyzed by ICP-MS at the Institut de Physique du Globe (France). This allows one to follow the dissolution of uranium and iron according to the pH.

The expected pH of U sorption and desorption was modeled using PHREEQC version 3 (Parkhurst and Appelo, 2013), using the surface complexation model of Missana et al. (2003) for a specific surface area approximated at 100 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. This pH, according to this model, is > 4 . If U is sorbed on the magnetite surface, solutions of pH 8.5 to 4 are expected to contain U. On the other hand, the expected pH of a magnetite dissolution is less than 4. Thus, if U is contained in the magnetite structure, solutions at pH 4 to 1 are expected to contain U. Based on the distribution of U in the solutions for each pH step, we can know the content of sorbed U and the content of U that is in the structure. According to our results, in solutions with pH > 5 , there is no U in the solutions. In solutions with pH 5.5 and 4, there is 5 % U and 2 % Fe. From pH 3 to 1.2, there is 40 % U and 20 % Fe in the solution, and at pH 1, 55 % U and 75 % Fe are in solution. Thus, there is 5 % of U sorbed on the surface of the nano-magnetite. The majority (95 %) of the U is incorporated in the structure of the nano-magnetite. We assume that Th behaves in a similar way.

Data availability. All data we discuss are presented in the tables in this main article.

Supplement. The supplement related to this article is available online at: <https://doi.org/10.5194/gchron-4-665-2022-supplement>.

Author contributions. MC collected and processed data, made figures, and contributed to the writing of the paper. SS, FB, AA, and CG initiated the study, processed data, and contributed to the writing of the paper. ML contributed to the synthesizing the mineral process and contributed to the writing of the paper.

Competing interests. At least one of the (co-)authors is a member of the editorial board of *Geochronology*. The peer-review process was guided by an independent editor, and the authors also have no other competing interests to declare.

Disclaimer. Publisher's note: Copernicus Publications remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Acknowledgements. We thank Marie-Laure Rouget for helping in the calibrations of the ICP-MS and the LA-ICP-MS of IUEM. Rosella Pinna-Jamme (GEOPS) and Pierre Burkel (IPGP) are thanked for their help in the measurements of the U and Th content analysis of NMA. We thank Nathaniel Findling for helping in the characterization of our samples (SEM, XRD). We thank Bruno Lanson for his help in the interpretation of one of the XRD diffractograms. The associate editor (Daniela Rubatto) and reviewers (Emilie Cooperdock and Florian Hofmann) are warmly thanked for their constructive comments and reviews.

Financial support. This research has been supported by the Direction de l'Industrie, des Mines et de l'Environnement de Nouvelle Calédonie (DIMENC, grant no. 19-A03/DAT-AM/IST/CE).

Review statement. This paper was edited by Daniela Rubatto and reviewed by Florian Hofmann and Emily Cooperdock.

References

- Bassal, F., Roques J., Corre, M., Brunet, F., Ketcham, R., Schwartz, S., Tassan-Got, L., and Gautheron, C.: Role of defects and radiation damage on He diffusion in magnetite: implication for (U–Th) / He thermochronology, *Minerals*, 12, 590, <https://doi.org/10.3390/min12050590>, 2022.
- Blackburn, T. J., Stockli, D. F., and Walker, J. D.: Magnetite (U–Th) / He dating and its application to the geochronology of intermediate to mafic volcanic rocks, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 259, 360–371, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.04.044>, 2007.
- Bolhar, R., Kamber, B. S., Moorbath, S., Fedo, C. M., and Whitehouse, M. J.: Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 222, 43–60, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.016>, 2004.
- Bolhar, R., Hofmann, A., Siah, M., Feng, Y., and Delvigne, C.: A trace element and Pb isotopic investigation into the provenance and deposition of stromatolitic carbonates, ironstones and associated shales of the 3.0 Ga-Pongola Supergroup, Kaapvaal Craton, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 158, 57–78, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.026>, 2015.
- Colás, V., González-Jiménez, J. M., Griffin, W. L., Fanlo, I., Gervilla, F., O'Reilly, S., Pearson, N. J., Kerestedjian, T., and Proenza, J. A.: Fingerprints of metamorphism in chromite: New insights from minor and trace elements, *Chem. Geol.*, 389, 137–152, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.001>, 2014.
- Cooperdock, E. H. G. and Ault, A. K.: Iron Oxide (U–Th) / He Thermochronology: New Perspectives on Faults, Fluids, and Heat, *Elements*, 16, 319–324, <https://doi.org/10.2138/gselements.16.5.319>, 2020.
- Cooperdock, E. H. G. and Stockli, D. F.: Unraveling alteration histories in serpentinites and associated ultramafic rocks with magnetite (U–Th) / He geochronology, *Geology*, 44, 967–970, <https://doi.org/10.1130/G38587.1>, 2016.
- Cooperdock, E. H. G. and Stockli, D. F.: Dating exhumed peridotite with spinel (U–Th) / He chronometry, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 489, 219–227, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.02.041>, 2018.

- Cooperdock, E. H. G., Ketcham, R. A., and Stockli, D. F.: Resolving the effects of 2-D versus 3-D grain measurements on apatite (U–Th)/He age data and reproducibility, *Geochronology*, 1, 17–41, <https://doi.org/10.5194/gchron-1-17-2019>, 2019.
- Cooperdock, E. H. G., Stockli, D. F., Kelemen, P. B., and Obeso, J. C.: Timing of Magnetite Growth Associated With Peridotite-Hosted Carbonate Veins in the SE Samail Ophiolite, Wadi Fins, Oman, *J. Geophys. Res.-Solid Ea.*, 125, e2019JB018632, <https://doi.org/10.1029/2019JB018632>, 2020.
- Costa, M. M., Jensen, N. K., Bouvier, L. C., Connelly, J. N., Mikouchi, T., Horstwood, M. S. A., Suuronen, J. P., Moynier, F., Deng, Z., Agranier, A., Martin, L. A. J., Johnson, T. E., Nemchin, A. A., and Bizzarro, M.: The internal structure and geodynamics of Mars inferred from a 4.2-Gyr zircon record, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 117, 30973–30979, <https://doi.org/10.1073/pnas.2016326117>, 2020.
- Dare, S. A. S., Barnes, S.-J., Beaudoin, G., Méric, J., Boutroy, E., and Potvin-Doucet, C.: Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators, *Miner. Deposita*, 49, 785–796, <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0529-0>, 2014
- Douville, E., Sallé, E., Frank, N., Eisele, M., Pons-Branchu, E., and Ayrault, S.: Rapid and accurate U–Th dating of ancient carbonates using inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry, *Chem. Geol.*, 272, 1–11, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.01.007>, 2010.
- Dulski, P.: Reference Materials for Geochemical Studies: New Analytical Data by ICP-MS and Critical Discussion of Reference Values, *Geostand. Geoanalytical Res.*, 25, 87–125, <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00790.x>, 2001.
- Gao, S., Liu, X., Yuan, H., Hattendorf, B., Günther, D., Chen, L., and Hu, S.: Determination of Forty Two Major and Trace Elements in USGS and NIST SRM Glasses by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Geo-standard. Newslett.*, 26, 181–196, <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2002.tb00886.x>, 2002.
- Garbe-Schönberg, D. and Müller, S.: Nano-particulate pressed powder tablets for LA-ICP-MS, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 29, 990–1000, <https://doi.org/10.1039/C4JA00007B>, 2014.
- Gautheron, C. and Zeitler, P. K.: Noble Gases Deliver Cool Dates from Hot Rocks, *Elements*, 16, 303–309, <https://doi.org/10.2138/gselements.16.5.303>, 2020.
- Gautheron, C., Pinna-Jamme, R., Derycke, A., Ahadi, F., Sanchez, C., Haurine, F., Monvoisin, G., Barbosa, D., Delpech, G., Maltese, J., Sarda, P., and Tassan-Got, L.: Technical note: Analytical protocols and performance for apatite and zircon (U–Th) / He analysis on quadrupole and magnetic sector mass spectrometer systems between 2007 and 2020, *Geochronology*, 3, 351–370, <https://doi.org/10.5194/gchron-3-351-2021>, 2021.
- Gautheron, C., Hueck, M., Ternois, S., Heller, B., Schwartz, S., Sarda, P. and Tassan-Got, L.: Investigating the Shallow to Mid-Depth (> 100–300 °C) Continental Crust Evolution with (U–Th) / He Thermochronology: A Review, *Minerals* 12, 563, <https://doi.org/10.3390/min12050563>, 2022.
- Govindaraju, K.: UPDATE (1984–1995) On Two Geot – IwG Geochemical Reference Samples: Albite From Italy, Al-I and iron formation sample from Greenland, IF-G, *Geostand. Geoanalytical Res.*, 19, 55–96, <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1995.tb00152.x>, 1995.
- Guilmette, C., Hébert, R., Wang, C., and Villeneuve, M.: Geochemistry and geochronology of the metamorphic sole underlying the Xigaze Ophiolite, Yarlung Zangbo Suture Zone, South Tibet, *Lithos*, 112, 149–162, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.05.027>, 2009.
- Hofmann, F., Cooperdock, E. H. G., West, A. J., Hildebrandt, D., Ströbner, K., and Farley, K. A.: Exposure dating of detrital magnetite using ³He enabled by microCT and calibration of the cosmogenic ³He production rate in magnetite, *Geochronology*, 3, 395–414, <https://doi.org/10.5194/gchron-3-395-2021>, 2021.
- Hunter, K. A., Hawke, D. J., and Lee, K. C.: Equilibrium adsorption of thorium by metal oxides in marine electrolytes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 627–636, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90324-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90324-9), 1988.
- Inglis, E. C., Creech, J. B., Deng, Z., and Moynier, F.: High-precision zirconium stable isotope measurements of geological reference materials as measured by double-spike MC-ICPMS, *Chem. Geol.*, 493, 544–552, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.07.007>, 2018.
- Ilyinichna, O. O., Michailovich, L. S., Sergeevich, D. A., and Gennadiyevna, E. K.: An investigation of trace elements' behavior during chemical preparation of ultra-mafic matrix rock samples using bomb digestion for analysis by ICP-MS, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 35, 2627, <https://doi.org/10.1039/D0JA00255K>, 2020.
- Kamber, B. S., Bolhar, R., and Webb, G. E.: Geochemistry of late Archaean stromatolites from Zimbabwe: evidence for microbial life in restricted epicontinental seas, *Precambrian Res.*, 132, 379–399, <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2004.03.006>, 2004.
- Koch, J., Feldmann, I., Jakubowski, N., and Niemax, K.: Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP, *Spectrochim. Acta B*, 57, 975–985, [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00021-6](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00021-6), 2002.
- Kubik, E., Siebert, J., Blanchard, I., Agranier, A., Mahan, B., and Moynier, F.: Earth's volatile accretion as told by Cd, Bi, Sb and Tl core–mantle distribution, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 306, 263–280, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.02.017>, 2021.
- Locmelis, M., Pearson, N. J., Barnes, S. J., and Fiorentini, M. L.: Ruthenium in komatiitic chromite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 3645–3661, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.041>, 2011.
- Li, Z.-X. A. and Lee, C. T. A.: Geochemical investigation of serpentinized oceanic lithospheric mantle in the Feather River Ophiolite, California: Implications for the recycling rate of water by subduction, *Chem. Geol.*, 235, 161–185, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.06.011>, 2006.
- Martínez-Mera, I., Espinosa-Pesqueira, M. E., Pérez-Hernández, R., and Arenas-Alatorre, J.: Synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles without surfactants at room temperature, *Mater. Lett.*, 61, 4447–4451, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.02.018>, 2007.
- Missana, T., Maffiotte, C., and García-Gutiérrez, M.: Surface reactions kinetics between nanocrystalline magnetite and uranyl, *J. Colloid Interface Sci.*, 261, 154–160, [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00227-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00227-8), 2003.
- Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J.: Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, US Geological Survey, book 6,

- chap. A43, 497 pp., <https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/> (last access: 10 March 2021), 2013.
- Parks, J., Lin, S., Davis, D. W., Yang, X.-M., Creaser, R. A., and Corkery, M. T.: Meso- and Neoproterozoic evolution of the Island Lake greenstone belt and the northwestern Superior Province: Evidence from lithochemistry, Nd isotope data, and U–Pb zircon geochronology, *Precambrian Res.*, 246, 160–179, <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2014.02.016>, 2014.
- Potin, S., Beck, P., Bonal, L., Schmitt, B., Garenne, A., Moynier, F., Agranier, A., Schmitt-Kopplin P., Malik, A. K., and Quirico, E.: Mineralogy, chemistry, and composition of organic compounds in the fresh carbonaceous chondrite Mukund-pura: CM1 or CM2?, *Meteorit. Planet. Sci.*, 55, 1681–1696, <https://doi.org/10.1111/maps.13540>, 2020.
- Schwartz, S., Gautheron C., Ketchum R. A., Brunet F., Corre M., Agranier A., Pinna-Jamme R., Haurine F., Guéguen B., Monvoisin G., and Riel N.: Unraveling the exhumation history of high-pressure ophiolites using magnetite (U–Th–Sm) / He thermochronometry, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 543, 116359, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116359>, 2020.
- Steenstra, E. S., Berndt, J., Klemme, S., and van Westrenen, W.: LA-ICP-MS analyses of Fe-rich alloys: quantification of matrix effects for 193 nm excimer laser systems, *J. Anal. At. Spectrom.*, 34, 222–231, <https://doi.org/10.1039/C8JA00291F>, 2019.
- Stopa, L. C. B. and Yamaura, M.: Uranium removal by chitosan impregnated with magnetite nanoparticles: adsorption and desorption, *Int. J. Nuclear Energy Science and Technology*, 5, 283, <https://doi.org/10.1504/IJNEST.2010.035538>, 2010.
- Tricart, P. and Schwartz, S.: A north-south section across the Queyras Schistes lustrés (Piedmont zone, Western Alps): Syn-collision refolding of a subduction wedge, *Eclogae Geol. Helv.*, 99, 429–442, <https://doi.org/10.1007/s00015-006-1197-6>, 2006.
- Van Kooten, E. M. M. E., Moynier, F., and Agranier, A.: A unifying model for the accretion of chondrules and matrix, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 116, 18860–18866, <https://doi.org/10.1073/pnas.1907592116>, 2019.
- Viehmann, S., Bau, M., Bühn, B., Dantas, E. L., Andrade, F. R. D., and Walde, D. H. G.: Geochemical characterization of Neoproterozoic marine habitats: Evidence from trace elements and Nd isotopes in the Urucum iron and manganese formations, Brazil, *Precambrian Res.*, 282, 74–96, <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.07.006>, 2016.
- Yamaura, M., Wada, L. Y., and Ribeiro, F. C.: Spectrophotometric determination of uranium (VI) with arsenazo III in a nitric medium; Determinação espectrofotométrica de urânio (VI) com arsenazo III, em meio nítrico, *Associação Brasileira de Energia Nuclear*, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 5 pp., 2002.

Supplementary Data

S1. XRD data

0.125 g of powders from IF-G, RB, Al-Spl and NMA samples were analyzed by XRD to quantify the mineralogical phases present. Figures S1 to S4 present the XRD diffractograms and the quantification of the phases in % estimated with the Profex software (Döbelin version 5.0.1):

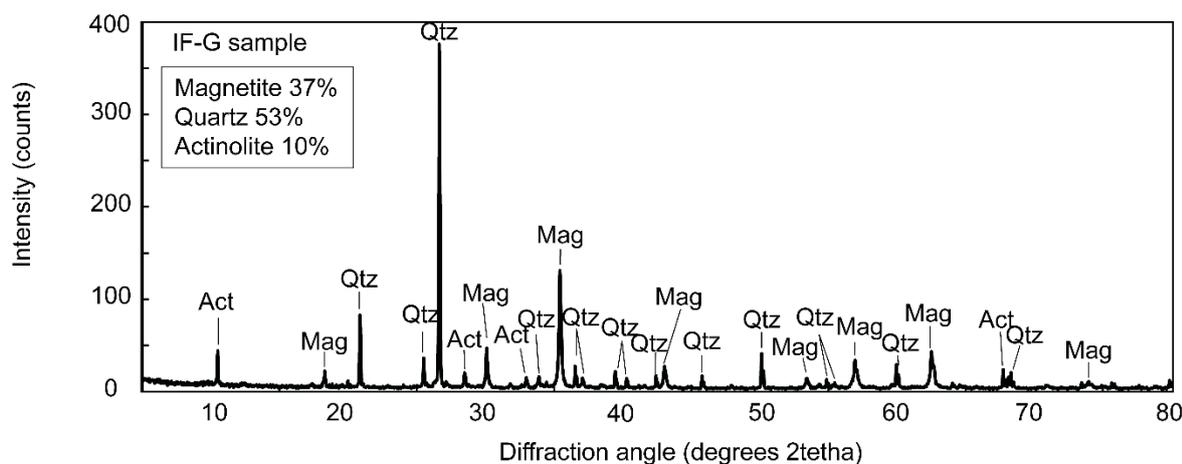


Figure S1. XRD diffractogram of IF-G sample, where quartz, magnetite and actinolite phases are identified.

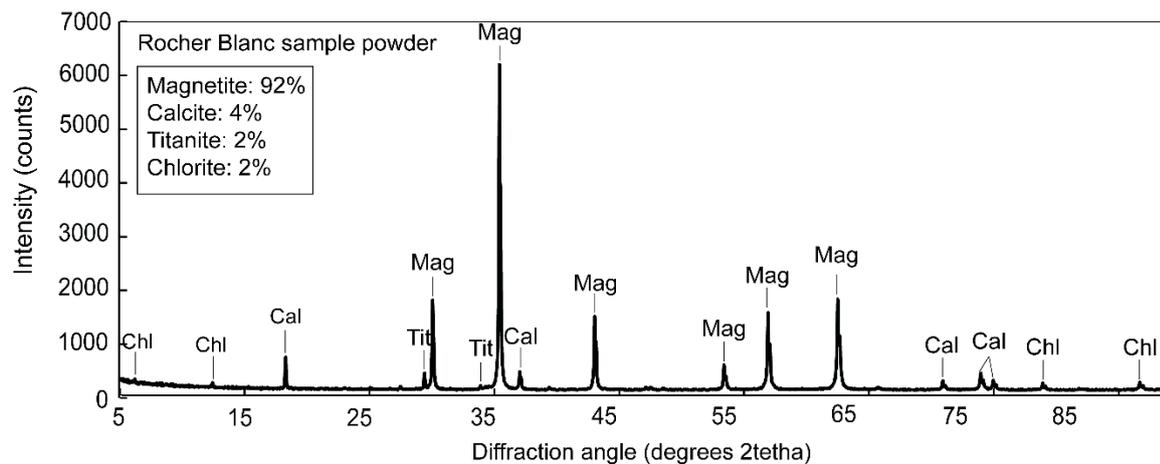


Figure S2. XRD diffractogram of powder of RB sample, that is composed of magnetite, calcite, titanite, chlorite

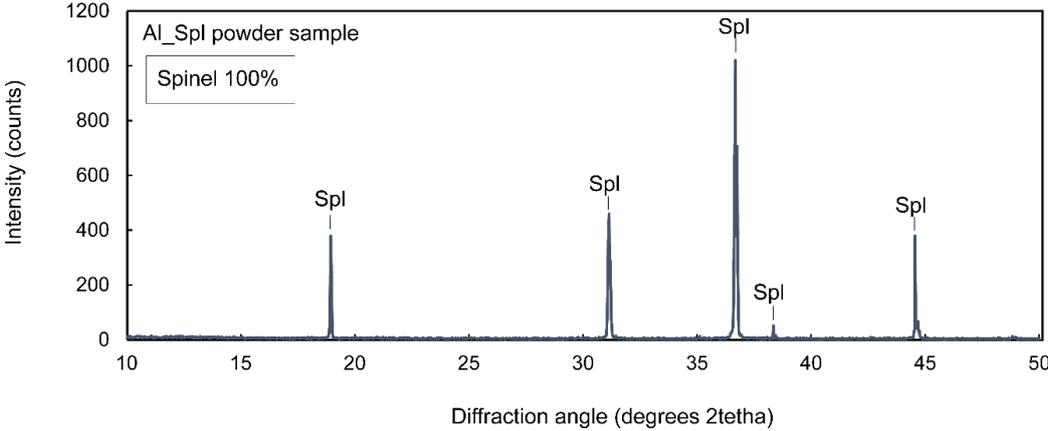


Figure S3. XRD diffractogram of powder of Al_Spl sample, composed of pure spinel.

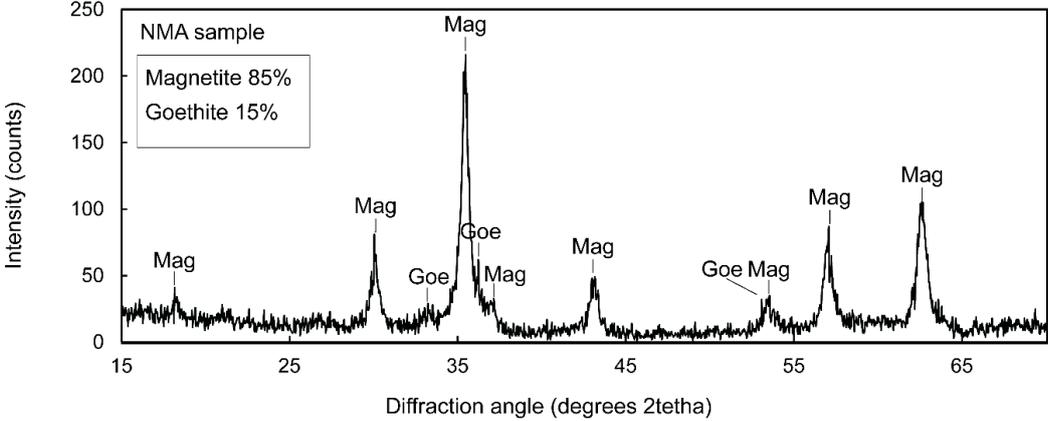


Figure S4. XRD diffractogram of NMA sample composed of magnetite and goethite.

2.2.3. Résultats et discussions additionnels des analyses U-Th dans la magnétite par LA-ICP-MS, présenté dans l'article n°1

Nous avons réalisé 5 pastilles de 5 mm de diamètre (deux de NMA, deux de RB et une de NMB) à partir d'une presse hydraulique calibrée pour maintenir une pression de 2 T pendant 8 minutes (Tableau 2.3). Les pastilles de RB (RB-1) et de NMA (NMA-1) sont présentées dans l'article de la partie 1.2.2. de ce chapitre, et sont analysées au LA-ICP-MS de l'IUEM (Brest). Elles sont obtenues à partir de 40 mg de poudres puis sont incluses dans de la résine époxy® afin d'être maintenues pendant les manipulations. Cependant, afin de s'assurer que la surface des pastilles ne s'effrite pas dans le temps, nous avons décidé d'utiliser un liant : le Starch (C6H10O5)_n SIGMA 33615-250G). Afin de vérifier que ce liant ne modifie pas la composition en U et en Th des pastilles, une pastille pure de Starch a également été analysée. Cette dernière montre des signaux d'²³⁸U et de ²³²Th sous la limite de quantification et ce matériel ne risque donc pas de contaminer les synthèses. Une pastille de NMA (NMA-2) et de RB (RB-2) provenant du même batch que NMA-1 et que RB-1, ainsi qu'une pastille de NMB ont été réalisées à partir d'un mélange d'environ 90 mg de nanoparticules dilué à 5 % de Starch (Tableau 2.3). Ces trois pastilles ont été analysées par LA-ICP-MS à GeoRessources (Nancy). Les conditions d'analyses des deux spectromètres sont détaillées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.3. Protocole de pastillage

	Diamètre	Pression	Composition	LA-ICP-MS utilisé
NMA-1	5 mm	2 T- 8 minutes	40 mg poudre NMA	IUEM (Brest)
NMA-2	5 mm	2 T- 8 minutes	85,5 mg de NMA + 4,5 mg de Starch	GeoRessources (Nancy)
RB-1	5 mm	2 T- 8 minutes	40 mg poudre RB	IUEM (Brest)
RB-2	5 mm	2 T- 8 minutes	85,5 mg de RB + 4,5 mg de Starch	GeoRessources (Nancy)
NMB	5 mm	2 T- 8 minutes	85,5 mg de NMB + 4,5 mg de Starch	GeoRessources (Nancy)
Starch	5 mm	2 T- 8 minutes	76,60 mg de Starch	GeoRessources (Nancy)

Tableau 2.4. Paramètres analytiques utilisés pour les analyses des synthèses avec le LA-ICP-MS de l'IUEM (Brest, France) et avec celui du GeoRessources (Nancy, France).

IUEM (Brest, France)	GeoRessources (Nancy, France)
Laser: Compex Pro 102 Coherent	Laser : ESI excimer
ICP-MS: Thermo® Element XR	ICP-MS : Agilent 7900
Pouvoir directif : 1200 W	Longueur d'onde de 193 nm (type Ar-F)
Longueur d'onde de 193 nm (type Ar-F)	Durée de pulse : nanoseconde
Durée de pulse : nanoseconde	Fluence : 6 J/cm ² .
Puissance laser : 10 Hz (5 coups par seconde)	Filtre : Basse résolution
Fluence : 20 J/cm ² .	Diamètre du spot : 60 µm.
Filtre : Basse résolution	Limite de détection : 0,1 µg/g pour l'U et le Th
Diamètre du spot : 160 µm.	Élément interne magnétite : ⁵⁶ Fe
Limite de détection : 0,002 µg/g pour l'U et le Th	Élément interne spinelle : ²⁷ Al
Élément interne : ⁵⁵ Mn	Étalon externe : verre silicaté (NIST 610)
Étalons externes : verres silicatés (BHVO-2g, BIR-1g, BCR2-g)	

Avant de calibrer les signaux par un standard externe, le blanc d'analyse est soustrait à chaque signal. Les Figures 2.9 et 2.10 présentent des exemples de signaux d'²³⁸U et de ²³²Th soustraits du blanc de ces cinq pastilles. Le diamètre du spot du laser et de la fluence pour les analyses LA-ICP-MS utilisés au laboratoire de Brest et de Nancy sont différents. Le laser de l'IUEM a été réglé pour un diamètre laser de 160 µm et une fluence de 20 J/cm² et celui de GeoRessources a été utilisé avec un diamètre de faisceau de 60 µm et une fluence de 6 J/cm². Ces paramètres ne semblent pas influencer l'acquisition des signaux ²³⁸U et ²³²Th des pastilles de NMA (Fig. 2.9). En effet, ceux-ci sont nettement au-dessus du blanc pour l'U et le Th. Cependant, le signal du ²³⁸U obtenu en ablatant la pastille RB-2 est proche du blanc ou sous la limite de quantification, contrairement à ceux acquis sur la pastille RB-1 (Fig. 2.10A, et C). De plus, malgré que l'intensité du signal corrigé du blanc du ²³²Th de RB-2 soit au-dessus du signal du blanc, l'intensité varie de 1000 à 20000 cps ce qui n'est pas acceptable pour quantifier le Th précisément (écart type de ~80 %) contrairement au signal du ²³²Th de la pastille RB-1 qui varie de 12000 à 15000 cps (écart type de ~20 %). L'ablation de la pastille de NMB donne également des intensités du signal des isotopes ²³⁸U et ²³²Th proches de celui du blanc mais

également sous la limite de détection (Fig. 2.10 E et F). Ainsi nous n'avons pas pu obtenir les concentrations en U et en Th des pastilles de RB-2 et de NMB pour les conditions analytiques choisies. Pour rappel ces deux poudres sont faiblement concentrées (RB, U : 0,4 $\mu\text{g/g}$ et Th 10,4 $\mu\text{g/g}$; NMB, U : 0,07 $\mu\text{g/g}$ et Th : 0,1 $\mu\text{g/g}$).

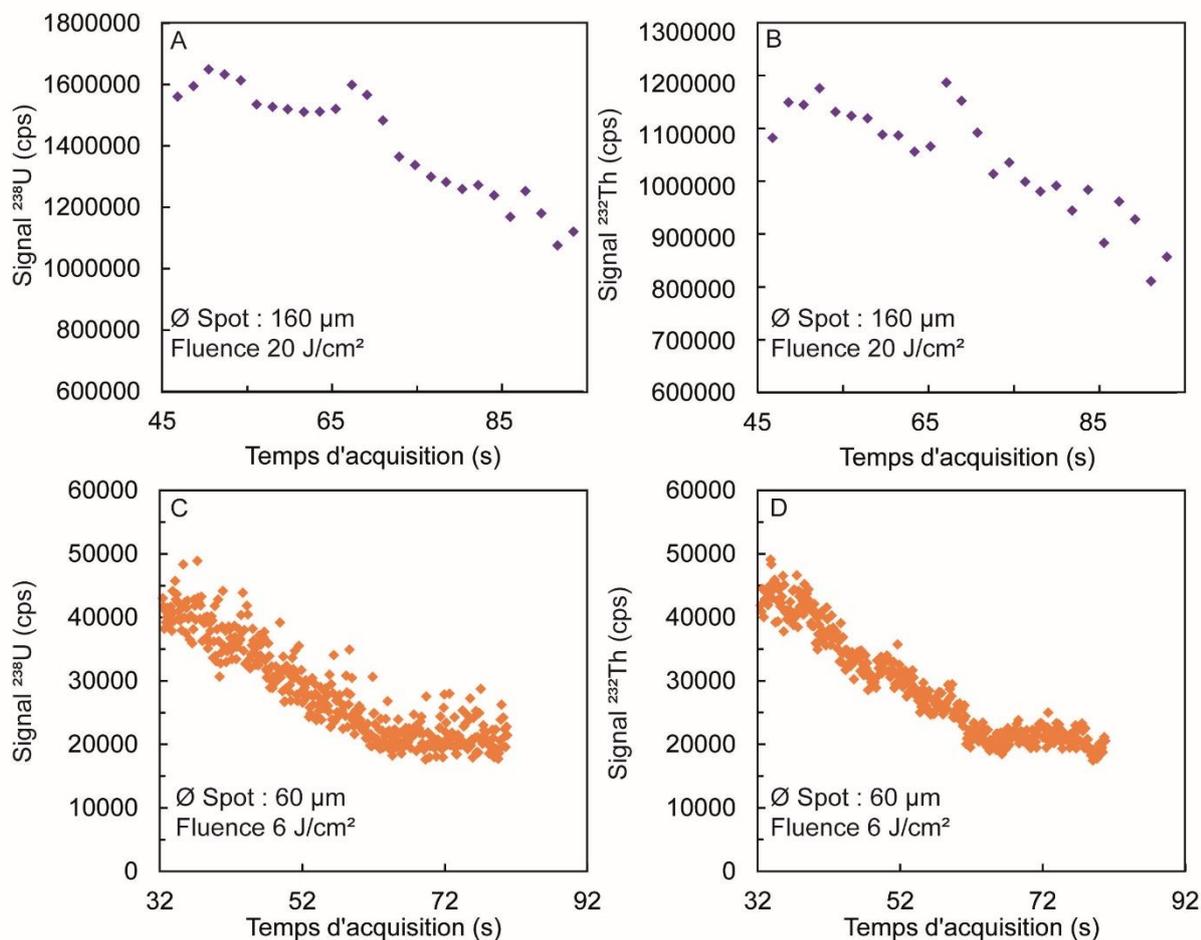


Figure 2.9. Signaux du ^{238}U (A et C) et du ^{232}Th (B et D) soustraits du blanc analytique de la pastille NMA. Les signaux A et B ont été acquis à l'IUEM (Brest) alors que les signaux C et D ont été acquis au laboratoire de GeoRessources (Nancy)

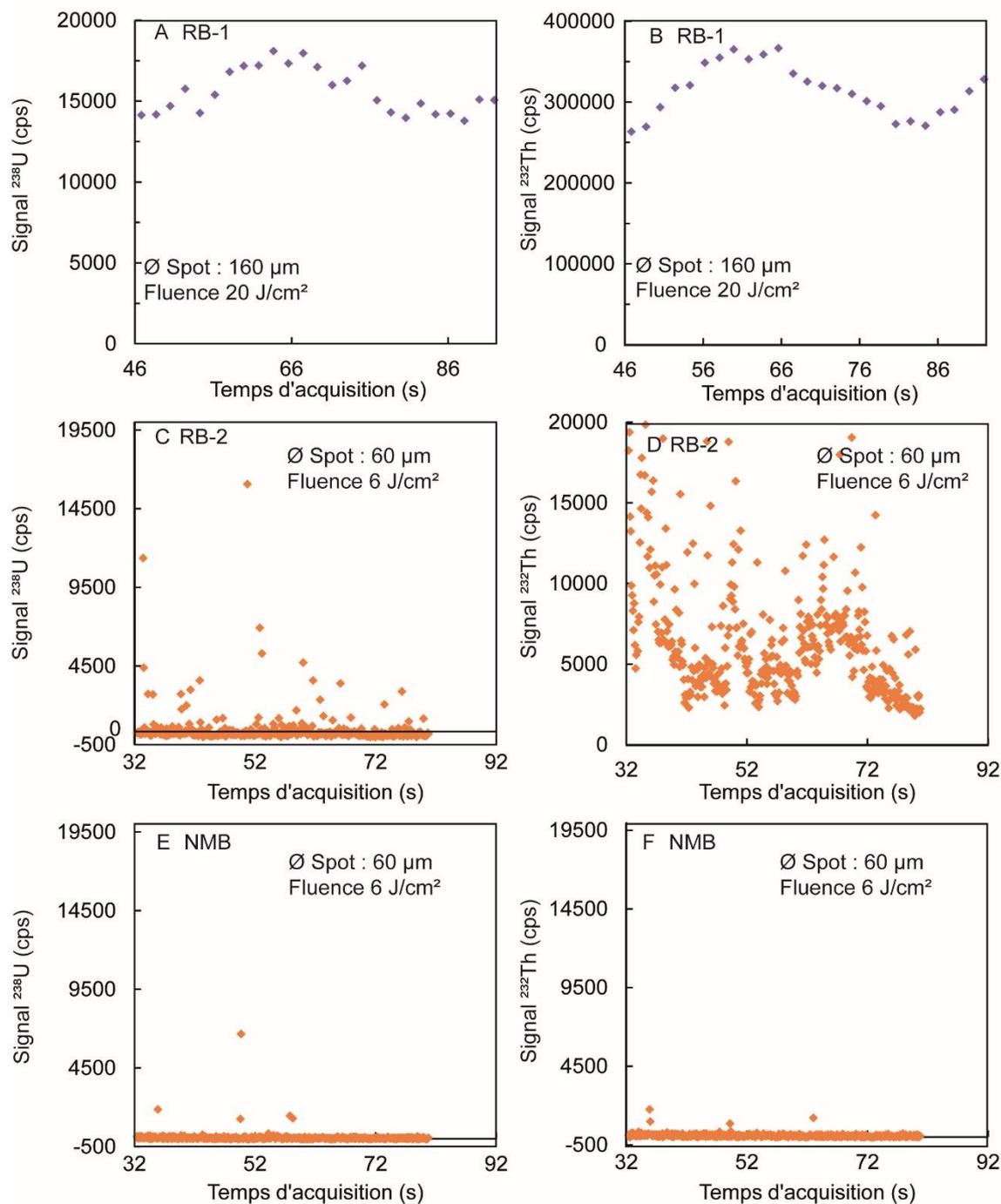


Figure 2.10. Signaux ^{238}U (A, C et E) et ^{232}Th (B, D et F) obtenus après la soustraction du blanc analytique au LA-ICP-MS. A et B sont les signaux de la pastille RB-1, C et D de la pastille RB-2 et E et F de la pastille NMB.

Au laboratoire de l'IUEM, nous avons comparé les signaux soustraits du blanc de l' ^{238}U de la pastille de RB-1 en fonction de la fluence du laser (Fig. 2.11) afin de choisir la meilleure option pour obtenir une intensité de signal nettement au-dessus du blanc. Nous remarquons qu'avec une fluence de 20 J/cm^2 , le signal est deux fois plus intense qu'avec une fluence de 10 J/cm^2 . Ce doublement d'intensité est seulement dû à un doublement de la fluence puisque le diamètre laser ici est resté inchangé ($160 \mu\text{m}$).

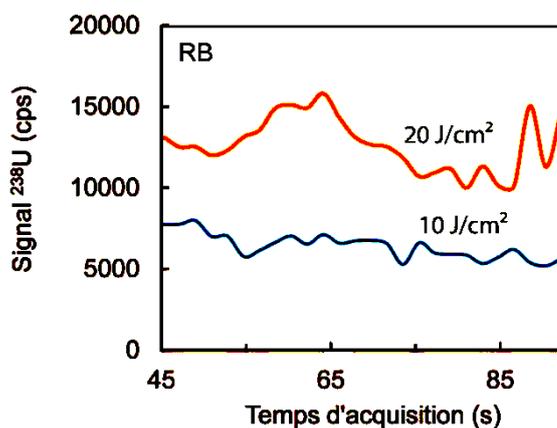


Figure 2.11. Intensité du signal du ^{238}U avec un diamètre laser de $160 \mu\text{m}$ et une fluence de 10 J/cm^2 et de 20 J/cm^2 .

Ainsi, pour la quantification de l'U et du Th faiblement concentré ($< 0,1 \mu\text{g/g}$) dans la magnétite le choix des paramètres du laser est important et il faut choisir une fluence élevée avec en plus un diamètre d'ablation large afin d'avoir un signal se trouvant au-dessus de la limite de quantification. En effet, la Figure 2.10 montre drastiquement que l'U et le Th de la pastille de RB-1 sont quantifiables contrairement aux acquisitions réalisées sur la pastille de RB-2 (fluence de 6 J/cm^2).

Avec une fluence à 20 J/cm^2 et un diamètre laser de $160 \mu\text{m}$ une quantification jusqu'à $0,001 \mu\text{g/g}$ d'U et de Th d'un cristal de magnétite est possible. En effet, nous avons quantifier l'U et le Th de magnétites naturelles de basses concentration par le LA-ICP-MS avec ces paramètres (Fig.2.12) (Schwartz et al., 2020). Ces mesures sont comparables à la gamme de concentration déterminée par la chimie humide sur la même population de magnétite (Tableau 2.5) ce qui est prometteur pour quantifier l'U et le Th des grains de magnétite et de spinelle par LA-ICP-MS.

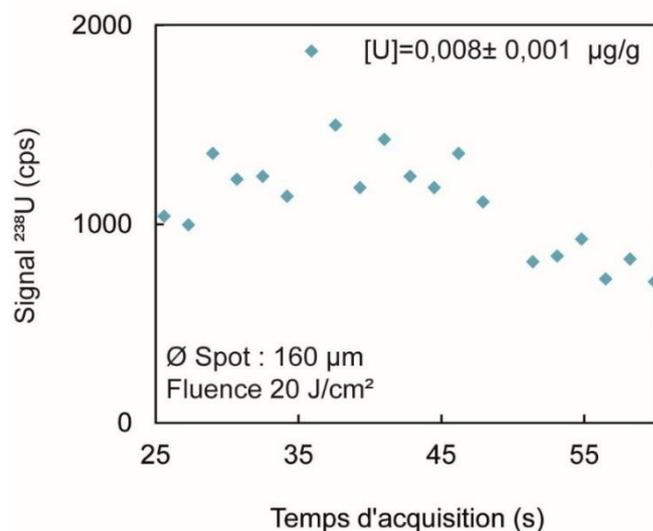


Figure 2.12. Intensité du signal LA-ICP-MS (fluence : 20 J/cm^2 ; diamètre laser : 160 μm) de l' ^{238}U d'une magnétite naturelle du Rocher Blanc (Alpes, France). Ce signal correspond à une concentration de 8 ng/g.

Tableau 2.5. Résultats des analyses quantitatives de l'U et du Th dans des grains de magnétite du Rocher Blanc (Alpes, France) par la méthode de chimie en solution et par LA-ICP-MS calibré avec le BCR-2 et le BHVO-2 (Schwartz et al., 2020).

	Chimie en solution					LA-ICP-MS				
U (ng/g)	16,2	22,7	7,8	28,7	23,2	15	5	17	8	21
Th (ng/g)	13,0	8,4	6,5	20,2	11,2	3	bdl	6	1	6

En comparant les résultats obtenue par Schwartz et al. (2020) (Tableau 2.5) et la concentration de la pastille de nanomagnétite NMB (U : 0,07 $\mu\text{g/g}$; Th : 0,11 $\mu\text{g/g}$), la quantification de cette dernière devrait donc être possible au LA-ICP-MS avec une fluence de 20 J/cm^2 et un diamètre laser de 160 μm . Elle pourrait donc également être utilisée comme étalon externe pour l'interpolation des signaux U-Th des magnétites.

Le LA-ICP-MS a ainsi une limite de détection de l'U et du Th de 0,001 $\mu\text{g/g}$ si la fluence est de 20 J/cm^2 et que le diamètre du laser est de 160 μm . Les analyses seront dispersées de 20 % pour une teneur en Th de 10,4 $\mu\text{g/g}$ (Fig. 2.10). Alors que la limite de quantification est de 0,1 $\mu\text{g/g}$ avec une fluence de 6 J/cm^2 et un diamètre de 60 μm , avec une dispersion des analyses de 80 % pour une concentration en Th de 10,4 $\mu\text{g/g}$ de Th (Fig. 2.10). La dispersion de l'âge (U-Th)/He, si les éléments pères sont mesurés par LA-ICP-MS, sera donc dépendante des paramètres laser choisis, en plus de la gamme de concentrations de ces éléments.

Les mesures de NMA-1 et de NMA-2 (Tableau 2.3) sont calibrées à partir du BHVO-2g et du BCR-2g (Jochum et al., 2016 ; informations en Annexes, S.2). Comme les nanoparticules de la pastille de NMA-2 sont diluées par l'ajout de 5 % de Starch, les concentrations sont corrigées afin d'avoir la quantité d'U et de Th d'un produit pur.

Les analyses de l'U et du Th dans les pastilles NMA-1 et NMA-2 sont similaires et sont respectivement concentrées en U à $44,9 \pm 3,9 \mu\text{g/g}$ et $49,9 \pm 1,5 \mu\text{g/g}$ et en Th à $45,3 \pm 2,6 \mu\text{g/g}$ et $50,5 \pm 2,0 \mu\text{g/g}$ (Tableau 2.6, Fig. 2-.3). Ces résultats sont très prometteurs pour réaliser des étalons inter laboratoires. En outre, la quantification de l'U et du Th dans la pastille de NMA-2 semble être plus reproductible (U : 2,8%, Th : 4,1%) que celle de la pastille de NMA-1 (U : 8,8 %, Th 5,7 % ; Fig. 2.13) : NMA-2 semble être mieux consolidée grâce au liant. Ainsi, nous validons l'utilisation d'un liant lors du pastillage car il rend les pastilles de nanoparticules moins dangereuses à manipuler, la pastille étant moins pulvérulente après l'ablation et ne risquant pas de fragmenter. Cependant, un élément peut être homogène mais ne pas être exacte par rapport à sa valeur proposée. L'U et le Th dans ces deux pastilles, malgré les écart-types faibles sur la mesure et une dispersion statistique des mesures limitée, présentent des teneurs différentes de celles obtenue par la méthode dilution isotopique (Fig. 2.13). Leurs teneurs en U et en Th sont systématiquement surestimées. Cette surestimation est dû à un effet de matrice liée à l'utilisation du BHVO-2g et du BCR-2g comme étalons externes. Cela démontre, encore une fois, l'importance d'avoir un étalon externe proche de la chimie de l'échantillon.

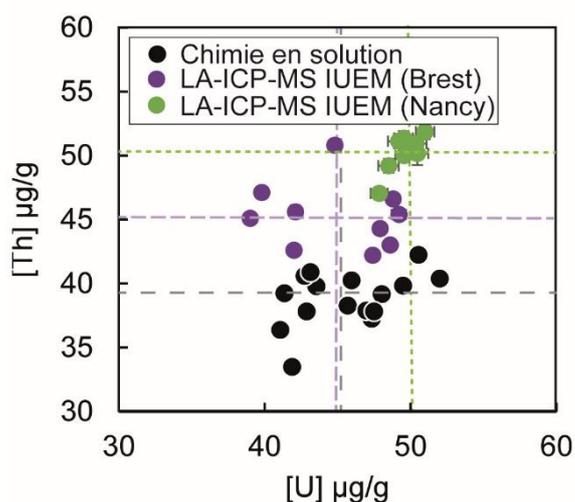


Figure 2.13. Concentrations en U et Th de la nanomagnétite A (NMA) suivant la méthode utilisée : chimie en solution, LA-ICP-MS sur pastille pure (Brest) et sur pastille avec 5 % de Starch (Nancy).

Tableau 2.6. Concentrations de l'U et du Th dans les nanomagnétites obtenues par la méthode LA-ICP-MS

	U ($\mu\text{g/g}$)	$\pm 2\sigma$	Th ($\mu\text{g/g}$)	$\pm 2\sigma$
Nom du spot ablation				
NMA-1 1	49,2	0,5	45,4	0,3
NMA-1 2	48,6	0,4	43,0	0,3
NMA-1 3	47,4	0,4	42,2	0,3
NMA-1 4	47,9	0,4	44,3	0,3
NMA-1 5	48,8	0,4	46,6	0,4
NMA-1 6	39,8	0,4	47,1	0,4
NMA-1 7	39,0	0,4	45,1	0,3
NMA-1 8	44,8	0,4	50,8	0,4
NMA-1 9	42,1	0,4	45,6	0,5
NMA-1 10	42,0	0,4	42,6	0,3
	Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	Écart type (%)	Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	Écart type (%)
NMA-1	44,9	8,8	45,3	5,7
Nom du spot ablation				
NMA-2 1	48,3	0,7	48,9	0,5
NMA-2 2	49,0	0,7	50,8	0,6
NMA-2 3	50,8	0,6	51,5	0,6
NMA-2 4	49,9	0,6	50,4	0,6
NMA-2 5	47,7	0,6	46,7	0,5
NMA-2 6	51,4	0,7	53,3	0,9
NMA-2 7	52,7	0,8	54,1	0,6
NMA-2 8	49,3	0,6	50,9	0,6
NMA-2 9	50,3	0,6	49,8	0,6
NMA-2 10	49,1	0,6	49,1	0,5
	Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	Écart type (%)	Moyenne ($\mu\text{g/g}$)	Écart type (%)
NMA-2	49,9	2,8	50,5	4,1

2.3. Conclusion

Cette étude démontre que la distribution des âges (U-Th)/He de la magnétite et du spinelle résulte principalement de la difficulté à mesurer précisément les éléments pères. Des grains de magnétites ayant une concentration en U et en Th inférieure à $0,01 \mu\text{g/g}$ présenteront une erreur sur l'âge MgHe de 22%, alors que pour des concentrations d'éléments pères plus élevées ($> 0,4 \mu\text{g/g}$) l'âge MgHe pourra être déterminé avec une erreur de 11 %. Il n'y a pas d'étalon à base de magnétite et de spinelle pour l'U et le Th et nous avons donc caractérisé l'U et le Th de divers échantillons de magnétite et de spinelle naturels et synthétiques afin de les utiliser comme étalon en chimie en solution et au LA-ICP-MS. L'accès à des étalons de structure cristalline et de chimie semblable à l'échantillon à analyser permet 1) d'effectuer les mêmes étapes de la mise en solution de ces oxydes (qui est différent des silicates) et de la préparation de ces solutions, permettant d'avoir une validation et une confiance dans les résultats des éléments en trace et 2) de diminuer les effets de matrice à l'ablation laser (LA)-

ICP-MS afin de quantifier plus précisément l'U et le Th en in-situ. La nanomagnétite A synthétique que nous avons développée a permis d'améliorer de 28 % la justesse des concentrations d'U et du Th dans la magnétite par ablation laser (nous pouvons attendre des résultats de concentration d'U juste à 2 % avec la calibration NMA contrairement avec la calibration par des silicates ou la justesse de l'U est dévié de 30%). Nous avons également synthétisé des nanomagnétites moins concentrées en U et en Th (NMB) afin de s'approcher des concentrations naturelles d'une magnétite. Cependant, à partir d'une certaine concentration ($< 0,10 \mu\text{g/g}$) d'U et de Th à quantifier, la fluence ainsi que le diamètre du laser doivent être assez grands (respectivement 20 J/cm^2 , $160 \mu\text{m}$) afin de pulvériser assez de matière pour que l'intensité du signal de ces éléments soient au-dessus du blanc analytique.

Notre étude démontre, également, que la dispersion des résultats U-Th dans les spinelles, par une analyse en solution ou au LA-ICP-MS, sont similaires et, qu'une datation LA-ICP-MS serait la solution pour obtenir des âges SpHe puisque la dissolution de ce minéral est complexe (Bombe PARR®, acide meurtrier : HF et dangereux : eau régale et HClO_4). Le développement d'étalons de spinelle synthétique est en cours et les premiers résultats au LA-ICP-MS sont prometteurs ; on constate que l'U et le Th s'incorpore de manière homogène dans le batch de nanospinelle alumineux. Ces travaux de développement d'étalons (magnétite et spinelle) permettront d'appliquer cette méthode de datation avec plus de justesse mais également plus simplement via l'utilisation du LA-ICP-MS, ouvrant ainsi au monde scientifique la possibilité d'analyser l'U et le Th dans les oxydes sans réaliser les lourdes étapes de la méthode de chimie en solution.

La Figure 2.14 compare les concentrations d'U et de Th dans des échantillons de magnétite et de spinelle qui ont été datés par la méthode (U-Th)/He en fonction de la concentration d'U et de Th dans les échantillons de cette étude. Dans le futur afin de s'approcher des concentrations naturelles du spinelle (Fig. 2-14B), la synthèse de spinelle présentant des concentrations en U et Th similaires au NMB serait une voie prometteuse pour la calibration de la méthode SpHe.

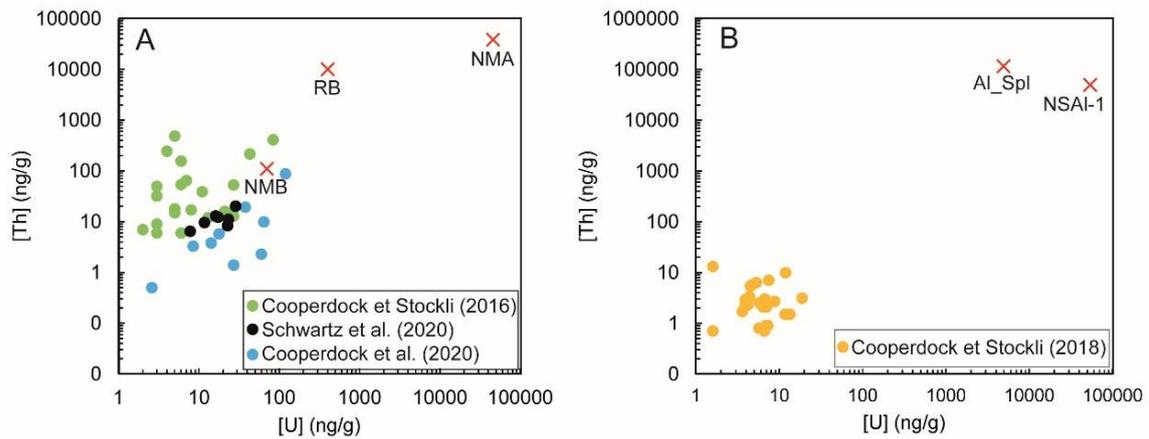


Figure 2.14. Concentrations de l'U et du Th de grains de magnétite (A) et de grains de spinelle (B) qui ont été datés comparé à la concentration d'une magnétite naturelle (RB) d'un spinelle naturel (Al_Spl) et d'échantillons synthétiques (NMA, NMB et NSAI-1) que nous avons caractérisé. Toutes ces concentrations ont été obtenues par la méthode de dilution isotopique mis à part celles de NSAI-1 qui ont été déterminées au LA-ICP-MS.

En plus d'une difficulté à quantifier l'U et le Th dans ces oxydes, la deuxième limitation pour l'utilisation de cette méthode (U-Th)/He est que les âges de refroidissement MgHe et SpHe sont difficilement interprétables car le comportement de l'He dans la magnétite et dans le spinelle est toujours mal compris. Blackburn et al. (2007) ont proposé que la température de fermeture de l'He dans la magnétite est de 250°C +/- 40°C. Cette valeur est obtenue sur la base d'une seule expérience de diffusion dans un grain de magnétite provenant d'une kimberlite (Bala, Kansas). Cependant, Cooperdock et al. (2016) obtiennent des âges MgHe pour des températures inférieures à 200 °C (Fig. 0.2, Chapitre d'Introduction générale) ce qui est en désaccord avec la Tc obtenue par Blackburn et al. (2007). Le Chapitre 3 présente des résultats expérimentaux de la diffusion de l'He dans cinq grains de magnétite naturelle. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par un modèle de physique quantique sur la position de l'He dans les défauts cristallins de la magnétite et les implications sur sa diffusivité en volume dans ce minéral. Ce modèle, est décrit dans l'article de Bassal et al. (2022) dont je suis co-auteure, il est en Annexe (S.1.2). Ce travail montre que la diffusivité de l'He radiogénique dépend de la densité de défauts cristallins qui dépend elle-même de l'âge thermochronologique du grain de magnétite.

Chapitre 3 : Approche expérimentale de la diffusion de l'He dans la magnétite

Résumé

Dans ce chapitre, nous recherchons à déterminer la température de fermeture de l'He dans la magnétite. Bassal et al. (2022) montrent, sur la base de calculs quantiques, que les défauts de la maille cristalline de la magnétite contrôlent fortement la température de fermeture qui varie de 200 à 280 °C. Nous avons réalisé des expériences de diffusion de l'He à partir de cinq cristaux de magnétite du Rocher Blanc (Alpes, France, Schwartz et al., 2020) dopés en He. Cet enrichissement a été effectué en maintenant une température de 300 °C et de 500 °C dans deux autoclaves sous pression d'He. Ces dispositifs expérimentaux ont permis d'implanter 250000 fois plus d'He que ce qui est contenu dans les grains naturels. Les résultats de nos expériences de diffusion de l'He par chauffage des grains par paliers de températures ont été comparés avec les données de Blackburn et al. (2007) mais également avec les résultats issus des calculs quantiques de Bassal et al. (2022). Ces deux dernières sont en accord entre elles car les calculs quantiques reproduisent l'expérience de Blackburn et al. (2007). De plus, Bassal et

al. (2022), ont calculé les paramètres de diffusion (énergie d'activation, coefficient de diffusion, température de fermeture) de l'He dans les cristaux de magnétite datés par Schwartz et al. (2020) qui proviennent du même lot des grains que nous avons dégazé. Cependant, nous n'avons pas reproduit ces résultats. En effet, le chauffage à 300 °C sous pression d'He des grains en autoclave pendant 8 semaines n'a pas permis de rendre homogène l'implantation de l'He dans les cristaux, et la loi d'Arrhenius ne peut donc pas être appliquée. Alors que le chauffage à 500 °C pendant 4 semaines permet d'incorporer homogènement l'He dans les grains de magnétite, l'énergie d'activation correspondante (60 kJ/mol) est trois fois moins importante que celle obtenue par l'expérience de Blackburn (202 kJ/mol) et même inférieure à l'Ea calculée par Bassal et al. (2022) pour un cristal sans défaut (93 kJ/mol). 50 % de l'He implantés par dopage se sont implantés dans les défauts cristallins ponctuels et 50 % restent dans les interstices naturelles de la maille cristalline. Cependant, l'alpha dose est bien plus élevée ($10^{17} \alpha/g$) que celle déterminée dans ces mêmes magnétites sans dopage ($10^{12} \alpha/g$). Ainsi, tout les défauts cristallins des grains de magnétites dopés ont été comblés par l'He empêchant le reste de l'He de s'y implanter. Cela a résulté que, l'He, dans ces grains de magnétites, a diffusé de la même manière que dans un cristal sans défaut. Nos expériences de diffusion de l'He peuvent difficilement être représentatives d'un cas de magnétite naturelle.

Introduction

L'He diffuse hors du cristal lorsque la température est suffisamment élevée pour augmenter la cinétique des atomes d'He. La température de fermeture (T_c) selon Dodson (1973) est la température à laquelle 50% de l'He est retenu dans la maille cristalline. Cette température est dépendante de la structure et du volume du grain mais également de la vitesse de refroidissement du minéral (équation 5, Chapitre 1). Afin d'interpréter avec ce thermochronomètre un âge il faut connaître la T_c du cristal qui a été daté. En effet, l'âge attendu est celui où le minéral a atteint l'isotherme T_c et à partir duquel l'He commence à s'accumuler dans la maille cristalline. C'est donc un âge d'exhumation.

La température de fermeture de la magnétite a été calculée par Blackburn et al. (2007) à partir d'une expérience de diffusion par palier de température (de 500 °C à 900 °C) d'une magnétite magmatique de la kimberlite de Bala daté du Crétacé. La T_c obtenue est de $\sim 250 \text{ °C} \pm 40 \text{ °C}$ pour une exhumation de 10 °C/Ma et une sphère de rayon équivalent de $250 \text{ }\mu\text{m}$. Ce résultat est très important car il a permis d'envisager que la magnétite, retenant l'He dans sa

structure, pouvait être datée par la méthode (U-Th)/He ouvrant la voie à la datation de l'exhumation des roches mafiques et ultramafiques. Cette température de fermeture de l'He dans la magnétite a cependant été obtenue par une seule étude (Blackburn et al., 2007). Les résultats des âges de grains de magnétite provenant de gabbro ferro-titanés de l'ophiolite ouest alpine, Rocher Blanc (Fig 3.1A ; Schwartz et al., 2020 en annexes) sont en accord avec cette température de fermeture. En effet, l'âge d'exhumation de ces roches a été contraint par des âges de traces de fissions d'apatite (AFT) et de zircon (ZFT). La température de fermeture de la magnétite, calculée par Blackburn et al. (2007), se situe entre celle des AFT (100°C) et celle des ZFT (300°C) et les âges obtenus par la méthode MgHe se situent entre les âges AFT et ZFT, ce qui concorde avec le chemin d'exhumation prédit. Les âges MgHe couplés avec d'autres méthodes de datation (Ar-Ar, ZFT, AFT), permettent de raffiner les chemins d'exhumation P, T, t obtenus par l'utilisation des méthodes d'inversion numérique (Fig. 3.1A). Cependant, Cooperdock et al. (2016) ont interprété des âges MgHe comme étant l'âge où l'isotherme franchi est inférieur à la température de fermeture ZHe (Fig. 3.1B), ce qui est en désaccord avec le résultat de la T_c de Blackburn et al. (2007) qui proposent que la température de fermeture soit de 250 ± 40 °C et supérieur à la T_c de la datation ZHe . Ainsi, cette T_c dans la magnétite, est toujours mal comprise.

Dans ce chapitre, nous proposons de présenter, tout d'abord, l'article de Bassal et al. (2022), se trouvant intégralement en annexes (Section A.1.2). Cette étude se base sur des calculs quantiques au Laboratoire de physique des deux infinis Irène Joliot-Curie (IJCLab, Paris Saclay) qui modélisent la diffusivité de l'He dans le réseau cristallin de la magnétite afin d'en déduire une température de fermeture pour les applications thermochronométriques. Dans une seconde partie, les résultats d'expériences de dégazage de cinq grains de magnétite enrichis artificiellement en He sont décrits et discutés.

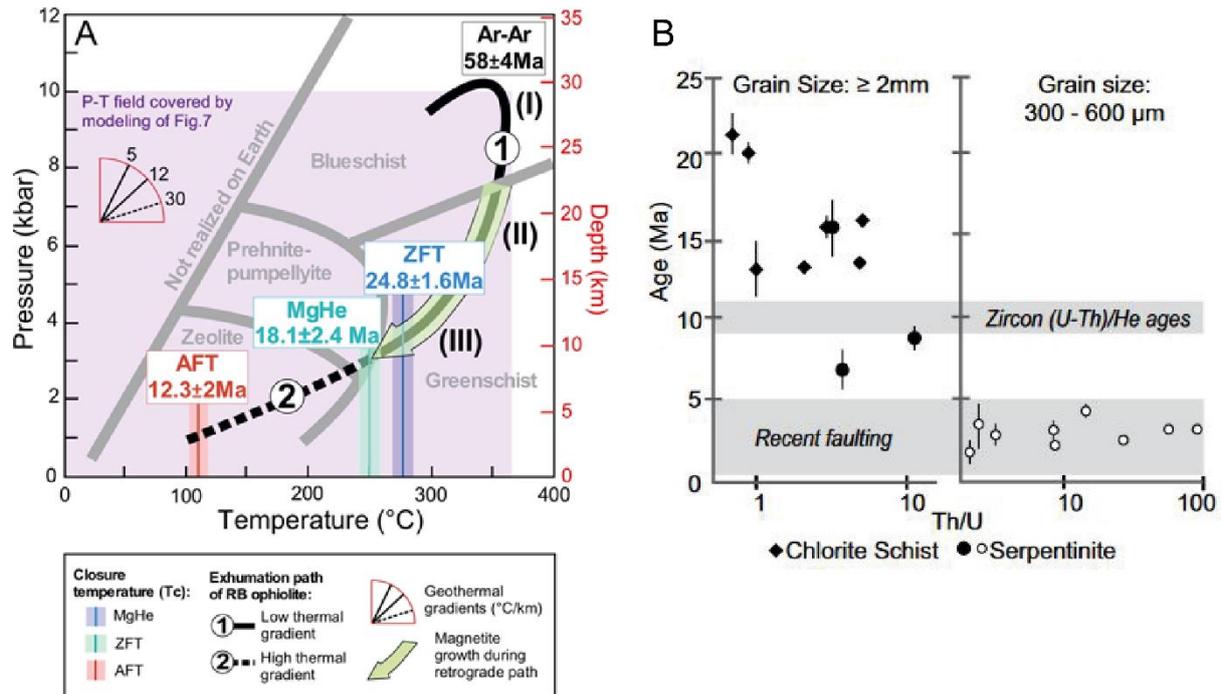


Figure 3.1. A. Interprétation de l'âge d'exhumation MgHe des grains de magnétite de l'ophiolite ouest Alpine (Rocher Blanc). Cet âge est placé sur le chemin P, T, t à une température de 250 °C correspondant à la Tc obtenue par Blackburn et al. (2007) ; B. Interprétation des âges MgHe de magnétites de l'ophiolite de Grèce (Cooperdock et al., 2016). Les âges se situant entre 10 et 5 Ma ne sont pas cohérents avec la température de fermeture déterminée par Blackburn et al. (2007) car ils se situent en dessous des âges (U-Th)/He du zircon (Tc < 180 °C).

3.1. Le modèle quantique de la diffusion de l'He dans la magnétite “Role of Defects and Radiation Damage on He Diffusion in Magnetite : Implication for (U-Th)/He Thermochronology” Bassal et al. (2022).

Cette étude est réalisée pour comprendre, à l'aide de calculs de physiques quantiques, comment l'He est retenu dans la structure cristalline de la magnétite. L'article est en annexes (section A.1.2.) et toutes les figures de cette première partie sont celles de l'article. J'ai été associée à celui-ci car les résultats de mes expériences devaient y figurer. Cependant, étant difficilement interprétables, ils n'y apparaissent pas. Ainsi, mis à part la participation pour l'écriture de l'introduction et la relecture de l'article je n'ai pas participé à l'acquisition et à l'interprétation des données. Par contre, les résultats de ce travail ont des applications directes dans le cadre de mes travaux de thèse et je vais donc les décrire en détail. Les calculs à l'échelle

atomique ont nécessité de définir un certain nombre de défauts cristallins (Fig. 3.2) comme sites d'accueil de l'He. Ces défauts sont principalement de deux catégories : les défauts ponctuels (lacunes) et les défauts de reculs créés lors de la désintégration radioactive de l'U et du Th. Les lacunes peuvent être présentes lors de la cristallisation de la magnétite (défauts naturels comme des formations de paires de fer de Frenkel ou une incorporation d'éléments traces dans la structure cristalline) mais peuvent être également produites pendant la désintégration radioactive, lorsque les atomes, sur la trajectoire de la particule alpha, sont déplacés par celle-ci. Enfin, des défauts plus larges se forment avec le recul de l'élément fils pendant la décroissance radioactive. L'objectif du calcul est de définir pour chacun des sites d'accueil de l'He, l'énergie nécessaire pour l'en extraire (notion d'énergie d'insertion). Plus cette énergie sera élevée plus l'He sera retenu dans son site.

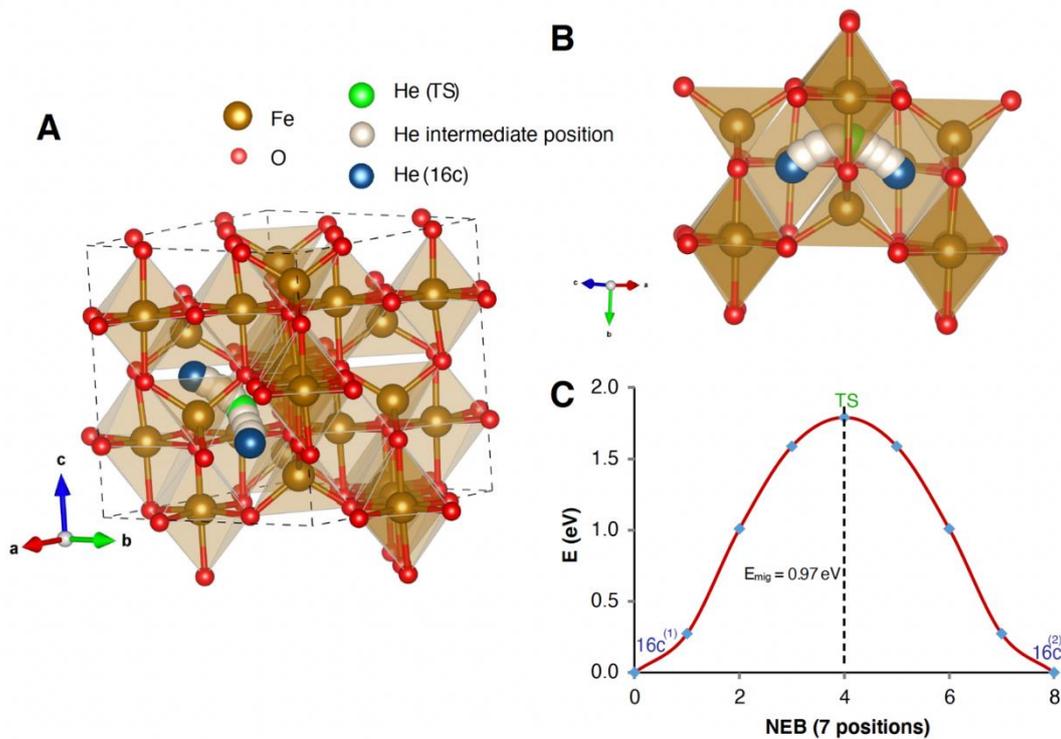


Figure 3.2. A et B. Représentation d'une maille de la magnétite sans défaut avec le déplacement de l'He d'un site interstitielle à un autre suivant deux vues différentes. C. Evolution de l'énergie de l'He entre deux sites interstitiels passant par un état de transition (TS).

Les calculs de la diffusion de l'He simulent les trajectoires de l'He en fonction du temps et la probabilité des sauts de l'He d'un site à un autre (Fig. 3.2A et B) dans des mailles cristallines avec plus ou moins de défauts. Suivant le type et la densité de défauts dans la maille cristalline de la magnétite (Tableau 3.1), ces données permettent de quantifier les énergies de

migration et d'insertion de l'He d'un site à un autre et, de calculer l'énergie d'activation (E_a en kJ/mol) et le coefficient de diffusion de l'He à une température donnée (D en cm^2/s).

Dans un cristal sans défaut, l'énergie d'insertion de l'He (109 kJ/mol) est plus importante que celle nécessaire à l'insertion de l'He dans un défaut ponctuel (48 kJ/mol). Cette énergie est nulle pour l'insertion de l'He dans un défaut radioactif de recul.

A contrario, l'énergie nécessaire à l'He pour quitter un défaut de recul est plus importante (202 à 269 kJ/mol) que celle pour migrer d'un défaut ponctuel (171 kJ/mol) ou d'un site interstitiel (95 kJ/mol).

En résumé, l'He est mieux retenu dans un défaut de recul radioactif alpha car l'énergie d'insertion nécessaire est plus faible et, que l'énergie mise en œuvre pour quitter ces sites est plus importante. De plus, température de fermeture et les paramètres de diffusion de l'He d'une magnétite vont dépendre de la quantité de défauts et du type de défauts de la maille cristalline.

Tableau 3.1. Paramètres de diffusion d'une maille cristalline de magnétite suivant le type de défaut pour un rayon de sphère de 250 μm et un gradient d'exhumation de 10 $^\circ\text{C}/\text{km}$.

Maille	$E_{\text{insertion}}$ (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)	D_0 (cm^2/s)	T_c ($^\circ\text{C}$)
Sans défaut	109	95	$3,1 \times 10^{-3}$	35
Avec défauts ponctuels	48	171	$3,7 \times 10^{-2}$	110-150
Avec défauts de radiation	0	202 à 269	$1,8 \times 10^3$	150-280

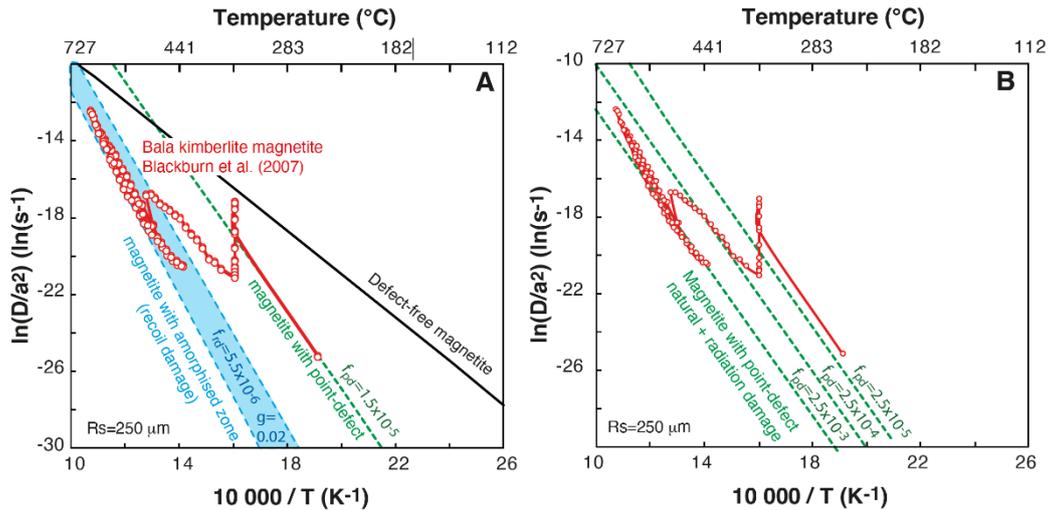


Figure 3.3. A et B : Diagramme d'Arrhenius $\ln(D/a^2)$ vs $10000/T$. Les données expérimentales de diffusion de l'He dans la magnétite par Blackburn et al. (2007) sont comparées avec les calculs de cette étude pour un rayon de sphère de $250 \mu m$. A : la ligne noire représente la diffusion de l'He dans une magnétite sans défaut, la ligne verte la diffusion de l'He dans une magnétite avec des défauts ponctuels et la zone bleue représente la diffusion de l'He dans une magnétite avec des dommages de reculs. B : les lignes vertes représentent différents types de défauts ponctuels (naturels et fait pendant la désintégration radioactive).

Cette étude a également simulé les paramètres de diffusion de l'He de la magnétite dégazée lors de l'expérience de dégazage de Blackburn et al. (2007) afin de pouvoir comparer les résultats des calculs quantiques avec la seule étude expérimentale disponible. Cette simulation prend en compte l'âge de la magnétite pour estimer la densité de défauts radioactifs dans la structure cristalline. Les résultats de l'expérience de diffusion de Blackburn et al. (2007) sont très bien reproduits par cette modélisation et montrent que l'He a plusieurs domaines de diffusion (Fig. 3.3) : les défauts ponctuels et les défauts formés par le recul de l'élément fils lors de la désintégration de l'élément père. Ces derniers défauts étant assez larges pour ne coûter que très peu d'énergie d'insertion à l'He (Tableau 3.1).

La diffusion de l'He dans la magnétite est mieux comprise grâce à ces calculs de physiques quantiques. Les températures de fermeture de l'He dans la magnétite utilisée pour l'expérience de diffusion de Blackburn et al. (2007) ainsi que celle des cristaux de magnétite du Rocher Blanc (Alpes, France ; Schwartz et al., 2020), ont pu être replacées dans la Figure 3.4, en calculant le nombre de défauts de radiation (ponctuels et de reculs) à partir de leurs âges. Cette Figure 3.4 montre la variation de la température de fermeture de la magnétite suivant le type et la densité des défauts cristallins. D'après ces calculs, la T_c de la magnétite de Bala (Blackburn et al., 2007) et celle de la magnétite du Rocher Blanc (Schwartz et al., 2020) sont différentes, montrant bien que pour interpréter l'âge thermochronologique (U-Th)/He d'une magnétite il faut calculer la T_c à partir du nombre de défauts naturels et radioactifs (alpha dose),

ces derniers étant dépendant de la concentration en U, en Th et en Sm et de l'âge de formation de la magnétite.

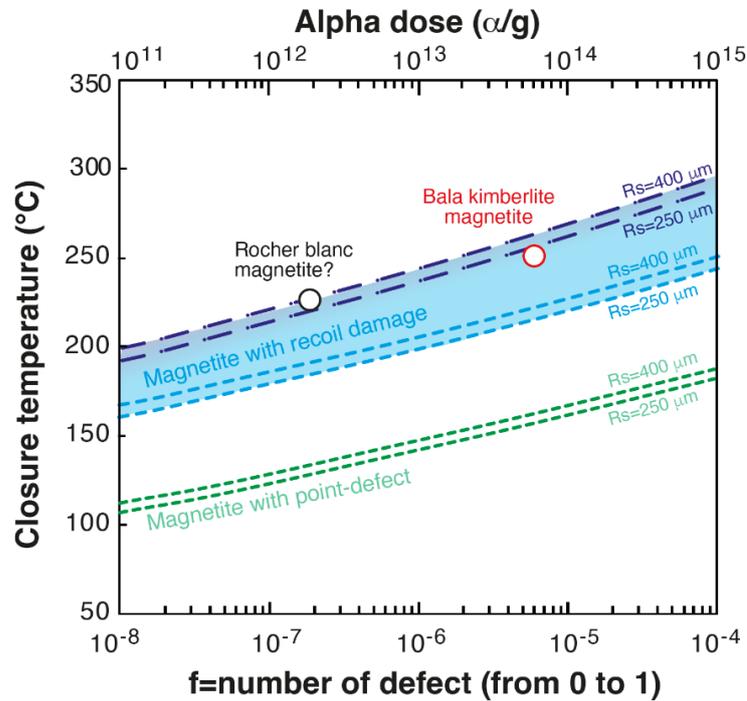


Figure 3.4. Représentation de la température de fermeture en fonction de la dose d'alpha (dose d'He) et du nombre de défauts dans la structure cristalline d'une magnétite pour un rayon de sphère de 250 μm et de 400 μm . La magnétite de Bala (Blackburn et al., 2007) et celle du Rocher Blanc (Schwartz et al., 2020) ont pu être replacées dans ce graphique connaissant leurs âges.

Pour conclure, d'après ces calculs quantiques, la température de fermeture de l'He dans la magnétite varie de 200 °C à 280 °C, ce qui est en accord avec l'expérience de Blackburn et al. (2007). De plus, cette température est dépendante du nombre de défauts (ponctuels et de reculs). Ces calculs quantiques ont considérablement amélioré l'interprétation de l'application de la méthode thermochronologique (U-Th)/He car, connaissant l'âge d'un grain de magnétite, il est possible d'estimer le nombre de défauts dans la structure cristalline, et donc de calculer la valeur de la température de fermeture qui est différente pour chaque population de magnétite et, ainsi, interpréter géodynamiquement l'âge d'exhumation.

La suite de ce chapitre présente nos expériences de diffusion de l'He dans la magnétite qui seront discutées en les comparant avec les résultats de l'expérience de Blackburn et al. (2007) et ceux des calculs quantiques de Bassal et al. (2022).

3.2. Expériences de diffusion de l'He dans la magnétite : comparaison avec le modèle quantique et avec l'expérience de Blackburn et al. (2007)

3.2.1. Mise en place du dispositif de chauffage pour la dégazage de l'He

Pour qu'une expérience de diffusion à une échelle de temps courte (quelques jours) soit représentative d'un système thermique actif sur plusieurs millions d'années, il faut chauffer le minéral à des températures très élevées sur de courtes durées (McDougall et Harisson, 1988 ; Farley et al., 1999). Farley et al. (1999) ont proposé un système expérimental de chauffage du grain à dégazer permettant de diminuer l'erreur liée à une approximation de la température de chauffage du grain à ± 2 °C et d'obtenir des coefficients de diffusion à une température donnée reproductible. Nous avons donc reproduit ce dispositif de chauffage (Fig. 3.5). Il est composé d'une ampoule halogène d'une puissance de 82 W qui rayonne à travers la fenêtre en saphir pour chauffer l'échantillon emballé dans une feuille de Nb et disposé dans une chambre sous vide. L'échantillon est maintenu au centre de la cellule, au point focal de la lampe, par deux fils métalliques verticaux afin de minimiser la perte de chaleur par conduction thermique par contact du grain avec les éléments de la chambre. De même, cette chambre est maintenue sous un vide de 10^{-6} bar tout au long de l'expérience, afin de minimiser les échanges thermiques par conduction/advection d'air. Les fils métalliques tenant l'échantillon sont connectés à deux thermocouples (Ketler®) en contact direct de l'échantillon afin de connaître précisément la température de l'enveloppe de Nb (où se trouve le grain) et l'ampérage de l'ampoule. L'ampoule utilisée, lors de nos expériences, est une ampoule (*Philips Fibre optic lamp*, type 6423FO) avec une puissance maximale de 15 V et 150 W et peut chauffer l'échantillon jusqu'à 600 °C. Elle est toujours changée avant une nouvelle expérience de diffusion afin de s'assurer qu'elle puisse fonctionner en continue le long d'une expérience. Le temps de chauffe et la tension de la lampe (mV) sont pilotés par un programme sur LabView®. La tension imposée dans cette étude varie de 0,1 V correspondant à ~ 30 °C jusqu'à 0,95 V (~ 600 °C). La cellule de diffusion est connectée à la ligne VG de purification et d'analyse de l'⁴He (Gautheron et al., 2020 ; cf. Chapitre 1 pour les informations de cette ligne).

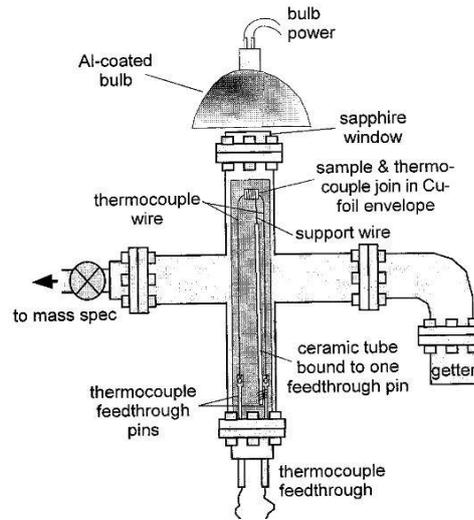


Figure 3.5. Schéma de Farley et al. (1999) représentant le système de chauffage utilisé lors de nos expériences de diffusion de l'He.

3.2.2. Détermination des paramètres de diffusion de l'He à partir d'une expérience

Entre chaque palier de température, le gaz ayant diffusé hors du cristal circule le long de la ligne de purification jusqu'au spectromètre de masse quadrupolaire où la quantité d'He dégazé est mesurée (Chapitre 1). Le blanc analytique de l'⁴He est soustrait des quantités d'⁴He ayant diffusé. Puis, la fraction d'⁴He, à chaque palier de température, est obtenue en divisant la quantité d'⁴He ayant diffusée par la quantité totale d'⁴He. A partir de cette fraction d'He nous obtenons la fraction cumulée d'He (Fc en %) afin de calculer le coefficient de diffusion de l'He à une température donnée (D en cm²/s). D est calculé à partir des équations de Fechtig Kalbitzer (1966) ci-dessous (19 à 21) :

Pour une fraction d'He (Fc) ≤ 10 % :

$$D = \frac{Fc^2\pi R^2}{36t} \quad (19)$$

Avec D le coefficient de diffusion à une température donnée en cm²/s et R la constante des gaz parfaits en J.mol⁻¹.K⁻¹

Pour un Fc < 90 % :

$$D = \frac{R^2}{\pi^2 t} \left(2\pi - \frac{\pi^2}{3} Fc - 2\pi \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} Fc} \right) \quad (20)$$

Pour un $F_c > 90\%$:

$$D = -\frac{R^2}{\pi^2 t} \ln\left[\frac{\pi^2}{6}(1 - F_c)\right] \quad (21)$$

Puis, le diagramme d'Arrhenius est construit avec en abscisse la température ($10000/T$ en K) et en ordonnée $\ln(D/a^2)$ en cm^2/s pour chaque température avec a le rayon moyen de la sphère équivalente de l'échantillon (en cm). A partir de ce diagramme nous obtenons une courbe d'équation $y = cx + b$.

Suivant la loi d'Arrhenius (22), l'énergie d'activation (E_a) est obtenue en multipliant la pente c de la droite par la constante des gaz parfaits (23).

$$D = D_0 \times e^{-E_a/RT} \quad (22)$$

Avec D_0 le coefficient de diffusion pour une température infinie en cm^2/s ; et T la température en K.

$$E_a = c \times R \quad (23)$$

D_0 est quant à lui obtenu à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine (b ; 24) :

$$\ln\left(\frac{D_0}{a^2}\right) = b \quad (24)$$

3.2.3. Test préliminaire : expérience de diffusion de l'He dans l'apatite de Durango

Nous avons tout d'abord réalisé une expérience de diffusion par dégazage par palier de température de l'He dans une apatite de Durango afin de s'assurer que nous obtenons les mêmes résultats que l'expérience de Farley (2000) et de Ildeman et al. (2018) afin de valider notre dispositif de diffusion. Pour cela, un fragment de Durango avec un rayon de sphère de $412\ \mu\text{m}$ (Fig. 3.8) a été emballé dans une feuille de Nb et placé dans la chambre à vide et puis chauffé par paliers comme décrit plus haut (Fig. 3.5). Le grain a été chauffé de $313\ \text{°C}$ à $795\ \text{°C}$ avec une augmentation progressive de la température pour chaque nouveau palier de chauffage. Il y a 72 paliers de température où le grain est chauffé pendant 45 min à température constante. Les températures de chauffage et le temps de chauffage à chaque palier sont donnés dans les annexes (Section S.3). La totalité de l'He ayant diffusée hors du cristal de Durango est de $5,3 \cdot 10^{-9}\ \text{mol/g}$ (Tableau 3.2).

La figure 3.6 représente un diagramme d'Arrhenius où notre expérience (ligne rose) est comparée avec celles de Farley (2000). Ces dernières sont représentées ici à partir des E_a obtenues par Farley (2000) et ne sont pas les courbes brutes des expériences. Notre résultat d'expérience a la même pente que les données de Farley (2000) avec un $\ln(D_0/a^2)$ plus faible ($10,9 \text{ cm}^2/\text{s}$ contre $13,9$ à $20,1 \text{ cm}^2/\text{s}$) car notre grain de Durango était plus grand ($R_s = 412 \text{ }\mu\text{m}$) que les grains dégazés lors des expériences de Farley (2000 ; $R_s = 44 \text{ }\mu\text{m}$ à $180 \text{ }\mu\text{m}$). Les résultats des expériences de diffusion de l'He dans l'apatite de Durango sont en bon accord avec les résultats de Farley (2000) qui a obtenu une E_a comprise entre 118 et 153 kJ/mol et un $\log(D_0)$ de $1,5 \text{ cm}^2/\text{s}$. Avec notre expérience, pour un grain avec un rayon de sphère de $412 \text{ }\mu\text{m}$ nous obtenons une E_a de 135 kJ/mol et un $\log(D_0)$ de $1,3 \text{ cm}^2/\text{s}$.

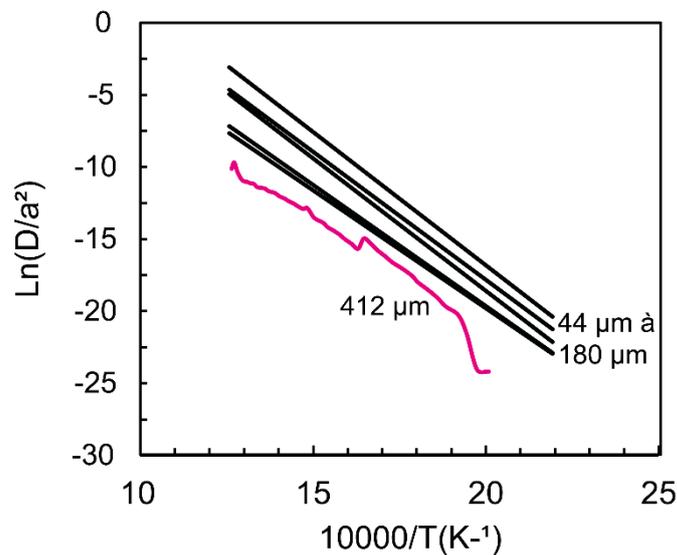


Figure 3.6. Diagramme d'Arrhenius représentant l'expérience de diffusion de l'He réalisée sur un grain de Durango de $412 \text{ }\mu\text{m}$ (rose) comparé aux courbes théoriques (en noir) à partir des E_a obtenues par les expériences de diffusion de l'He de Farley (2000) sur des grains de Durango de $44 \text{ }\mu\text{m}$ à $180 \text{ }\mu\text{m}$.

Idleman et al. (2018) ont également mené des expériences de diffusion de l'He dans l'apatite de Durango. L'énergie d'activation résultant est d'environ 138 kJ/mol pour un grain ayant un R_s de $100 \text{ }\mu\text{m}$. Ils ont réalisé une courbe de fraction cumulée d'He dégazée ($\sum f_{\text{He}}$) et des courbes de perte incrémentale d'He (f_{He}) en fonction du palier de température. Ces courbes ont respectivement une forme sigmoïdale et une forme de cloche (Fig. 3.7). Elles permettent de connaître la température à partir de laquelle l'He a totalement diffusé hors du grain mais également de connaître la température où la plus grande fraction d' ^4He est diffusée (Idleman et al., 2018). Ces deux courbes de notre expérience de dégazage de l'He dans l'apatite sont représentées sur la Figure 3.7. L' ^4He a totalement diffusé hors du grain dès 793 K (Fig. 3.7A)

et le plus grande fraction d'He a diffusé à 693 K (Fig. 3.7B). Ces résultats sont en accord avec les résultats des expériences d'Idleman et al. (2018) car 1) les formes des courbes sont comparables et 2) leurs expériences montrent que les grains d'apatite sont totalement dégazés en He entre 723 K et 923 K avec un pic d'⁴He diffusé entre 683 et 923 K.

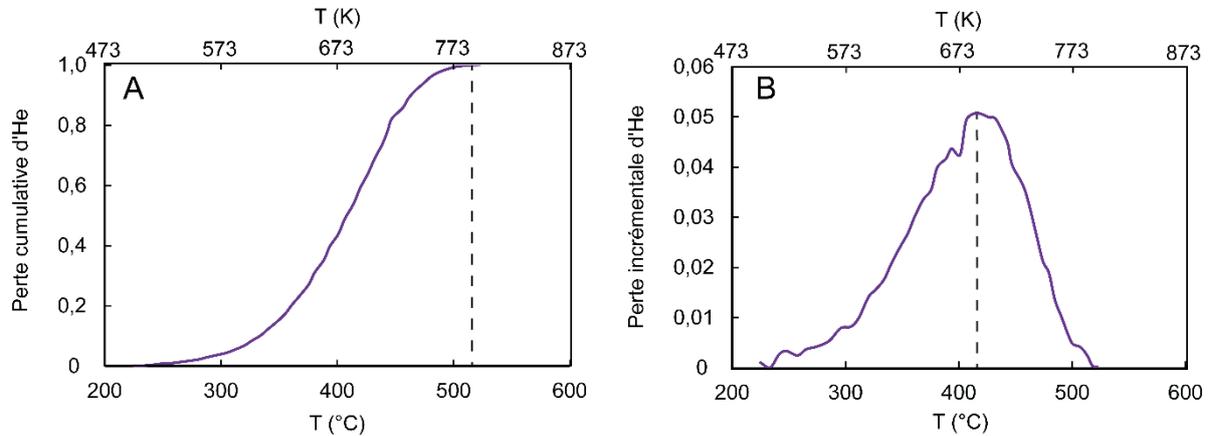


Figure 3.7. Courbe de la perte cumulé de l'He (A) et courbe de la perte incrémentale de l'He (B) en fonction de la température lors de l'expérience de diffusion sur un grain de Durango avec un Rs de 412 μm selon notre protocole de diffusion.

La comparaison des résultats de notre expérience (135 kJ/mol) avec ceux de Farley (2000) et de Idleman et al. (2018) (118 à 153 kJ/mol) nous permet de valider notre dispositif de diffusion de l'He pour les expériences de diffusion de l'He dans la magnétite.

3.2.4. Expériences d'incorporation d'He dans la magnétite sous pression

Des monocristaux de magnétite submillimétriques ont été prélevés d'un échantillon provenant d'une lentille ophiolitique du Rocher Blanc (zones internes des Alpes Occidentales, France ; Schwartz et al., 2020). Cinq grains automorphes de forme octaédrique et de taille supérieure à 500 μm ont été sélectionnés (Fig. 3.8). Les magnétites des mêmes échantillons ont été étudiées par Schwartz et al. (2020) qui ont mesuré une concentration en He inférieure à $2,4 \times 10^{-12}$ mol/g dans la magnétite ($5,3 \times 10^{-9}$ mol/g dans le grain de Durango de l'expérience de diffusion de l'He). Afin d'avoir assez d'He pour réaliser plusieurs paliers de température, les échantillons de magnétite ont été enrichis artificiellement en He sous une température contrôlée.

Chaque grain a été enveloppé individuellement dans une feuille de niobium (Nb, pureté de 99,9 %). Les échantillons correspondants ont été chargés dans des autoclaves à joint froid avec un chauffage externe horizontal (Brunet et Chopin, 1995) au laboratoire Isterre (France). L'autoclave contenant les échantillons Mag#1, #2 et #4 est resté pendant 4 semaines à 773 K sous 480 bar de pression d'He (d'une pureté de 99,9995 %). Un autre ensemble d'échantillons (Mag#6 et #7) ont quant à eux été soumis à un environnement de 573 K sous une pression d'He de 380 bars pendant 8 semaines (Tableau 3.2). A la fin de l'expérience, l'autoclave sous pression est refroidi à l'air comprimé et les grains de magnétite sont extraits de leur feuille de Nb qui est susceptible de contenir également de l'He. On a constaté qu'une partie des feuilles de Nb s'était oxydée en oxyde de Nb (Nb_2O_5) dans l'expérience à 773 K. Bien qu'elle n'ait pas été contrôlée, la $f\text{O}_2$ dans cette expérience était donc au-dessus du tampon $\text{NbO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

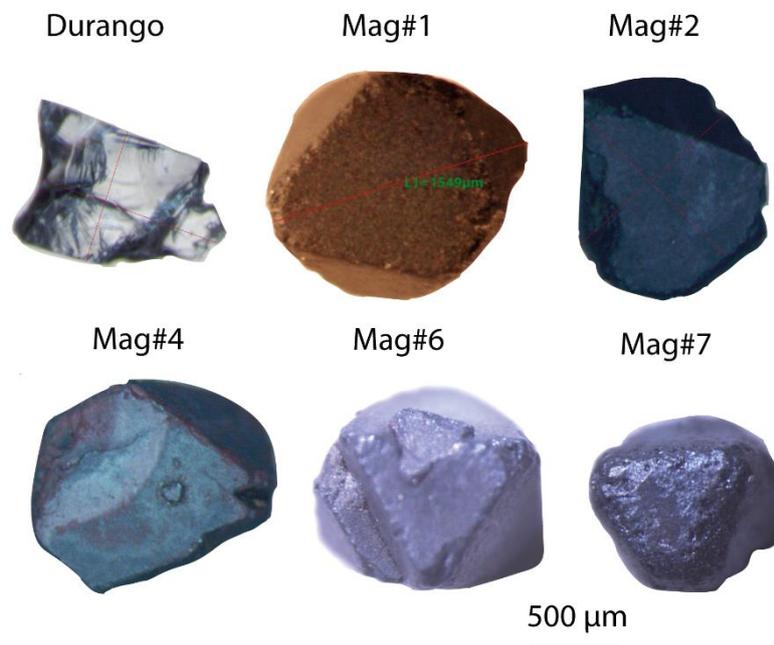


Figure 3.8. Photographies du grain de Durango, utilisé pour une expérience de diffusion avec le protocole de Farely (1999), et des 5 magnétites enrichies en He pour les expériences de diffusion de l'He dans les magnétites.

Tableau 3.2. Conditions expérimentales de l'enrichissement des grains de magnétite en He et les caractéristiques physiques de ces grains (masse, diamètres maximum et minimum).

Samples	T (K)	P (bar)	Duré (semaines)	Masse (mg)	D_{\max} (μm)	D_{\min} (μm)
Mag#1	773	480	4	5,0	1549	1480
Mag#2	773	480	4	4,8	1341	1225
Mag#4	773	480	4	5,9	1490	1475
Mag#6	573	380	8	4,5	1214	1066
Mag#7	573	380	8	2,1	872	694

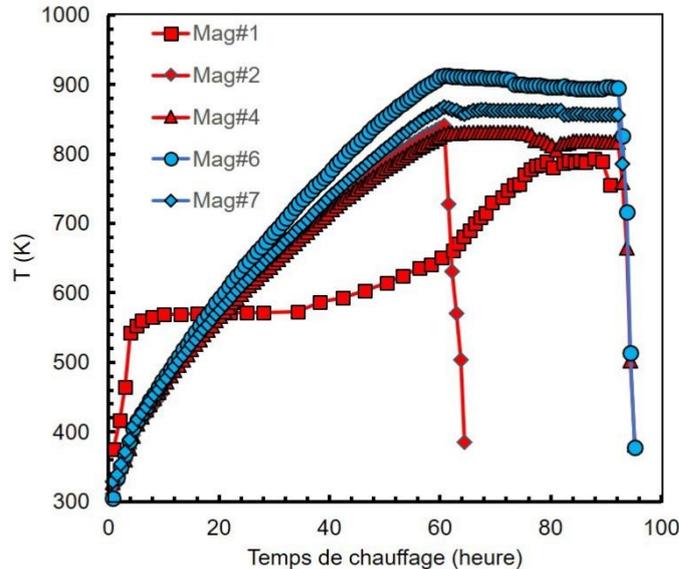
3.2.5. La diffusion de l'⁴He dans la magnétite3.2.5.1. *Protocoles des expériences de diffusion de l'⁴He dans la magnétite*

Figure 3.9. Évolution de la température en fonction du temps de chauffage. Mgt#1 a été dégazé selon le protocole de chauffage de Blackburn et al. (2007) alors que les autres échantillons ont été chauffés de manière progressive jusqu'à un palier de température entre 823 et 953 K comme notre expérience de diffusion de l'He dans une apatite de Durango.

Le grain de magnétite Mag#1 a été dégazé en s'inspirant du protocole de diffusion de l'He réalisé par Blackburn et al. (2007) sur un cristal de magnétite naturel non dopé en He avec un R_s de 250 μm . Ce protocole consistait à chauffer l'échantillon à une même température pendant plus de 20 heures avant d'augmenter progressivement la température par palier. Ainsi, Mag#1 a été chauffé à 573 K pendant 28 h. Puis la température a été augmentée par paliers sur 56 h jusqu'à 793 K (Figure 3.9). La durée de chauffage n'est pas constante pour chaque palier et est comprise entre 1 et 5 heures (Annexes, Section S.4).

Pour les grains de magnétite Mag#2, 4, 6 et 7, le même protocole de diffusion utilisé lors de l'expérience de diffusion de l'apatite de Durango a été appliqué, c'est-à-dire, une augmentation progressive de la température depuis le début de l'expérience, avec des étapes de chauffage de 45 min. La température a été augmentée par paliers à partir de ~ 300 K avec une augmentation progressive de la température jusqu'à ce qu'elle atteigne $\sim 820\text{--}950$ K. Cette température maximale a été maintenue pendant 32 heures et l'He dégazé a été mesuré toutes les 45 minutes (Figure 3.8, Annexes, Section S.4). On constate que, malgré un même protocole de chauffage, et donc une même tension (en V) imposée à la lampe, la température varie d'une expérience à une autre (Fig. 3.8). La température de l'échantillon (mesuré par les thermocouple)

va dépendre de la forme de l'enveloppe de Nb avec le grain et de la façon dont celui-ci est centré sous la lampe.

Pour chaque étape de dégazage, le gaz diffusé a circulé dans la ligne de purification (cf. Chapitre 1 pour plus de détail). Nous avons effectué entre 50 (Mag#1) et 127 étapes (Mag #2, 4, 6 et 7) de chauffage d'une durée de 4 à 5 jours. Après les expériences de dégazage les grains ont été chauffés à une température supérieure à 1273 K pendant 30 min avec un système de laser à diode afin d'assurer l'extraction complète de l'He contenu dans le réseau des échantillons de magnétite (cf. Chapitre 1 pour le détail du chauffage avec le laser). Pour certains échantillons, il a été nécessaire d'acquies plus de 50 étapes de dégazage à haute température (1273 K) pour dégazer presque entièrement l'échantillon. L'He dégazé pendant cette dernière étape a été purifié et analysé en utilisant le même protocole que pour le dégazage sous laser (Chapitre 1). La sensibilité à l'hélium a été déterminée en utilisant l'analyse de l'apatite de Durango comme expliqué dans le Chapitre 1.

3.2.5.2. Résultats

Les résultats de la teneur totale en He dans chacun des grains de magnétite sont présentés dans le Tableau 3.3 ainsi que les résultats de l'énergie d'activation et du coefficient de diffusion déterminés à partir de chacune des expériences.

Les trois cristaux de magnétite dopés à 773 K (480 bar ; Mag#1, 2 et 4) présentent la même teneur totale en He incorporé artificiellement puis diffusé de $\sim 6,0 \times 10^{-7}$ mol/g, alors que les deux cristaux de magnétite dopés à 573 K (380 bar ; Mag#6 et 7) ont été six fois moins concentrés en He ($\sim 1,0 \times 10^{-7}$ mol/g ; Tableau 3.3). De plus, il faut noter que la quantité totale d' ^4He incorporée dans la structure de la magnétite pendant ces expériences est environ 250000 fois plus élevée que la concentration naturelle de ^4He (c.a.d. $\sim 2,4 \times 10^{-12}$ mol/g), basée sur la teneur naturelle de ces magnétites en ^4He mesurée par Schwartz et al. (2020). Nous considérons donc que la quantité d'He naturel dans ces grains est négligeable par rapport à la quantité implantée artificiellement.

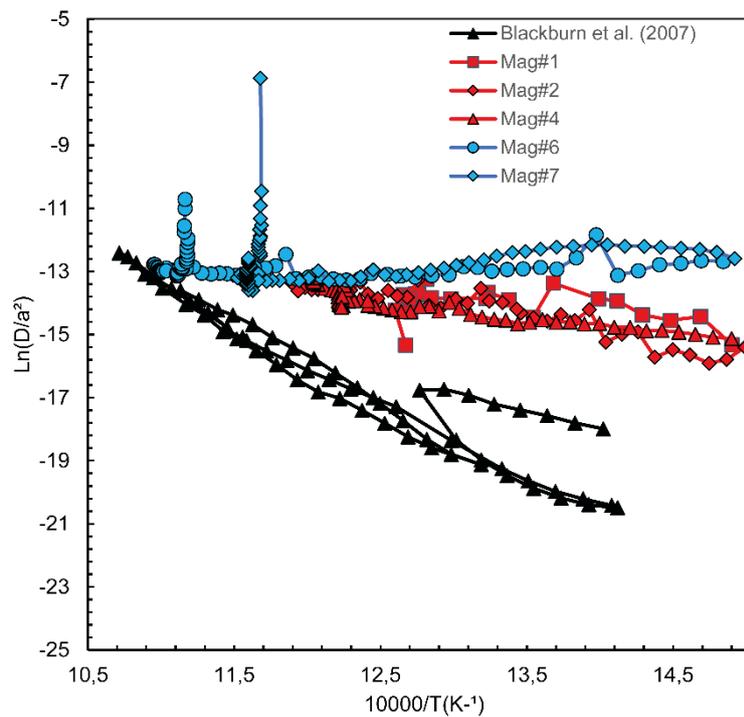


Figure 3.10. Diagramme d'Arrhenius des expériences menées sur les grains de magnétite Mag#1, 2 et 4 (en rouge et dopé en He à 773 K) et de Mag# 6 et 7 (en bleu et dopé en He à 573 K) ainsi que l'expérience de Blackburn et al. (2007).

Tableau 3.3. Concentration d'He dans les grains (apatite et magnétite) des expériences de diffusion ainsi que les deux paramètres de diffusion (E_a et D_0) obtenus ainsi que ceux de l'expérience de Blackburn et al. (2007) pour comparaison.

	He (mol/g)	R_s (μm)	E_a (kJ/mol)	D_0 (cm^2/s)	$\log(D_0)$ (cm^2/s)
Blackburn et al. (2007)	-	250	220	-	6,8
Mgt#1 (773 K)	$7,9 \times 10^{-7}$	758	59	0,4	4,3
Mgt#2 (773 K)	$6,6 \times 10^{-7}$	642	66	0,2	3,7
Mgt#4 (773 K)	$5,3 \times 10^{-7}$	742	58	0,6	4,8
Mgt#6 (573 K)	$7,0 \times 10^{-8}$	570	35	1,5	6,2
Mgt#7 (573 K)	$1,1 \times 10^{-8}$	392	29	0,01	1,7

La figure 3.10 présente les données de diffusion de l'He (magnétite) dans un diagramme d'Arrhenius. Les résultats de l'énergie d'activation de ces expériences de diffusion de l'He sont très différents de ceux de Blackburn et al. (2007) (Fig. 3.10 et Tableau 3.3). Ces derniers ont obtenu une E_a de 220 kJ/mol, alors que les E_a obtenues par nos expériences vont de 29 kJ/mol à 66 kJ/mol. Cependant, les coefficients de diffusion obtenus par nos expériences ($\log(D_0)$ compris entre 1,7 et 6,2 cm^2/s) sont proches de celui de Blackburn et al. (2007) : $\log(D_0)$ de 6,8 cm^2/s (Fig. 3.10 et Tableau 3.3).

De plus, les grains de magnétite dopés à température de 773 K possèdent une E_a plus importante que ceux dopés à 573 K (Tableau 3.3). Enfin, malgré un protocole de chauffage pour Mag#1 différent des autres (chauffage à rampe continue pendant 28 heures) l'énergie d'activation de l'He est comparable aux E_a des cristaux de magnétites dopés à l' ^4He à la même température (773 K).

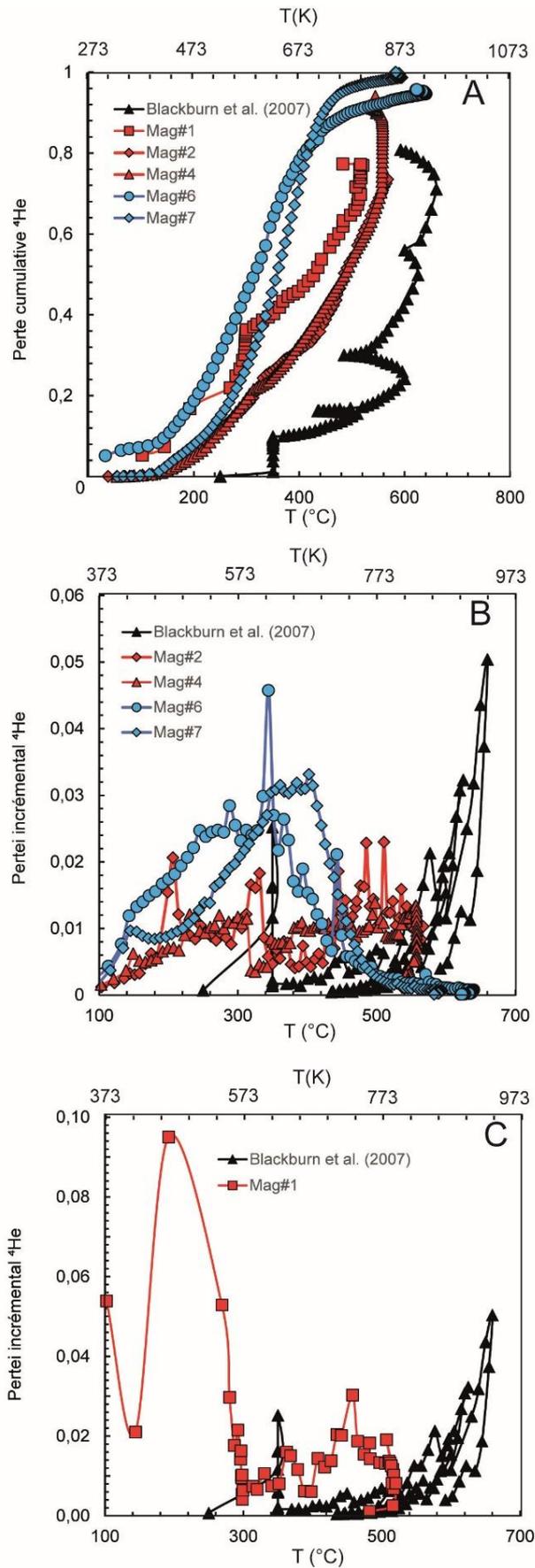


Figure 3.11. Courbe de la perte cumulée de l'He (A) et courbes de la perte incrémentale de l'He (B et C) en fonction de la température lors des expériences de diffusion. Pour la bonne lisibilité du graphique B, la perte incrémentale de la magnétite 1 (Mag#1) est représentée dans la figure C.

La figure 3.11 présente l'évolution de la fraction d'He dégazée cumulée ($\sum f_{He}$; Fig. 3.11A) et des fractions incrémentales de perte d'He (f_{He} ; Fig. 3.11B et C), en fonction de la température de chauffage pour les 5 expériences de diffusion sur la magnétite. Ces résultats sont comparés dans la figure 3.11, à l'expérience de Blackburn et al. (2007).

La température à laquelle les grains de magnétite ont été soumis à un enrichissement en 4He semble influencer sur les résultats des expériences de diffusion (Fig. 3.11). En effet, les courbes $\sum f_{He}$ des expériences de diffusion sur Mag#6 et Mag#7 sont sigmoïdales comme celles menées sur l'apatite de Durango (Fig. 3.7A) alors que celles de Mag#1, Mag#2 et Mag#4 montrent une tendance différente de perte cumulative de 4He et ressemblent à celle de Blackburn et al. (2007 ; Figure 3.11A). De plus, la fraction d'He ayant diffusé hors de la magnétite dans les échantillons dopés à 573 K (Mag#6 et 7) est maximale à ~ 650 K contrairement aux échantillons de magnétite dopés à 773 K (Mag#1, 2, 4) qui ont un maximum de dégazage à ~ 800 K.

Au début de l'expérience de Mag#1 il y a une importante fraction d'He (10%) qui a diffusé dû à un temps de chauffage prolongé (> 20 h) à une température de 473 K (Fig. 3.11C). Cependant, la forme de la courbe f_{He} de l'expérience de dégazage de Mag#1 est semblable à celles de Mag#2 et #4 même si la température du second maximum de fraction d' 4He dégazé est inférieur (~ 700 K) au maximum d'He ayant diffusé dans les deux autres expériences (~ 773 K).

Ces expériences sont donc reproductibles pour une même température de dopage sous pression d'He car les résultats sont semblables d'une expérience à une autre. Cependant les résultats de diffusion de l'He sont différents entre des expériences réalisées sur des grains de magnétite dopés à des températures différentes.

Enfin, lors de l'expérience de diffusion sur une magnétite naturelle non dopée en He (Blackburn et al., 2007), 90% de l'He diffuse hors du cristal à une température beaucoup plus élevée (900 K) que pour d'une magnétite dopée (720-820 K) (Figs. 3.11B et C). Également, dans nos expériences, l'He a diffusé dès 300 K, contrairement à l'expérience menée par Blackburn et al. (2007) où l'He commence à diffuser à partir de 600 K.

3.2.5.3. Discussion

Les grains Mag#6 et 7 ont été exposés à une pression de 380 bar d'He à 573 K pendant 8 semaines (Tableau 3.2). Ils contiennent 6 fois moins d'He ($0,3 \mu g/g$) que Mag#1, 2 et 4 qui ont été exposés à 480 bar d'He et à 773 K pendant 4 semaines ($2,1 \mu g/g$). Ce résultat n'est pas

conforme avec ce que prédit la thermodynamique. En effet, si on considère l'équilibre entre l'He contenu dans le gaz de l'autoclave et l'He incorporé dans la magnétite (25) :

$$\text{He}_{\text{gaz}} = \text{He}_{\text{Mag}} \quad (25)$$

La variation du ΔG (énergie libre de Gibbs) de cet équilibre avec la température à pression constante est égale à la variation de son entropie (26) :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S \quad (26)$$

L'entropie de l'He dans le gaz étant supérieure, la température devrait stabiliser l'He dans la phase gazeuse au détriment de la phase solide (magnétite) et c'est l'inverse qui est observé. Un accroissement de 20 % entre les pressions (380 vs 480 bar) explique difficilement une augmentation de 600 % du contenu en He sans invoquer un écart très important à l'idéalité. Une raison possible de cette contradiction est que l'équilibre n'a pas été atteint entre le gaz et la magnétite. On peut calculer la distance caractéristique (d) de diffusion de l'He dans Mag#1, 2, 4, 6 et 7 (équation 27) :

$$d = \sqrt{D \times t} \quad (27)$$

à partir du coefficient de diffusion de l'He D (avec défauts ponctuels) calculé par Bassal et al. (2022) (Tableau 3.1) et du temps, t, (s) de d'exposition des grain à l'He sous pression.

Pour Mag#6 et 7 (573 K, 8 semaines), la distance de diffusion caractéristique (d) de l'He dans le grain est de 135 μm . Elle est de 6 mm dans Mag#1, 2 et 4 (773 K, 4 semaine). Or, les grains de magnétite utilisés ont un rayon maximum compris en 436 et 775 μm (Tableau 3.2). Ainsi, il est probable que tout l'He n'ait pas pu pénétrer dans les grains de Mag# 6 et 7 afin d'atteindre une concentration homogène d'équilibre avec le gaz. Cette concentration a éventuellement été atteinte en bordure de grain seulement, ce qui peut expliquer pourquoi il y a plus d'He dans les grains Mag#1, 2 et 4 où l'équilibre a été atteint.

Il en résulte que la méthode de détermination du coefficient de diffusion de l'He dans la magnétite par dégazage par paliers (voir Chap. 1, équation 4) ne peut être utilisée pour les grains, Mag# 6 et 7, dopés à 573 K.

Les données obtenues par cette méthode (dégazage par paliers) pour les expériences Mag#1, 2 et 4, ont été placées dans un diagramme d'Arrhénius (Fig. 3.12) pour comparaison avec les modélisations de Bassal et al. (2022) et celles, issues du dégazage de l'He radiogénique d'un cristal de magnétite naturel, de Blackburn et al. (2007). Nous remarquons qu'aux plus

basses températures ($< 700 \text{ K}$, $10000/T > 12,3 \text{ K}^{-1}$), la diffusivité de l'He dans les trois échantillons montre un comportement proche de ce qui est attendu pour une diffusion dans un cristal parfait (sans défauts). Puis, à partir de 700 K , les données de diffusion se positionnent dans le domaine où la diffusion est ralentie par la présence de défauts ponctuels (Bassal et al., 2022). La fraction d'He dégazé à une température $> 700 \text{ K}$ est de $0,5$, soit 50% de l'He total ($1 \mu\text{g/g}$).

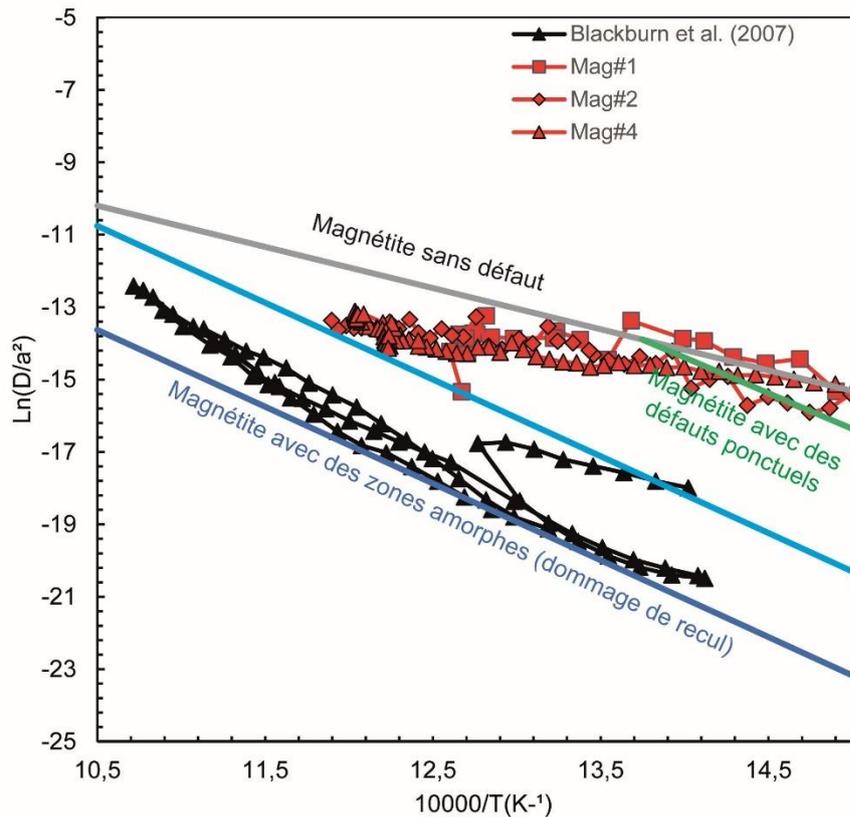


Figure 3.12. Diagramme d'Arrhénius de l'expérience de Blackburn et al. (2007) et de nos expériences de diffusion de l'He sur les magnétites dopées à 773 K pendant 4 semaines. Les lignes vertes, grises et bleues sont issus du modèle quantique de Bassal et al. (2022) et délimitent des aires de diffusion de l'He suivant le type de site d'insertion (sans défaut, dans des défauts ponctuels et dans des défauts radioactifs).

La quantité d'He qui a été incorporée dans les échantillons Mag # 1, 2 et 4 est considérable, elle correspond à une dose alpha équivalente de $1,8 \times 10^{17} \alpha/\text{g}$. Il y a cinq ordres de grandeur d'He en plus, par rapport aux concentrations naturelles (Fig. 3.4 ; $1,2 \times 10^{12} \alpha/\text{g}$ dans la magnétite du Rocher Blanc utilisée comme cristal de départ pour les expériences). Notons, de plus, qu'une partie des défauts cristallins initiaux dans le réseau de la magnétite du Rocher Blanc a pu être recuite au cours des expériences. Dans le modèle de diffusion proposé par Bassal et al. (2022), il est considéré que les défauts cristallins ne sont pas obstrués par un

atome d'He et que l'He sur son trajet peut toujours être piégé dans un défaut. C'est ce qui explique notamment que l'He diffuse moins vite dans un cristal présentant des défauts que dans un cristal parfait de magnétite. Cette hypothèse n'est plus valable dans le cas de nos expériences où la quantité d'He incorporée entraîne probablement la population de l'essentiel des défauts cristallins. Sans ce phénomène d'obstruction, on peut imaginer que c'est le « cristal parfait » qui contrôle alors la diffusivité, au moins dans les premières phases de dégazage ($T < 700$ K). Cela expliquerait également pourquoi, pour nos expériences l'He commence à dégazer dès 300 K contrairement à l'expérience de Blackburn et al. (2007) où l'He, piégeable dans les défauts cristallins, ne diffuse qu'à partir de 600 K. Pour $T > \sim 770$ K lorsque plus de 50 % de l'hélium incorporé a été dégazé, il est envisageable que la présence de défauts commence à influencer sur la diffusivité de l'He.

3.2.5.4. Conclusion des expériences réalisées dans cette étude

Les expériences de dopage sous pression d'He pur permettent d'incorporer des quantités d'He bien supérieures aux teneurs naturelles ($\times 250000$). A 773 K (500°C), il est probable qu'après quatre semaines, une concentration d'He à l'équilibre ait été atteinte (contrairement à l'expérience à 573 K (300°C)) ce qui est un prérequis pour l'extraction de données de diffusivité de l'He. Nous montrons que, du fait, de ces fortes concentrations d'He, le dégazage d'He dans Mag# 1, 2 et 4 est contrôlé par deux régimes de diffusion, le premier n'impliquant pas les défauts cristallins contrairement à ce qui se produit dans les magnétites naturelles. De plus, le traitement thermique nécessaire pour introduire de l'He est de nature à recuire une partie des défauts cristallins acquis lors de l'histoire géologique du grain à la faveur des désintégrations radioactives successives. Les données de dopage en laboratoire sont donc à manipuler avec précaution. Il faut trouver un compromis entre homogénéisation de l'He dans le grain (nécessitant des hautes températures) et traitement thermique aux plus basses températures pour limiter les effets potentiels sur la nature et la quantité de défauts cristallins.

3.3. Conclusion de la diffusion de l'He dans la magnétite

La température de fermeture varie avec la densité et le type de défauts cristallins comme le montre Bassal et al. (2022) et les expériences menées dans cette étude. La température de fermeture de l'He calculée par l'expérience de diffusion de l'He dans la magnétite dégazée par Blackburn et al. (2007) de 250 ± 40 °C pour une exhumation de 10 °C/km est confirmée par les calculs quantiques de Bassal et al. (2022). Ces derniers estiment que la T_c est, en moyenne entre 220 °C et 250 °C mais peut varier dans une fourchette allant de 200 °C à 280 °C suivant la densité et la nature des défauts cristallins dans la magnétite.

Le protocole de diffusion de l'He par dégazage par paliers de température que nous avons mis en place est fonctionnel, comme l'a montré l'expérience de diffusion sur une apatite Durango. Cependant, il est nécessaire de réaliser ces expériences sur des minéraux où l'He est homogène dans le cristal et d'une concentration moins importante que la densité de défauts cristallin, afin que les résultats de diffusions soient exploitables pour un cas naturel. Les magnétites issues de la serpentinisation semblent être pauvres en U, en Th et en He et ne sont donc pas de bons candidats pour des expériences de dégazage sans dopage afin de déterminer la diffusivité de l'He. Il faudrait, comme Blackburn et al. (2007), dégazer des magnétites magmatiques dont les concentrations en U et en Th sont plus élevées ce qui induit une concentration en He également plus élevé dans ces cristaux.

La température de fermeture du spinelle n'est toujours pas connue et, à l'avenir, des calculs quantiques ainsi que des expériences de diffusion devront être menés afin d'interpréter correctement les âges d'exhumations (U-Th)/He des grains de spinelle.

Dans le chapitre suivant, trois applications géochronologiques et thermochronologiques (U-Th)/He sur la magnétite et le spinelle sont présentées. La première application est la datation de grains de magnétite présents dans les veines de serpentines de l'ophiolite de Nouvelle Calédonie (Pacifique). Ces grains proviennent du nord, du centre mais également du sud de la Grande Terre. L'article soumis à Scientific Reports présente les données des âges MgHe du sud de la Grande Terre. La seconde application est la datation de grains de Cr-spinelle par thermochronologie (U-Th)/He de l'ophiolite de Nouvelle Calédonie. Enfin, la dernière application est la datation (U-Th)/He de grains de magnétite dans des péridotites serpentinisées et exhumées le long de la faille transformante Saint Pierre/Saint Paul à la ride médio Atlantique.

Chapitre 4 : Datation (U-Th)/He sur magnétite et spinelle appliquée aux roches ultramafiques

Résumé

Trois zones de la nappe de péridotite de Nouvelle Calédonie ont fait l'objet d'étude géochronologique (U-Th)/He sur magnétite. Les cristaux de magnétites, prélevés dans une péridotite partiellement serpentinisée (70 % d'olivine) dans le Massif du Sud, ont co-précipité avec la dolomite et la serpentine dans des veines. Les données $\delta^{18}\text{O}$ de la magnétite et de la dolomite sont interprétées comme étant liées à un épisode de serpentinisation quaternaire à partir d'un fluide à ~ 95 °C. Quant aux valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ de la dolomite dans ces veines, elles sont particulièrement élevées (7 à 17 ‰) et nous proposons que, lors de la précipitation de ces trois minéraux, du H_2 et du CH_4 ont été produits. Les âges obtenus révèlent que la serpentinisation à l'origine de ces cristaux est quaternaire ($t < 2$ Ma). Le régolithe de la Nouvelle Calédonie étant formé il y a 25 Ma, cette serpentinisation s'est produite en milieu continental par un fluide d'origine météorique. De plus, dans le Massif du Sud, proche de ce site d'échantillonnage (5-10 km), des sources hyperalcalines sont répertoriées, dégazant du H_2 et

du CH₄ en surface. Les calculs thermochimiques montrent que le fluide en équilibre avec la magnétite et la dolomite à un pH élevé, présent des signatures géochimiques proches de ces sources. Ce premier cas d'étude a permis de montrer que la datation (U-Th)/He sur la magnétite apporte des contraintes fortes sur l'âge de la serpentinisation, celle de cette étude s'étant nécessairement produite en milieu continental et non en milieu océanique.

La thermochronologie (U-Th)/He sur des cristaux de spinelle de la nappe de péridotite de Nouvelle Calédonie a été réalisée. Cependant, ces âges sont peu concluants car ils sont très hétérogènes. Les âges résultants sont également dispersés et sont compris entre $3,5 \pm 0,2$ Ma et $33,3 \pm 1,7$ Ma. Cette étude a permis de montrer que la dissolution de la chromite, nécessitant de nombreuses étapes de digestion, fait obstacle à une analyse correct des résultats d'U et de Th.

Enfin, des grains de magnétite d'une péridotite serpentinisée de la faille transformante Saint-Paul de la dorsale médio Atlantique ont été datés par la méthode (U-Th)/He afin d'obtenir un âge du front de serpentinisation. Les âges obtenus sont compris entre $5,1 \pm 0,3$ Ma et $7,9 \pm 0,4$ Ma. Ces âges sont compatibles avec la vitesse du fonctionnement de la faille transformante et son rejeu vertical associé.

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'âge des échantillons de péridotite serpentinisée provenant de Nouvelle Calédonie datés par la méthode (U-Th)/He sur la magnétite et sur le spinelle afin d'obtenir une information multi thermochronométrique. En effet, ces deux systèmes enregistrent des informations différentes en termes de milieu de cristallisation et de gamme thermique. Les âges sur magnétite donneront des informations sur les conditions temporelles associées à la serpentinisation de la nappe ultramafique par l'eau océanique (anté-obduction) ou par les fluides issus de la subduction (syn-obduction). Alors, que les âges He du spinelle permettront l'accès au timing de l'exhumation du manteau lors de l'obduction. La mise en place de l'ophiolite de la Nouvelle Calédonie par obduction est estimée entre 40 et 27 Ma par des recoupements stratigraphiques (Cluzel et al., 2001, 2012 ; Spandler et al., 2005 ; Paquette et Cluzel, 2007 et Ulrich et al., 2010). La datation directe de l'exhumation de la nappe ultramafique n'a jamais été réalisée et nous proposons, dans ce chapitre, de dater la mise en place de l'obduction par la thermochronologie (U-Th)/He sur la magnétite et sur le spinelle afin de tester la méthodologie développée dans cette thèse.

Enfin, la deuxième partie de ce chapitre propose de dater l'activité de la faille transformante Saint Paul de la ride médio-Atlantique et du front de serpentinisation associé par la méthode MgHe.

4.1. L'ophiolite de la Nouvelle Calédonie

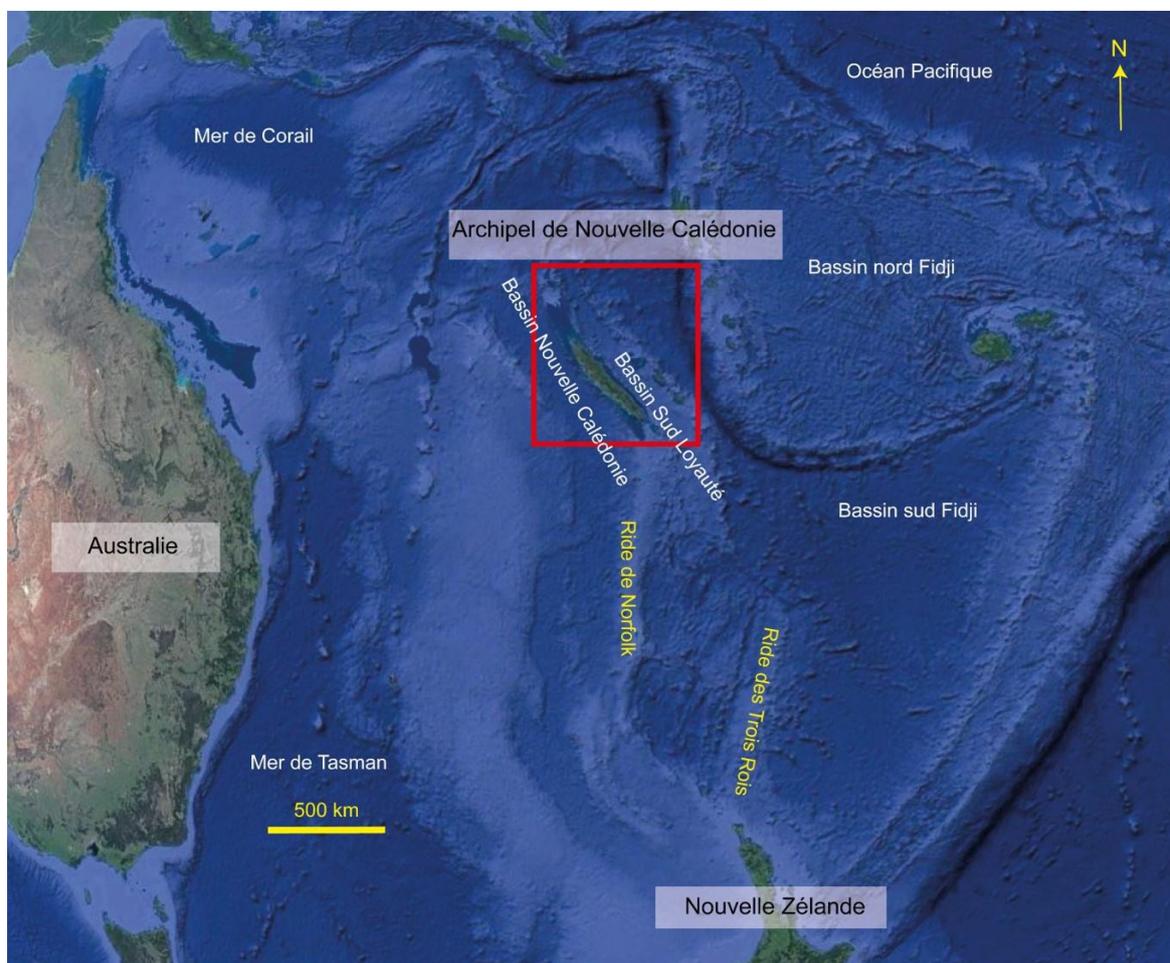


Figure 4.1. Localisation de l'archipel de la Nouvelle Calédonie dans l'Océan Pacifique sur une image satellite (Google Earth).

La Nouvelle Calédonie est un archipel d'une superficie de 18580 km² située dans l'Océan Pacifique à ~1400 km à l'est de l'Australie et à ~ 2000 km au nord de la Nouvelle-Zélande (Fig. 4.1). L'archipel est composé de 11 îles dont les 7 plus importantes sont La Grande Terre (400 km de long, 50 km de large), l'île de Belep, les quatre îles de l'archipel des Loyautés (Ouvéa, Lifou, Tiga et Maré) et l'île des Pins localisées respectivement au Nord, à l'Est et au Sud de la Grande Terre. Les îles de Belep, de la Grande Terre et des Pins sont les terrains émergés de la ride continentale de Norfolk se situant entre le bassin de Nouvelle Calédonie, à l'ouest, et le bassin des Loyauté, à l'est (Fig. 4.1). La Nouvelle Calédonie est un Pays d'Outre-Mer (POM) français dont la capitale, Nouméa, est localisée sur l'île de Grande Terre. L'archipel

est reconnu comme hébergeant dans son régolithe un tiers des ressources mondiales de nickel (Maurizot et al., 2020).

4.1.1. Contexte géologique

4.1.1.1. Présentation des différentes unités géologiques

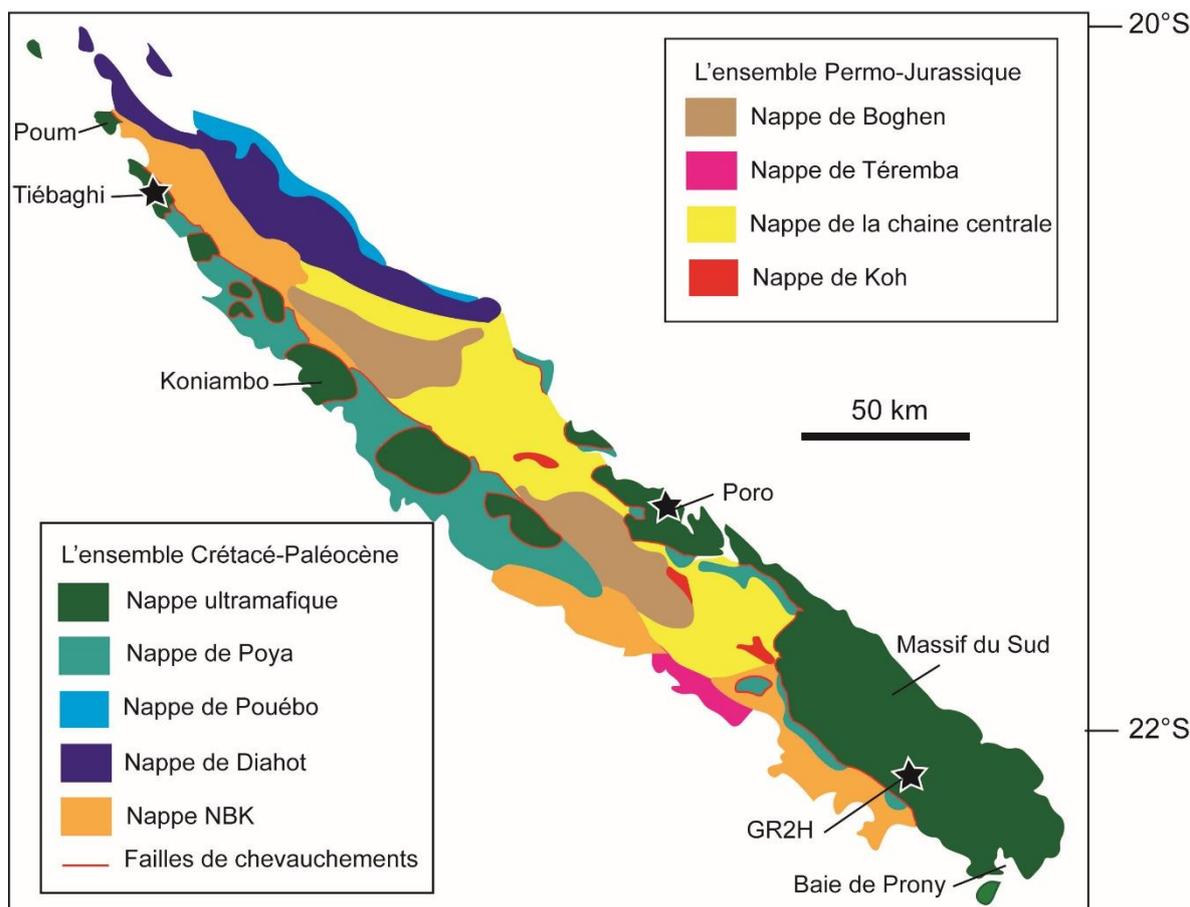


Figure 4.2. Carte géologique de la Grande Terre simplifiée d'après Cluzel et al. (2001) avec l'emplacement des trois zones d'échantillonnage de cette étude (étoiles noires).

La Grande Terre est composée de deux principaux ensembles géologiques. Le premier correspond à l'ensemble Permo-Jurassique. La proto Nouvelle Calédonie, était alors une marge active située sur la côte Est du supercontinent Gondwana, lors de la subduction de la plaque Pacifique-Phoenix sous ce continent (Cluzel et al. 2010, Mortimer et al., 2019). Le deuxième ensemble s'est formé lors de la phase de fragmentation du Gondwana par rifting au Crétacé supérieur ouvrant le bassin de Loyauté puis par sa fermeture à l'Eocène jusqu'au Paléocène (Cluzel et al., 1994, 2001).

L'ensemble Permo-Jurassique est constitué de quatre unités (Fig. 4.2) :

1) l'ophiolite de Koh (Carbonifère supérieur) qui est composée de basaltes tholéiitiques, de pillow-lava, de dolérites, de gabbros, et de tuffs volcaniques (Meffre et al., 1996 ; Aitchison

et al., 1998) et est recouverte par 2) l'unité de la chaîne centrale (Trias-Jurassique). Cette unité est un assemblage volcano-sédimentaire (schiste noir, turbidite volcanoclastique, siltstone et chert) aux faciès métamorphiques schiste vert et prehnite-pumpellyite (Guérangé et al., 1975) ;

3) l'unité de Teremba (Permien-Jurassique) est un assemblage volcano-sédimentaire d'arc (andésites, dacites et rhyolites) (Campbell et al., 1985) ;

4) L'unité de Boghen (Lias) (Cluzel et Meffre, 2002) est un complexe de subduction de haute pression (faciès schiste vert à schiste bleu) composé d'un mélange de roches mafiques et ultramafiques, de clastes volcaniques et de sédiments. Cette dernière unité s'est formée le long de la marge convergente est-australienne au Jurassique alors que les trois autres nappes se sont formées en contexte d'avant arc pendant la subduction de la plaque Pacifique-Phoenix sous le Gondwana (Cluzel, 2001).

L'ensemble du Crétacé supérieur-Paléocène est, quant à lui, constitué par l'association de 5 unités (Fig. 4.2) :

1) l'unité de Nouméa-Bourail-Koumac (NBK), est un assemblage d'ensemble sédimentaires Crétacé supérieur – Eocène (Cluzel et al., 2001). Cette séquence est constituée de conglomérats carbonatés et de marnes sableuses et des sédiments siliceux (chert, micrite, grès). Enfin, un olistostrome surmonte cette séquence qui est recouverte par l'unité de Poya.

2) l'unité de Poya est constituée de pillow-lava et de basaltes massifs (99 % de l'unité) associés à de minces couches de sédiments (radiolarite, argilite et carbonate ; Cluzel et al., 2001). Les basaltes de Poya sont principalement des MORB non appauvris qui formaient le fond océanique du bassin Sud Loyauté. Les roches sédimentaires contiennent des radiolaires d'âge Paléocène-Éocène (Cluzel et al., 2001). Cette unité a été obductée sur la ride de Norfolk à l'Eocène ;

3) l'unité du Diahot (Crétacé à Eocène) est formée de sédiments métamorphisés (faciès schiste bleu) et de roches volcano-sédimentaires indiquant la proximité d'un arc volcanique, comme celui de l'arc Loyauté. Cette unité contient également des brèches de serpentinites et de metabasalte qui suggèrent que ces roches étaient exhumées à la surface du bassin (Vitale Brovaronne et al., 2018). Cette unité correspond initialement à la couverture sédimentaire syn à post-rift de la marge continentale Est de la ride de Norfolk au Crétacé supérieur (Cluzel et al., 2001, 2012 ; Potel et al., 2006, Lagabrielle et al., 2013).

4) l'unité de Pouébo est un mélange chaotique de blocs de roches hautement métamorphisés (faciès éclogite) : serpentinite, basalte, roches hybrides formées par métasomatisme de haute pression et plus rarement de gabbros (Cluzel et al., 2001, Vitale Brovaronne et al., 2018). Certaines séquences sont préservées et on peut encore observer un segment de lithosphère océanique cohérent.

Les unités de Diahot et de Pouébo forment la ceinture orogénique de haute pression au Nord Est de la Grande Terre. Ces unités se trouvaient sur le bassin du sud Loyauté et sont entrées dans le chenal de subduction de ce bassin il y a 55 Ma. Le pic du métamorphisme (500-550°C à 1,8-2,5 GPa ; Lagabrielle et al., 2013) est atteint 10 Ma après l'initiation de cette subduction. Ces unités ont ensuite été exhumées suite au blocage de la subduction par la ride de Norfolk à l'Eocène.

5) la nappe de péridotite chevauche toutes les unités (Pinzhofer et al., 1980) sous la forme de fragments discontinus. Elle affleure sur les îles de Belep et des Pins en traversant la Grande Terre du Nord au Sud. Proche de la côte nord-ouest de la Grande Terre, cette nappe forme de klippes alors qu'elle affleure majoritairement dans toute la partie Sud de l'île appelée le Massif du Sud (Fig. 4.2). Dans ce massif, l'épaisseur de cette nappe ultramafique varie de 1500 m à 3500 m (Guillon et al., 1975 ; Gautier et al., 2016). La nappe ultramafique est continue sous l'Océan Pacifique et s'étend plus au Sud jusqu'à la ride des Trois Rois (Patriat et al. 2018, Fig.4.1).

Deux types pétrologiques de manteau composent cette nappe. Les klippes, les plus septentrionales sont composées de lherzolite (ex : Massif de Poum et de Tiébaghi), alors que le reste de la nappe est harzburgitiques (Pinzhofer et al., 1980). D'après les teneurs en Cr et Mg de du spinelle (Ulrich et al., 2010), ces roches ultramafiques n'ont pas subi la même histoire géologique puisque la composition chimique des spinelles dans les harzburgites présentent des signatures d'un manteau d'avant arc alors que les spinelles des lherzolites présentent des signatures de péridotites abyssales. Selon Marchesi et al. (2009), les harzburgites sont les résidus mantelliques issus de la formation de la croûte d'avant-arc. Les lherzolites, quant à elles, ayant une composition chimique proche des MORB de l'unité de Poya, représentent la lithosphère océanique du bassin Sud Loyauté.

La nappe ultramafique, dans son ensemble, est surmontée de dunite (1 à 100 m d'épaisseur), de wehrlite, de pyroxénite et de gabbro (Guillon, 1975 et Pinzhofer et al., 1980). Les péridotites reposent sur une semelle de serpentinite silicifiée qui a joué le rôle de zone de

décollement localisant la déformation lors de la mise en place de l'ophiolite (Cluzel et al., 2006, 2012 ; Quesnel et al., 2013, Gauthier et al., 2016). Cette serpentinite est parfois schistosée et bréchifiée témoignant de la déformation intense qu'elle a subi lors de l'obduction (Ulrich et al., 2014, Gauthier et al., 2016). Cette semelle à une épaisseur pouvant atteindre 400 mètres et est parcourue de veines de magnésite (Quesnel et al., 2013).

Après l'obduction, un épisode extensif a affecté la nappe probablement suite au détachement du slab plongeant. Cette extension est responsable de la formation de failles de détachements orientées dans le sens de la longueur de l'île (N 140°). Le développement du réseau de failles extensives est responsable de l'amincissement de la nappe ultramafique et de sa morphologie actuelle en horst (Lagabrielle et Chauvet, 2008).

4.1.1.2. *Serpentinisation de l'ophiolite*

Les péridotites sont graduellement altérées avec une serpentinisation partielle en surface et une serpentinisation totale à l'assise de la nappe impliquant une circulation de fluide principalement à la base de l'ophiolite (Quesnel et al., 2013, Frost et al., 2013, Ulrich et al., 2020). La serpentinisation est observée sur l'ensemble de la nappe ultramafique et débute avant l'obduction avec l'altération par des fluides océaniques et des fluides provenant de la déshydratation de la lithosphère en subduction ($T < 350\text{ °C}$) (Ulrich et al., 2020). La nappe de péridotite est également altérée par la circulation, dans les fractures, de fluides de basses températures ($T < 100\text{ °C}$) qui, en réagissant avec la péridotite, forment de la serpentine (lizardite, chrysotile et serpentine polygonale) et précipite du carbonate (Quesnel et al., 2013 ; Ulrich et al., 2020). Les serpentines de dernière génération dans la nappe au contact du saprock, sont des serpentines dites polygonales (par leur forme) plus riches en Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+}/\text{FeT} = 0,95$) que la lizardite ($\text{Fe}^{3+}/\text{FeT} = 0,50$) et sont considérées comme s'étant formées à partir d'un fluide plus oxydant avec l'augmentation de l'altération superficielle de l'ophiolite (Munoz et al., 2019). Les compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène des dernières générations de serpentines à la base de la nappe et dans la semelle de serpentine sont interprétées comme ayant précipité par un fluide météorique (Ulrich et al., 2020).

4.1.1.3. *Altération supergène de l'ophiolite*

Dans le Massif du Sud, l'interaction entre l'eau météorique et la péridotite est à l'origine des sources hyperalcalines que l'on retrouve à la surface et dont la plus connue se situe dans la Baie de Prony où précipitent des carbonates (l'Aiguille de Prony, Fig. 4.2). La composition des sources alcalines en contexte ophiolitique a été modélisée en considérant un processus

d'interaction eau-péridotite à basse température ($T < 50\text{ °C}$), dans les méta-ophiolites de Voltri en Italie (Bruni et al., 2002) et dans l'ophiolite de Samail en Oman (Paukert et al., 2012). Ces modélisations montrent que l'eau de pluie interagit d'abord avec la péridotite dans un système ouvert aux échanges atmosphériques, notamment en ce qui concerne le CO_2 , et s'enrichit en ions HCO_3^- et Mg^{2+} (eaux de "Type I"). Dans une deuxième étape, l'eau de "type I" réagit avec la péridotite à des niveaux plus profonds dans des conditions de système fermé, ce qui donne des fluides Ca-OH (eaux de "type II") à forte teneur en calcium, avec une très faible fugacité d'oxygène et un $\text{pH} > 10$. Lorsque les eaux de "Type II" atteignent la surface et se mélangent à l'eau des rivières ou réagissent avec le CO_2 atmosphérique, le calcium entraîne la précipitation de calcite (Chavagnac et al., 2013).

La période de post-obduction de l'ophiolite de la Nouvelle Calédonie est marquée par le développement d'un régolithe (jusqu'à 150 m d'épaisseur) associé aux dépôts de nickel (Butt et Cluzel, 2013). Ce régolithe se forme par l'altération supergène en réponse au climat tropical. D'après la mesure paléomagnétique réalisée sur les duricrusts ferrugineuses, le régolithe de Tiébaghi (au Nord de la Grande Terre, Fig. 4.2), s'est formé il y a 25 Ma, alors qu'au Sud, le régolithe continu de se former et d'évoluer depuis 25 Ma (Sevin et al., 2012). La datation (U-Th)/He des goethites indiquent au Sud un âge de cristallisation des goethites supergènes entre 0,6 et 5,6 Ma (Sevin et al., 2020). Cependant, l'interprétation de ces âges est à remettre en perspective des travaux de Bassal et al. (2022b), qui démontrent que l'He n'est pas totalement retenu dans le réseau cristallin de la goethite. Les âges He doivent être corrigés d'une perte par diffusion avec un facteur dépendant de la quantité de défauts radioactives formés lors de la désintégration de l'U et Th. Ainsi pour les cristaux jeunes et pauvres en U et Th, la perte d'He peut être supérieure à 40 % affectant les âges de cet ordre de grandeur. Les âges obtenus par Sevin et al. (2020) sont ainsi minimums mais difficiles à corriger quantitativement. Quesnel et al. (2013) montrent que la magnésite dans les fractures à la base de la nappe et dans la semelle ainsi que les serpentines de basses températures ont précipité à partir d'un fluide qui a circulé au travers du régolithe suggérant une contemporanéité entre la précipitation des serpentines de basse température et la formation du régolithe.

4.1.1.4. *Modèle géodynamique de la mise en place de la Nouvelle Calédonie*

Au Crétacé (100 Ma) le Gondwana s'étire par des contraintes extensives produites par le recul de la fosse de subduction de la plaque Pacifique-Phoenix (Cluzel et al., 2012, Fig. 4.3a et b) ou à cause de l'initiation d'un rift intracontinentale (Bache et al., 2014). Cette extension

générale est responsable de la fragmentation du supercontinent en divers blocs continentaux dont la ride de Norfolk qui appartient au continent Zealandia mais est également à l'origine de la formation de bassins océaniques comme le bassin du Sud Loyauté ou le bassin de la Nouvelle Calédonie il y a 80 Ma (Cluzel et al., 2001, 2012 ; Lagabrielle et al., 2013, Vitale Brovarone et al., 2018, Fig. 4.3c). A 55 Ma l'extension s'arrête et une nouvelle phase de convergence débute (Collot et al., 2020). Cet événement s'appelle TECTA (*Tectonic Event of the Cenozoic in the Tasman Area*) et affecte le nord du continent Zealandia. Le changement de contrainte est encore débattu, la compression générale aurait été initiée par le changement du mouvement relatif de la plaque Pacifique et de la plaque Australienne ou par la migration de l'arc de Loyauté vers l'Ouest et de l'ouverture du bassin nord-Loyauté/sud-Fiji (Cluzel et al., 2001). Cette convergence conduit à la fermeture du bassin du Sud Loyauté (Fig. 4.3d) par un processus de subduction avec un pendage vers l'Est. Dans cette dynamique le bassin Sud Loyauté représente la lithosphère en supra subduction. L'initiation de la subduction s'est produite proche de l'axe de la dorsale ce qui a eu pour conséquence le développement d'une activité magmatique d'avant-arc importante entre 55 à 47 Ma (Cluzel et al. 2006). La libération de fluide par la déshydratation de la lithosphère en subduction a refroidi progressivement le manteau marquant la fin du magmatisme d'avant-arc environ 10 Ma après le début de la subduction (Ulrich et al. 2010, Cluzel et al. 2012, 2016). La subduction des unités de Diahot et de Pouébo se trouvant sur le bassin Sud Loyauté a eu lieu il y a 45 Ma. Puis, vers 40 Ma, l'arrivée de la ride continentale de Norfolk dans la fosse a conduit progressivement au blocage de la subduction entraînant l'obduction sur la ride, de l'unité de Poya, puis des roches métamorphisées (500 à 550°C-1,8 à 2,5 GPa) provenant du prisme de subduction et de la nappe ultramafique. Enfin, l'obliquité de la fosse et de la ride de Norfolk laisse penser que l'obduction des nappes s'est effectuée de manière diachrone (Cluzel et al., 2001). D'après le modèle de Gauthier et al. (2016), la nappe de péridotite se serait mise en place au Nord il y a 42 Ma puis aurait continué à obduire vers le Sud jusqu'à 34 Ma (Fig. 4.4).

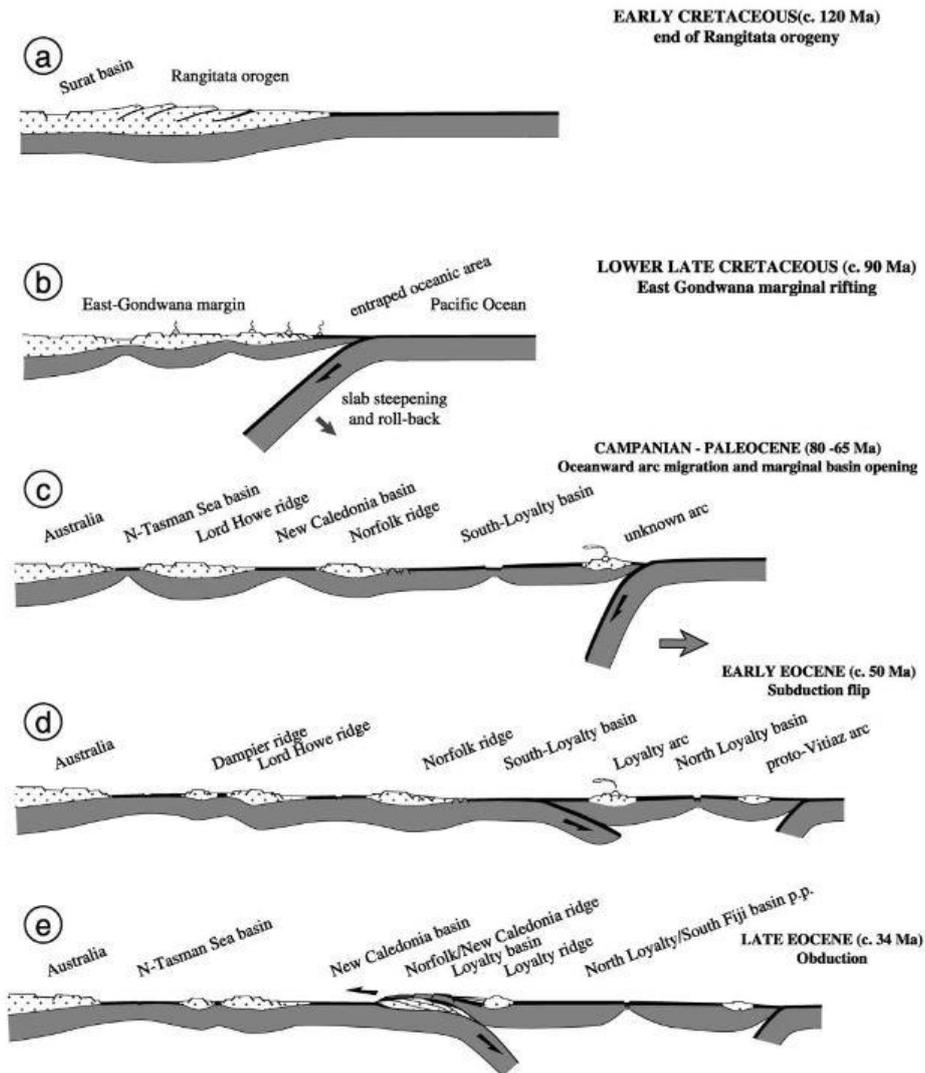


Figure 4.3. Modèle géodynamique de la mise en place de l'ophiolite de Nouvelle Calédonie d'après Cluzel et al. (2001).

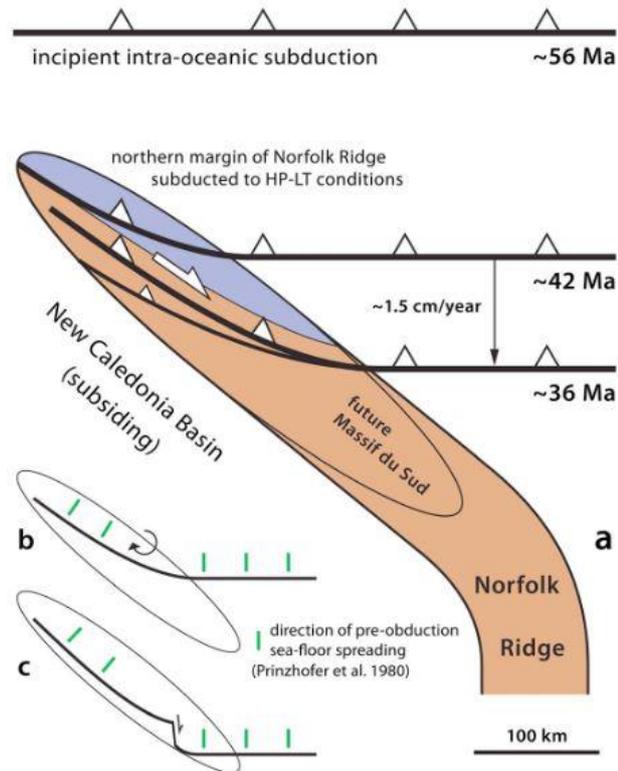


Figure 4.4. Modèle géodynamique de l'obduction de l'ophiolite de Nouvelle Calédonie par Gauthier et al. (2016). La partie Nord de l'ophiolite a obducté en même temps que l'exhumation des roches de HP et de BT il y a 42 Ma puis l'obduction a continué jusqu'au Sud de l'île jusqu'à 36 Ma.

4.1.1.5. Contraintes géochronologiques

L'exhumation de la nappe ultramafique n'a pas été datée. Seules des datations sur d'autres objets géologiques permettent de contraindre l'âge de l'obduction de la nappe de péridotite sur la ride de Northfolk. Les contraintes temporelles sont :

1) une zone de subduction active entre 53 et 44 Ma. La nappe de péridotite est intrudée par des dykes felsiques datés à ~ 53 Ma. Ces dykes se sont formés lors d'une phase de subduction à très hautes températures (Ulrich et al., 2010 et Cluzel et al., 2012). Récemment, Cluzel et al. (2022), ont daté la formation des hazburgites par la méthode U-Pb sur zircon présent en inclusion dans le spinelle chromifère de la mine de Tiébaghi. Ces hazburgites ont été formées par la fusion du manteau provoqué par son hydratation lors de la subduction il y a $48,2 \pm 1,1$ Ma. Enfin, le pic de métamorphisme de l'unité de Pouebo a été daté par U-Pb à $44,1 \pm 0,9$ et $44,5 \pm 1,2$ Ma sur les bordures métamorphiques de zircon (Spandler et al., 2005). Ainsi, les âges de la mise en place des dykes felsiques, de la formation des hazburgites, et du maximum du métamorphisme des roches entrées dans le chenal de subduction indiquent que le processus d'obduction est plus jeune que 44 Ma.

2) Les nappes sédimentaires, recouvertes par la nappe de péridotite, se sont mises en place entre 45 et 34 Ma. Dans l'unité sédimentaire de Poya, les sédiments pélagiques sont d'âge Eocène moyen (Cluzel et al., 2001, 2012) alors que les sédiments de Népoui, de Bourail et de Nouméa ont été datés entre ~ 38 et ~ 34 Ma (Cluzel et al., 2001). La nappe ultramafique recouvrant ces nappes, a donc été obductée après 34 Ma.

3) Enfin, des intrusions de granitoïdes dans la nappe de péridotite datées de $27,4 \pm 0,2$ à $24,7 \pm 0,2$ Ma (U-Pb sur zircon, Paquette et Cluzel, 2007), sont interprétées comme étant issues de la fusion de la croûte continentale sous l'ophiolite durant ou postérieurement à l'obduction. Enfin les âges les plus vieux de formation du régolithe vers 25 Ma au sommet de la nappe de péridotite (Sevin et al., 2012) vont également dans le sens d'une obduction avant 25 Ma.

Des modèles géodynamiques (Paris, 1981, Cluzel et al., 2001, et Gauthier et al., 2016) proposent que l'obduction s'est faite de manière diachrone. La nappe ultramafique se serait d'abord mise en place au nord de l'île avant de recouvrir le Sud. Nous proposons ici que la datation (U-Th)/He pourrait être un moyen de tester et contraindre cette hypothèse.

4.1.2. Les sites d'échantillonnage

Les échantillons de la Nouvelle Calédonie (Grande Terre) étudiés au cours de ma thèse ont été échantillonnés par le Service de Géologie de la Nouvelle Calédonie, car les missions de terrains étaient rendues impossibles pendant la crise de la COVID-19 suite aux mesures de confinement de la France puis de la Nouvelle Calédonie. La stratégie d'échantillonnage et le choix des sites de prélèvement ont été restreints afin de pouvoir réaliser des données (U-Th)/He sur la magnétite et spinelle des mêmes zones. Chaque système nous donne des informations différentes, en termes de la sensibilité thermique et de l'environnement de cristallisation, mais elles sont complémentaires pour caractériser la mise en place de l'ophiolite.

Trois sites de prélèvement de roches riches en magnétite et spinelle ont été sélectionnés dans le cadre de ma thèse, et les sites sont localisés sur la Figure 4.2. Les trois sites sont 1) la mine de chrome de Tiébaghi au Nord, 2) la mine de nickel Poro sur la côte Est de l'île et 3) la mine de chrome GR2H dans le Massif du Sud.

4.1.2.1. *Tiébaghi*

La mine de chrome de Tiébaghi se localise au Nord-Ouest de la Grande Terre (Fig. 4.2). Cette mine représente plus de 87% de l'exploitation au chrome de la Nouvelle Calédonie (Maurizot et al., 2020). Dans cette zone des hazburgites serpentinisées ont fait l'objet d'un échantillonnage. Ces hazburgites sont parcourues par des veines millimétriques à centimétriques de serpentine qui contiennent des magnétites pouvant atteindre une taille $> 400 \mu\text{m}$ (Fig. 4.5A et Fig. 4.8A). Des hazburgites riches en olivine ont également été échantillonnées car elles contenaient une grande quantité de cristaux millimétriques de spinelle (Fig. 4.5B et Fig. 4.12A).

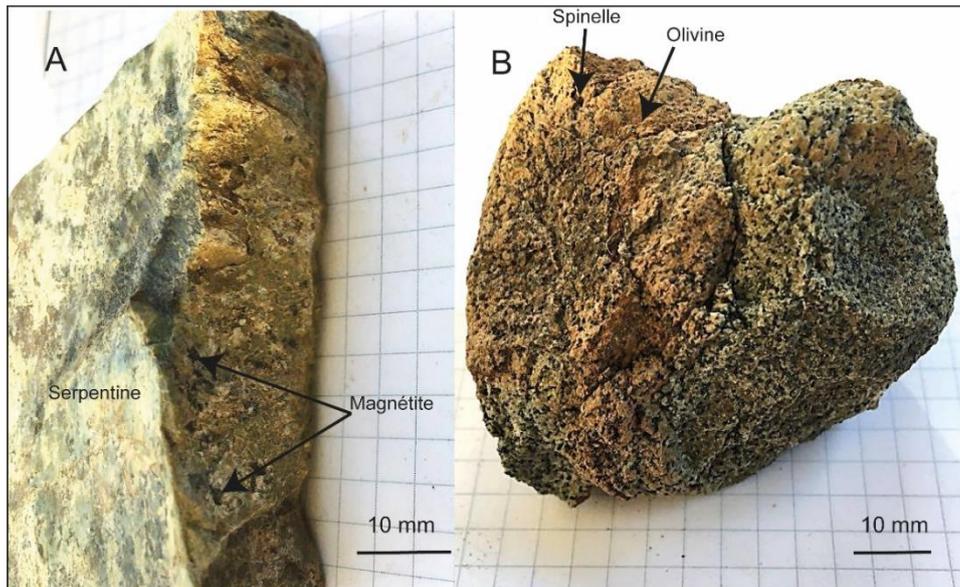


Figure 4.5. Echantillons de roche hazburgitique prélevés proche de la mine de Tiébaghi. A : Veine de serpentine contenant des cristaux de magnétite. B : péridotite riche en spinelle (minéraux noirs).

4.1.2.2. *Poro*

La mine de nickel de Poro se situe proche de la côte Est de la Grande Terre (Fig. 4.2). La nappe de péridotite est recouverte d'une cuirasse de fer et de nickel. Les cristaux de magnétite sont échantillonnés dans une large veine de serpentine (Fig. 4.6A). Ces cristaux peuvent atteindre une taille supérieure au millimètre. Une zone de péridotite moins altérée a également été échantillonnée (Fig. 4.6B). Cet échantillon contient des grains de spinelle dont la taille peut être parfois supérieure à 3 mm (Fig. 4.6B).

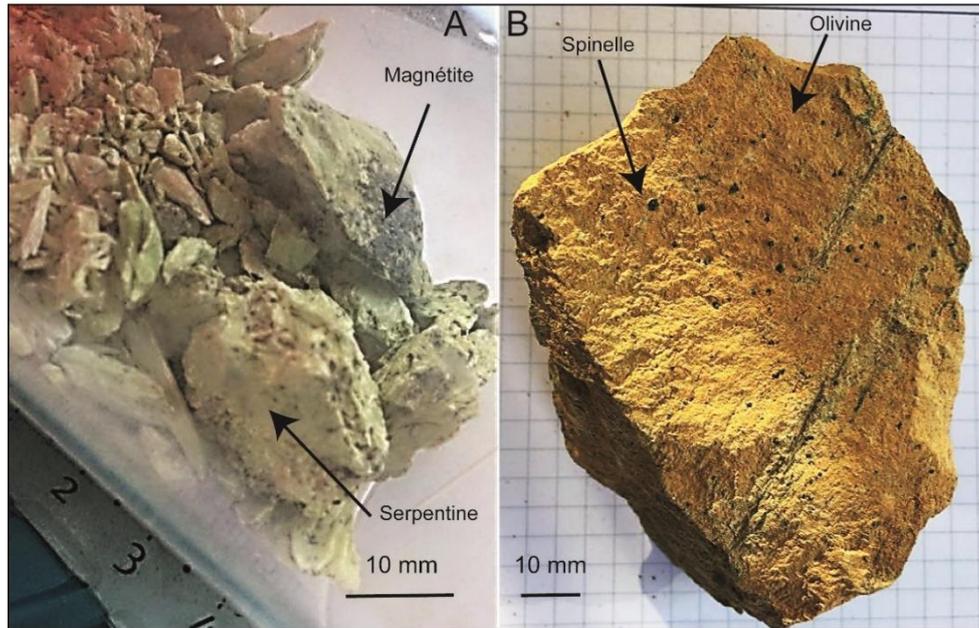


Figure 4.6. Types d'échantillons ultramafiques prélevés proche de la mine de Poro. A : Grains de magnétite (de $< 200 \mu\text{m}$ à $> 5 \text{ mm}$) enveloppés dans la serpentine. B : échantillon de péridotite (olivine en orange) avec des grains de spinelles (en noir).

4.1.2.3. GR2H

La mine de chrome de GR2H est localisée dans le Massif du Sud au sud de l'île (Fig. 4.2) et se trouve à environ 10 km d'une source hydrothermale hyperalcaline (La Coulée). Autour de cette mine affleure une péridotite serpentinisée riche en spinelle pouvant atteindre 5 mm (Fig. 4.7B). Un autre affleurement de péridotite est caractérisé par des veines millimétriques de carbonate contenant des cristaux de magnétite (Fig. 4.7A).

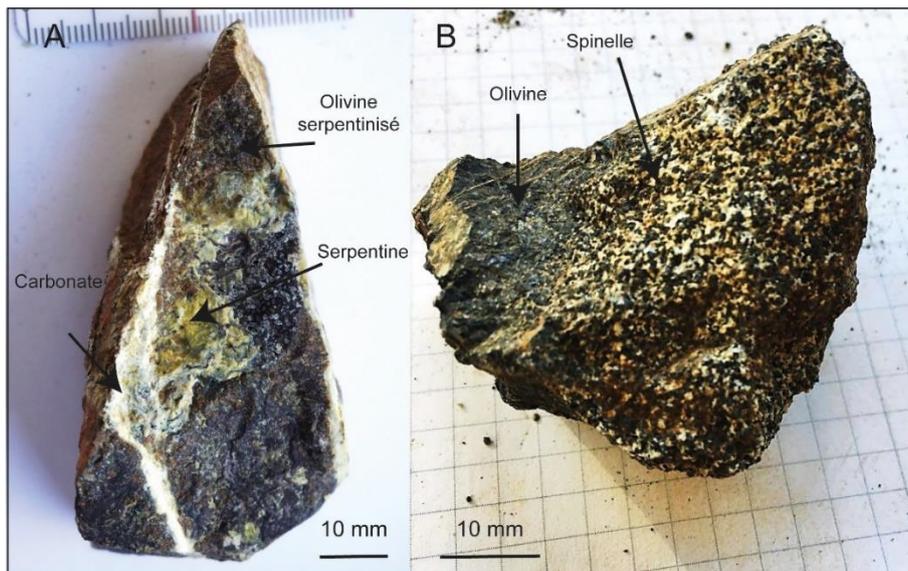


Figure 4.7. Echantillons de péridotite prélevée dans la mine de GR2H. A : Hazburgite partiellement serpentinisée recoupée par des fractures millimétriques remplies de carbonate et de serpentine avec des cristaux de magnétite ($> 500 \mu\text{m}$). B : péridotite avec des spinelles (grains noirs).

4.1.3. Application de la méthode (U-Th)/He sur magnétite

4.1.3.1. Etude minéralogique des péridotites et des grains de magnétite

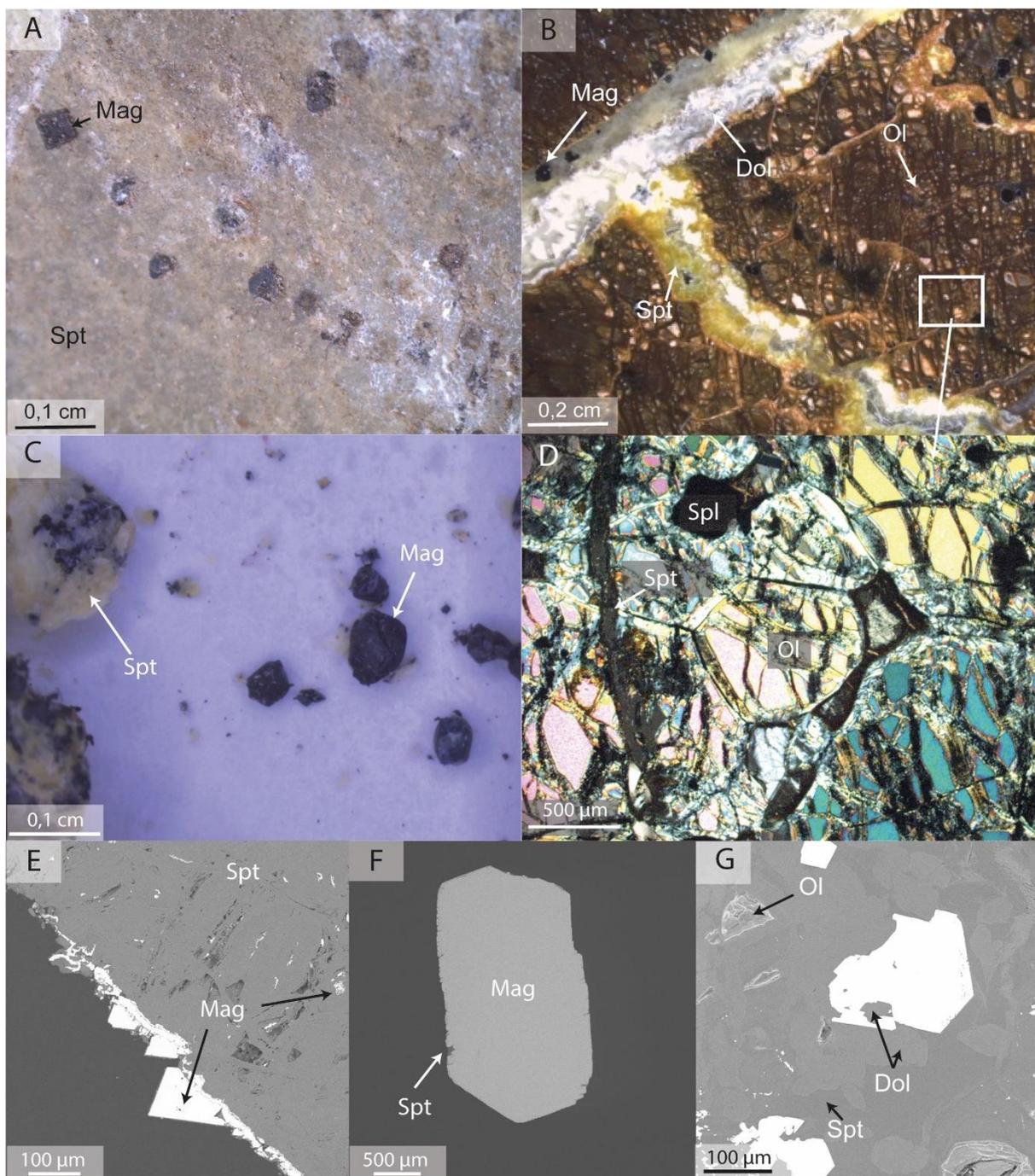


Figure 4.8. Caractérisation minéralogique des échantillons de péridotite serpentinisée de Tiébaghi (A et E) ; de GR2H (B, D et G) et de Poro (C et F). A, B et C : photographies des roches à la loupe binoculaire. D : photographie de lame mince au microscope optique en lumière polarisée analysée. E, F et G : photographie EDS de lames minces (E et G) et d'un plot en époxy (F) au MEB. Mag, Spt, Dol, Ol et Spl signifient respectivement magnétite, serpentine, dolomite, olivine et spinelle.

Les échantillons de péridotite prélevés à Tiébaghi sont totalement serpentinisés (Fig. 4.8A et E) et contiennent des spinelles alumineux fracturés $(Mg_{0,65}Fe_{0,35})(Cr_{0,47}Al_{0,52})_2O_4$. La magnétite est présente en petits cristaux dans le maillage de la serpentine (texture *mesh* typique de l'altération d'une péridotite en milieu océanique) (Fig. 4.8E) mais également sous la forme de cristaux automorphes plats supérieurs à 200 μm grandissant en bordures des fractures (Fig. 4.8A et E). Ces cristaux plats contiennent des inclusions de serpentine.

Les grains de magnétite de Poro sont, d'après la spectroscopie Raman (Fig. 4.10A), englobés dans du chrysotile (Fig. 4.6A). Les cristaux de magnétites sont arrondis (Fig. 4.8C), ont des inclusions de serpentine et atteignent une taille pouvant être supérieure à 1 mm. La serpentinitisation affecte la bordure des grains principalement, et se propage également vers l'intérieur des grains (Fig. 4.8F).

Les échantillons de péridotite de GR2H sont partiellement serpentinisés et il reste encore 70% d'olivine (Fig. 4.8D) avec quelques grains de spinelles $(Mg_{0,58}Fe_{0,42})(Cr_{0,59}Al_{0,41})_2O_4$. La péridotite présente un maillage primaire de type *mesh* (Fig. 4.10A) recoupé par des veines millimétriques remplies de carbonate et de serpentine et présentant des cristaux de magnétite (Fig. 4.8B). Proche de ces veines, les cristaux d'olivine sont très altérés par un fluide tardif et présentent parfois une texture en *etch-pits* (Fig. 4.9B) et leur densité diminue jusqu'à 40 %. Ces olivines sont entourées de serpentine ayant une teneur en FeO entre 3,5 et 4,5 wt % elle-même entouré d'une serpentine ayant une teneur en FeO < 1,5 wt.%. Cette dernière teneur est semblable à celle de la serpentine des veines dolomite-serpentine-magnétique. Cela suggère que le fluide qui a circulé dans la veine a également percolé dans la péridotite hôte, altérant l'olivine. La serpentine dans la roche et dans les veines de carbonate correspond à de la lizardite, et le carbonate a de la dolomite ($Mg/Ca = 0,74$) comme le montrent les données de microspectrométrie Raman (Fig. 4.10B et C). Cependant, le spectre Raman de la lizardite et de la serpentine polygonale sont semblables (Tarling et al., 2018) et il serait important de faire une analyse de microscopie électronique en transmission (MET) afin de distinguer l'espèce de serpentine (polygonale ou lizardite ; Tarling et al., 2018). En attendant, nous considérons ici que c'est de la lizardite. Dans les veines, la texture minéralogique de la dolomite et de la serpentine (Fig. 4.9C) suggère qu'elles ont co-précipité. Associés à ces deux phases minérales, des cristaux de magnétite plats et automorphes pouvant atteindre un demi millimètre sont également associés. Ces cristaux de magnétite contiennent des inclusions de serpentine pauvre en fer et de dolomite (Fig. 4.8G), ce qui implique qu'ils ont également précipité ensemble. Enfin, de la pyroaurite $[Mg_6Fe_2(CO_3)(OH)_{16}, 4(H_2O)]$ ($Fe \sim 0,2$) a été identifiée par spectroscopie Raman

(Fig. 4.10D) en inclusion dans la magnétite et en inter-croissance avec la lizardite et la dolomite en bordure de ces grains (Fig. 4.9D). La pyroaurite se forme lors de l'altération de la brucite (Templeton and Ellison, 2020). Cependant, la présence de brucite bien que possible n'a pas pu être confirmée car elle est difficile à caractériser dans les zones d'intercroissance avec la serpentine.

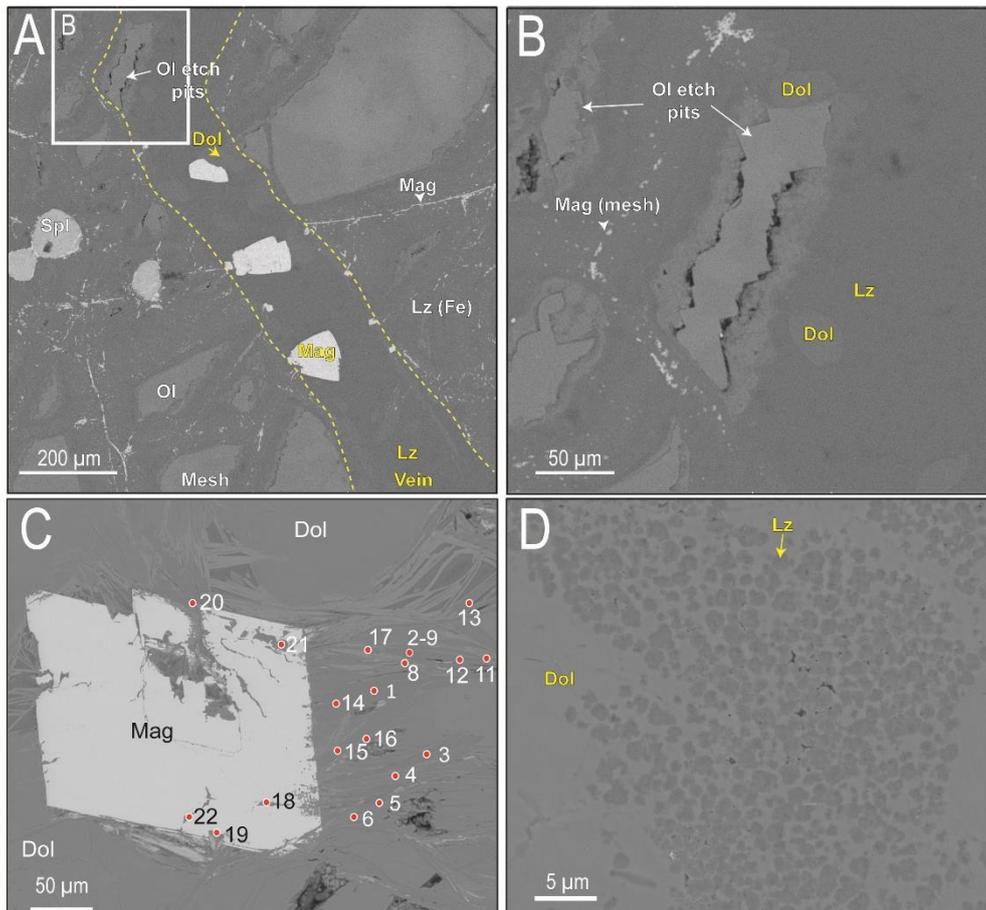


Figure 4.9. Photographie BSE de l'échantillon GR2H (A et B par le MEB, C et D par le microsonde électronique). A : Vue d'ensemble d'une veine de carbonate et de lizardite contenant des cristaux automorphes de magnétite et recoupant la péridotite hôte partiellement serpentinisée ; B : Olivine avec une texture d'etch pits en bordure d'une veine ; C : magnétite dans une veine de carbonate associée à des intercroissances de pyroaurite (résultat Raman : 1, 2, 3, 8, 9, 12, 18, 19, 22), dolomite (5 et 6) et de lizardite (20 et 21) ainsi que d'un mélange lizardite-pyroaurite (11, 13, 14, 15, 17) et d'un autre de pyroaurite-lizardite-dolomite (4 et 16) ; D : Co-précipitation de lizardite et de dolomite dans une veine. Les symboles Ol, Dol, Mag, Lz, Lz (Fe) signifient respectivement olivine, dolomite, magnétite, lizardite et lizardite riche en fer.

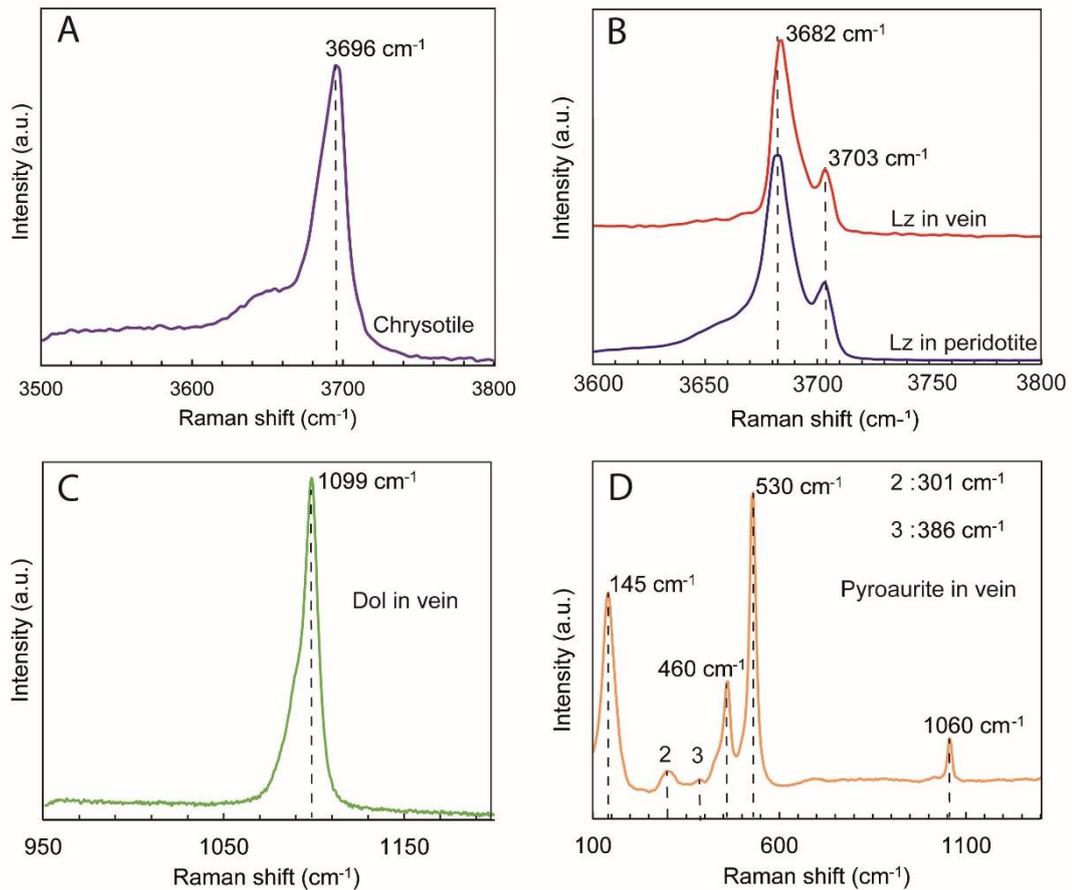


Figure 4.10. Spectres Raman de la serpentine de l'échantillon de Poro (A) et de celle de GR2H (dans la péridotite hôte et associé au carbonate dans les veines) (B). Le chrysotile à une bande à 3698 cm^{-1} alors que la lizardite à deux bandes à 3680 cm^{-1} et à 3703 cm^{-1} (Schwartz et al., 2013). Le spectre Raman (C) est représentatif du carbonate dans les veines de GR2H et la bande caractéristique à 1099 cm^{-1} est typique de la dolomite (RRUFF R050129.2) ; D : Spectre Raman de la pyroaurite identifié en inter croissance avec la magnétite, la lizardite et la dolomite dans l'échantillon de GR2H (bandes à 145, 301, 386, 460, 530 et 1060 cm^{-1} ; RRUFF R100053)

La quantification ponctuelle des éléments en traces de cristaux de magnétite des échantillons de GR2H a été analysées à la microsonde électronique, selon le protocole et les paramètres établis dans le Chapitre 1. Les teneurs en poids % des éléments figurent dans le Tableau 4.1. La concentration en Ti est inférieure à 400 $\mu\text{g/g}$ et le rapport Ni/Cr est globalement supérieur à 50. D'après les champs de composition de la magnétite établis par Dare et al. (2014) la magnétite de GR2H est de type hydrothermal issue de la serpentinisation (Fig. 4.11D). Ces cristaux de magnétite présentent également des zones de croissance mises en évidence par la distribution de la teneur en Mn en Ni et en Zn, typique d'une croissance hydrothermale en continue (Fig. 4.11A, B et C). Curieusement, les bordures de la magnétite sont enrichies en nickel (Fig. 4.11B).

Tableau 4.1. Composition en éléments traces dans la magnétite se trouvant dans les veines de carbonate et de serpentine à GR2H.

n=76

Éléments (wt. %)	Moyenne	Max	Min
Si	0,14	0,55	0,06
Ti	0,01	0,04	0,00
Al	0,00	0,01	0,00
Fe	69,54	72,03	52,18
Mn	0,35	0,92	0,05
Mg	0,63	4,51	0,17
Cr	0,01	0,43	0,00
Ni	0,34	1,16	0,01
Co	0,13	0,19	0,01
V	0,00	0,00	0,00
Zn	0,12	0,40	0,02

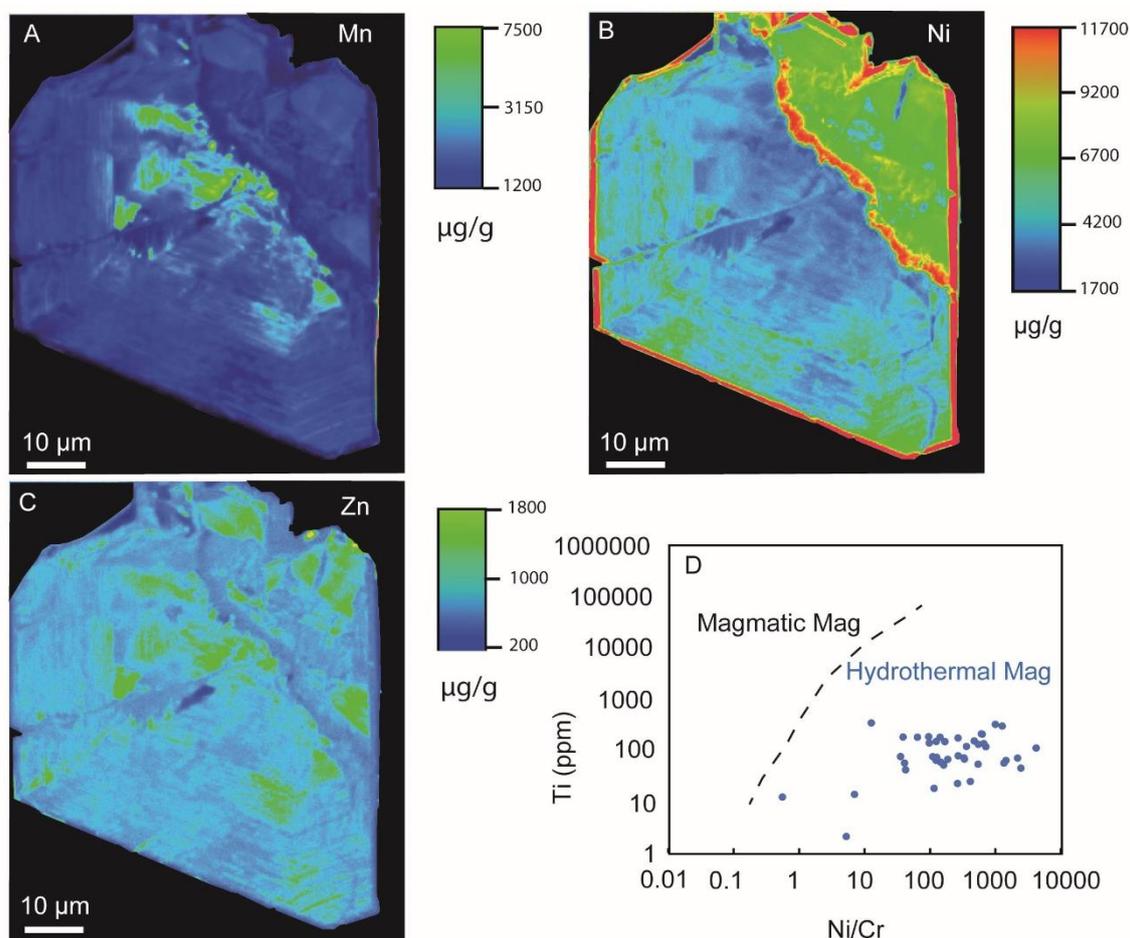


Figure 4.11. A, B et C : cartographies chimiques par EPMA (Mn, Ni et Zn) de la magnétite des veines de dolomite-serpentine des échantillons de GR2H. D : Composition chimique en Ti, Ni et Cr de ces magnétites dans le diagramme de Dare et al. (2014). Les cristaux de magnétites (Mag) sont dans le domaine des magnétites produites par serpentinisation.

Les cristaux de magnétite dans les trois localités (Tiébaghi, Poro et GR2H) sont associés à des veines de serpentine (lizardite, chrysotile ou lizardite et carbonate) et contiennent des inclusions de serpentine. Les cristaux de magnétite d'un diamètre $> 200 \mu\text{m}$ sont sélectionnés afin de réaliser des données (U-Th)/He. Ces données permettront de déterminer l'âge du processus de serpentinisation au sein de la nappe de péridotite.

4.1.3.2. Protocole de sélection et préparation des cristaux

Plus d'une centaine de grains de magnétite ont été extraits des veines de serpentine des échantillons de Tiébaghi et de GR2H à l'aide d'une lame de rasoir, tandis que ceux de Poro ont été extraits de la gangue de serpentine par ultrason pendant 30 min sous une hotte à nanoparticules.

Les grains de Poro ont été abrasés pour retirer la couronne d'éjection ($20 \mu\text{m}$) qui est également susceptible d'être contaminée par de l'He issus de grains voisins (cf. Chap. 1). Les cristaux de magnétite de GR2H et de Tiébaghi, étant de forme plate, aucune abrasion n'a été réalisée. Toutes les surfaces des grains sont nettoyées à l'alcool et sous ultrasons. Les grains sont préparés en suivant le protocole de Cooperdock et al. (2019) afin d'être imagés par tomographie X (CTScan) au Texas (USA). Hélas, les échantillons ont été égarés aux Etats-Unis par le livreur, et un nouvel échantillonnage a alors dû être réalisé. En tout, 60 grains $> 200 \mu\text{m}$ ont été de nouveaux prélevés. Le même protocole de préparation a été utilisé et les cristaux ont été imagés par le CTScan de l'Université de Grenoble (cf. Chap. 1) et au final, 12 grains provenant de GR2H, 29 provenant de Poro, 8 provenant de Tiebaghi, ont été sélectionnés pour être datés par la méthode (U-Th)/He.

4.1.3.3. Mesure de la concentration de l'He

Dans un premier temps, trois cristaux de magnétite de chacun des trois sites ont été enveloppés individuellement dans une feuille de Nb et dégazés sous ultravide à $\sim 1100^\circ\text{C}$ pendant 30 min. Le gaz, spiké avec une concentration connue de ^3He , est ensuite purifié dans la ligne d'extraction, et les concentrations d'He sont analysées au laboratoire GEOPS (Université Paris Saclay) (cf. Chapitre 1 pour les paramètres et le détail de l'analyse). Cependant l'He n'a pas pu être quantifié car la quantité de gaz diffusé est aussi faible que le blanc analytique ($1,0 \times 10^{-12}$ ccSTP). C'est pourquoi plusieurs cristaux de magnétite ont été dégazés par paquet de 2 à 5 grains afin que la quantité d'He dégazé soit suffisamment importante pour être quantifiée (Tableau 4.3) (masse du cristal > 1 mg). De ce fait, seulement une aliquote du site de Tiébaghi, deux du site de GR2H et trois du site de Poro ont été dégazées. Le poids

des paquets varie de 1,05 à 10,36 mg et seule une aliquote de magnétite des échantillons de Poro contenait une quantité d'He insuffisante pour l'analyse. La quantité d'He dans ces cinq aliquotes varie de 0,01 picomol/g à 0,16 picomol/g avec une incertitude (1σ) de 2 % (Tableau 4.3).

4.1.3.4. Mesure des concentration U-Th

Les grains sont ensuite extraits de l'enveloppe de Nb afin d'être dissous par aliquote à l'IUEM (Brest). Toutes les aliquotes sont repesées avec 10 μ L de spike ^{235}U , ^{230}Th et ^{149}Sm dans des béchers en téflon Savillex. La dissolution de la magnétite est réalisée suivant le protocole du Chapitre 1. Ces solutions sont enrichies à 1 ng/g d'In en solution (étalon ICPMS à 1000 $\mu\text{g/g}$) afin d'utiliser la méthode conventionnelle (cf. Chapitre 1). Elles sont, enfin, diluées avant leur analyse au HR-ICP-MS Thermo® Element XR (cf. Chap. 1 pour les paramètres d'analyses, la calibration des solutions d'étalons, le principe de la mesure et le traitement des données). Dans la même session d'analyse, en plus des solutions étalons, des aliquotes d'étalons certifiés de verres naturels silicatés (BHVO-2g n=3, BCR-2g n=3) ainsi que des échantillons de magnétite et de spinelle naturels et synthétiques (IF-G n=3, NMA n=3, NMB n=3, RB n= 3 ; cf. Chapitre 2) sont analysés par dilution isotopique comme matériaux de références afin de vérifier que 1) les différentes étapes de préparation ont été correctement réalisées et 2) de pouvoir valider les résultats des concentrations d'U et de Th dans les grains de magnétite. Le Tableau 4.2 résume le protocole de la préparation des solutions ainsi que les résultats des concentrations de l'U et du Th de chacune des aliquotes.

Tableau 4.2. Concentrations en U et en Th ($\mu\text{g/g}$) dans les échantillons de magnétite prélevés en Nouvelle Calédonie ainsi que les concentrations en U et en Th obtenues sur des matériaux de références non certifiés et des étalons certifiés lors de la même séance d'analyse.

Nom aliquote	Echantillon	Masse (g)	Volume de spike (μL)	Facteur de dilution	U référencé ($\mu\text{g/g}$)	U analysé ($\mu\text{g/g}$)	Th référencé ($\mu\text{g/g}$)	Th analysé ($\mu\text{g/g}$)
AIVa	GR2H	0,0151	10	3996	-	$0,010 \pm 0,002$	-	$0,015 \pm 0,002$
CIa	GR2H	0,0113	10	2788	-	$0,011 \pm 0,002$	-	$0,053 \pm 0,003$
BIIIa	Poros	0,0720	10	1206	-	$0,110 \pm 0,015$	-	$0,033 \pm 0,002$
M1	Poros	0,1034	10	367	-	$0,009 \pm 0,002$	-	$0,025 \pm 0,002$
M2	Poros	0,0734	10	749	-	$0,008 \pm 0,002$	-	$0,022 \pm 0,002$
DIIIa	Tiebaghi	0,0719	10	550	-	$0,002 \pm 0,001$	-	$0,006 \pm 0,001$
IF-G 10	Matériel de référence	0,0171	10	233	$0,02 \pm 0,01^a$	$0,02 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,02^a$	$0,04 \pm 0,02$
IF-G 11		0,0184	10	216	$0,02 \pm 0,01^a$	$0,02 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,02^a$	$0,04 \pm 0,02$
IF-G 12		0,0129	10	310	$0,02 \pm 0,01^a$	$0,02 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,02^a$	$0,08 \pm 0,03$
NMA 11	Matériel de référence	0,0067	10	679	$45,6 \pm 3,4^a$	$41,1 \pm 3,2$	$38,8 \pm 2,1^a$	$36,4 \pm 2,0$
NMA 12		0,0027	10	565	$45,6 \pm 3,4^a$	$43,5 \pm 3,4$	$38,8 \pm 2,1^a$	$39,8 \pm 2,1$
NMA 13		0,0044	10	1435	$45,6 \pm 3,4^a$	$45,9 \pm 3,4$	$38,8 \pm 2,1^a$	$40,3 \pm 2,3$
NMB 10	Matériel de référence	0,0042	10	1268	$0,07 \pm 0,01^a$	$0,08 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,02^a$	$0,13 \pm 0,02$
NMB 11		0,0043	10	901	$0,07 \pm 0,01^a$	$0,08 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,02^a$	$0,12 \pm 0,02$
NMB 12		0,0018	10	1155	$0,07 \pm 0,01^a$	$0,09 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,02^a$	$0,13 \pm 0,02$
RB 12	Matériel de référence	0,0068	10	742	$0,40 \pm 0,03^a$	0,39	$10,13 \pm 0,26^a$	10,4
RB 13		0,0068	10	582	$0,40 \pm 0,03^a$	0,36	$10,13 \pm 0,26^a$	9,8
RB 14		0,0108	10	706	$0,40 \pm 0,03^a$	0,38	$10,13 \pm 0,26^a$	10,2
BHVO-2g M80	Etalon certifié	0,0024	50	1475	$0,41 \pm 0,04^b$	$0,46 \pm 0,01$	$1,22 \pm 0,02^b$	$1,27 \pm 0,01$
BHVO-2g M81		0,0069	50	570	$0,41 \pm 0,04^b$	$0,46 \pm 0,01$	$1,22 \pm 0,02^b$	$1,18 \pm 0,01$
BHVO-2g M82		0,0068	50	525	$0,41 \pm 0,04^b$	$0,46 \pm 0,01$	$1,22 \pm 0,02^b$	$1,19 \pm 0,01$
BCR-2g M83	Etalon certifié	0,0071	50	652	$1,69 \pm 0,19^b$	$1,73 \pm 0,01$	$6,2 \pm 0,7^b$	$5,63 \pm 0,01$
BCR-2g M84		0,0168	50	600	$1,69 \pm 0,19^b$	$1,84 \pm 0,01$	$6,2 \pm 0,7^b$	$5,80 \pm 0,01$
BCR-2g M85		0,0146	50	702	$1,69 \pm 0,19^b$	$1,85 \pm 0,01$	$6,2 \pm 0,7^b$	$5,79 \pm 0,01$

^a Concentrations de références non certifiées obtenues par dilution isotopique (cf. Chap. 2).

^b Concentrations de références certifiées obtenues par dilution isotopique (d'après Jochum et al., 2005).

Les concentrations en U des différentes aliquotes varient de $0,002 \pm 0,001 \mu\text{g/g}$ à $0,110 \pm 0,015 \mu\text{g/g}$ et celles du Th varient de $0,006 \pm 0,001 \mu\text{g/g}$ à $0,053 \pm 0,003 \mu\text{g/g}$ (Tableau 4.2). Ces données sont validées car nous obtenons des valeurs justes (à $\sim 90\%$) pour les concentrations en U et en Th dans les matériaux de références dont les solutions ont été préparées en même temps et dans les mêmes conditions (Tableau 4.2).

Le spike de ^{235}U , ^{232}Th et ^{149}Sm , n'est pas adapté pour quantifier le Sm dans les oxydes car il est sur-concentré en ^{149}Sm par rapport à la concentration du ^{147}Sm de nos échantillons. C'est pourquoi, les concentrations en Sm ont été obtenues par la méthode conventionnelle à partir du signal de l'In dont la concentration ajoutée dans chacune des solutions est connue (\sim

1 ng/g, cf. Chapitre 1). La concentration en Sm dans les échantillons de la Nouvelle Calédonie varie de 0,5 ng/g à 2,4 ng/g (Tableau 4.3).

4.1.3.5. Résultats (U-Th)/He sur magnétite

Les âges de ces aliquotes sont obtenus d'après les équations 6 à 8 énoncées dans le Chapitre 1 en prenant en compte la quantité d'He, d'U, de Th et du Sm. Les âges varient de $0,37 \pm 0,02$ à $1,91 \pm 0,10$ Ma (Tableau 4.3). La datation étant réalisée pour un ensemble de grain, les âges sont moyennés. Enfin, les âges des aliquotes provenant des échantillons de Poro et de Tiébaghi n'ont pas atteint l'équilibre séculaire (0,8 Ma) et sont donc considérés comme des âges maximum.

La formation des magnétites en lien avec la serpentinitisation des péridotites dans les trois sites d'étude est associée à des âges systématiquement quaternaires et inférieurs à 2 Ma. L'épisode de serpentinitisation qui a produit les magnétites est donc plus récent et décorrélé de la mise en place du processus d'obduction (supposée être entre 42 et 27 Ma, Cluzel et al., 2001). Ces magnétites, associées à des veines tardives de dolomite et de serpentine, ont cristallisé alors que la nappe de péridotite était émergée et soumise à des processus d'altération par un fluide météorique. Ces âges sur magnétite sont également plus jeunes que les âges les plus vieux de formation du régolithe au nord de l'île (~ 25 Ma, Sevin et al., 2012).

Tableau 4.3. Datation des cristaux de magnétite de l'ophiolite de la Nouvelle Calédonie par la méthode (U-Th)/He. Ces datations ont été réalisées sur des aliquotes contenant plusieurs grains de magnétite.

Nom aliquote	Site d'échantillonnage	Nombre de grains / aliquote	Masse (mg)	⁴ He (pmol)	²³⁸ U (ng)	²³² Th (ng)	¹⁴⁷ Sm (ng)	eU (ng/g)	Th/U	Age (Ma)
AIVa	GR2H	4	1,51	$1,81 \times 10^{-4}$	0,016	0,023	0,001	14	1,4	$1,54 \pm 0,08$
CIIa	GR2H	5	1,05	$1,68 \times 10^{-4}$	0,012	0,056	0,001	24	4,7	$1,23 \pm 0,06$
BIIIa	Poro	2	3,24	bdl	0,356	0,106	0,007	118	0,3	n.d
M1	Poro	5	10,36	$4,46 \times 10^{-4}$	0,099	0,257	0,006	16	2,6	$0,52 \pm 0,03$
M2	Poro	5	7,35	$1,01 \times 10^{-3}$	0,060	0,159	0,004	13	2,6	$1,91 \pm 0,10$
DIIIa	Tiebaghi	5	7,22	$4,49 \times 10^{-5}$	0,011	0,045	0,007	3	4,0	$0,37 \pm 0,02$

4.1.3.6. Interprétation des âges MgHe

Afin de comprendre le contexte de la formation des grains de magnétite au Quaternaire en milieu continental, nous nous sommes focalisés sur les échantillons de GR2H qui présentaient une plus grande diversité minéralogique que les échantillons de Poro et de

Tiébaghi. Les températures de cristallisation de la magnétite mais également l'origine du fluide ont été obtenues par la mesure de la composition isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) de la magnétite et de la dolomite au laboratoire CRPG de Nancy (France). Des analyses du rapport isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) ont également été réalisées afin de connaître l'origine du carbone qui forme la dolomite. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article « Quaternary magnetite-dolomite veins as evidence of H_2 -bearing alkaline fluid percolation in the New Caledonian ophiolite (Massif du Sud) » soumis à la revue Scientific Reports.

4.1.3.6.1. Résumé de l'article n°2 :

Des magnétites hydrothermales provenant des mines de GR2H et de Georges Pile dans le Massif du Sud (Grande Terre) ont été datées par la méthode (U-Th)/He et ont un âge Quaternaire ($t < 2$ Ma). Les âges de la magnétite de Georges Pile ont été obtenus par Nicolas Fleury, un étudiant en Master 2 en 2019 et ont été ajoutés à l'article afin d'avoir une statistique d'âge plus grande. Les échantillons de Georges Pile sont totalement serpentinisés, alors que les péridotites prélevées à GR2H sont partiellement serpentinisées et contiennent encore 70 % d'olivine résiduelle. Ces péridotites sont recoupées par des veines millimétriques de dolomite et de lizardite contenant des grains de magnétites plats $> 400 \mu\text{m}$ de diamètre. L'étude pétrologique a permis de montrer que ces trois minéraux ont co-précipité dans les veines. Ainsi, la température d'équilibre de cristallisation de la dolomite et de la magnétite a pu être obtenue par l'analyse de leur composition isotopique $\delta^{18}\text{O}$. Cette température est d'environ 95°C ce qui est bien plus faible que la température où la magnétite est censée être stable ($> 150^\circ\text{C}$; Klein et al., 2013).

Le calcul de la composition isotopique de l'oxygène du fluide en équilibre avec la dolomite et la magnétite montre qu'elle est comprise entre 1,5 et 3,5 ‰. Cependant ce seul résultat ne nous permet pas de savoir si ce fluide est d'origine météoritique ou océanique.

Sur la base de ces données et des âges de la magnétite des échantillons de GR2H et de Georges Pile nous avons pu conclure que la péridotite du Massif du Sud, en milieu continental, a été exposée à des fluides météoriques ($T = 90 - 110^\circ\text{C}$) qui ont percolé au Quaternaire ($t < 2$ Ma). Ce fluide ayant un pH alcalin > 9 aurait produit des sources (hyper)alcalines s'il avait été émis à la surface.

La composition isotopique $\delta^{13}\text{C}$ de la dolomite est exceptionnellement élevée (7,1 à 17,3 ‰). Des valeurs aussi élevées n'ont été que rarement répertoriées, et pour aucune ophiolite. Des compositions $\delta^{13}\text{C}$ entre 6 et 8 ‰ de veines de dolomite-calcite dans une péridotite proche

de la ride médio atlantique ont été mesurées par Bach et al. (2011) qui ont interprété ces données comme un enregistrement de la formation du méthane à partir du CO₂ aqueux qui a été incorporé dans la dolomite et de la calcite lors de la précipitation. Nous proposons que lors du processus de serpentinisation, qui a produit ces magnétites, de l'H₂ à également été produit ainsi que peut-être du CH₄. Une des hypothèses serait que, contrairement à la base de la nappe totalement serpentinisée, notre échantillon de lherzolite contient encore des olivines résiduelles (70 %) et peut encore produire du H₂ lors d'épisodes tardifs et de basse température (< 100 °C) de serpentinisation assistés par la percolation de fluide météorique au travers d'une péridotite faiblement altérée.

4.1.3.6.2. Article n°2

Mineral record of Quaternary low-temperature serpentinization/carbonation in the New-Caledonian ophiolite

**Marianna Corre¹, Fabrice Brunet¹, Stéphane Schwartz¹, Cécile Gautheron^{1,2},
Arnaud Agranier³ and Stéphane Lesimple⁴**

¹ISTerre, Université Grenoble Alpes, USMB, CNRS, IRD, F-38041 Grenoble, France

²GEOPS, Université Paris-Saclay, CNRS, F-91405 Orsay, France

*³GEO-OCEAN, Université de Bretagne Occidentale, IUEM, CNRS, F-29280 Plouzané,
France*

⁴Service Géologique de Nouvelle-Calédonie, BP M2, 98849, Nouméa, New Caledonia

ABSTRACT

The low-temperature alteration (< 150 °C) of ophiolites by infiltrated meteoric waters removes atmospheric CO₂ through mineral carbonation and is believed to generate H₂ and possibly CH₄ according to so-called serpentinization reactions. This overall alteration pattern is primarily constrained by the chemical composition of alkaline springs that are issued in several ophiolites worldwide. Here we report on the fingerprint, as veinlet mineralization, of the reactive percolation of such meteoric waters in the New Caledonian ophiolite (Massif du Sud). The mineralization which resulted from carbonation and serpentinization reactions, is young (< 2 Ma) and formed at a temperature of ca. 95 °C. It is mainly composed of lizardite, dolomite, magnetite ± pyroaurite. Thermochemical simulation of mineral – water equilibria shows that the percolating aqueous fluid was alkaline and H₂ bearing. The δ¹³C of dolomite is exceptionally high, between 7.1 and up to 17.3 ‰, and is interpreted as evidence of low-

temperature methanogenesis. Overall, the percolating fluid had a chemical composition that resembles that of the waters issued today in the (hyper)alkaline springs of the Massif du Sud. The studied veinlet are thus interpreted as a sample of the plumbing system that fed an ancient Quaternary alkaline spring in the area.

Introduction

The interaction between ultramafic rocks and natural aqueous fluids triggers two important classes of reactions. Hydration reactions, often referred to as "serpentinization reactions", result in the formation of hydrated phases such as serpentine, ideally $(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, and brucite, $(\text{Mg,Fe})(\text{OH})_2$, as well as the production of magnetite, Fe_3O_4 , related to the development of the mesh texture. On the other hand, the CO_2 dissolved in the aqueous fluid promotes the crystallization of Mg-Ca carbonates, mainly dolomite and magnesite, according to carbonation reactions.

The first set of reactions is particularly efficient on Earth at slow and ultra-slow mid-oceanic ridges where large portions of the oceanic mantle are exposed to hot seawater^{1,2}. In addition to serpentine minerals, the seawater / peridotite interaction produces alkaline fluids (i.e., high pH) containing H_2 and CH_4 gases³⁻⁵ which represent a possible energy source for sustaining microbial activity in submarine hydrothermal vents^{6,7} and, possibly, for some of the earliest life⁸. Carbonate veins hosted in ultramafic rocks drilled at the Mid Atlantic Ridge show that carbonation reactions also occur in this type of context⁹.

Calcium-rich alkaline and hyper-alkaline (pH > 11) sources bubbling H_2 and CH_4 are also encountered on land in several ophiolites worldwide (Philippines, Oman, New Zealand, New Caledonia, and Turkey)¹⁰ where partially serpentinized ultramafic rocks interact chemically with meteoric waters¹¹. Based on their chemical and isotopic composition, these waters have been interpreted as resulting from present-day serpentinization¹² at low

temperatures (LT), typically in the 85-115 °C range¹³. The commonly admitted model of ophiolite LT alteration¹⁴⁻¹⁸ involves both serpentinization and carbonation, and accounts for the formation of two main types of aqueous fluids. Shallow groundwater has Mg²⁺ and HCO₃⁻ rich compositions (Type I waters) resulting from the interaction between meteoric water and the peridotite massif at shallow levels. In a further step of interaction under sub-surface conditions, isolated from the atmosphere, precipitation of Mg-carbonates occurs along with LT serpentinization, which produces alkaline Ca-OH rich waters (Type II) with relatively high fH₂.

These alkaline waters when they reach the surface, precipitate Ca-carbonates by reaction with atmospheric CO₂^{19,20}. Overall, the alteration of serpentinized peridotite massifs is a natural way to remove CO₂ from the atmosphere. In the Samail ophiolite (Oman), the rate of atmospheric CO₂ conversion into solid carbonates is estimated at 10⁴ to 10⁵ tons per year²¹. While ophiolites can be considered greenhouse gas (GHG) sinks through mineral carbonation, H₂ produced by LT serpentinization might promote methanogenesis, another important GHG, through abiotic CO₂ reduction or chemoautotrophic biochemical processes. However, Leong et al. (2023) showed that the amount of CH₄ outgassed at the Samail ophiolite (Oman) is unlikely to offset negative carbon emissions estimated from active carbon mineralization reactions²².

Despite the relevance of LT serpentinization and associated carbonation in terms of planet habitability, gas production and emission (H₂, CH₄), and CO₂ mineral sequestration, the mineralogical processes at play under subsurface temperature conditions remain poorly understood²³. For example, the Fe(II)-bearing minerals responsible for H₂ production through RedOx reaction with water at LT still need to be determined (residual olivine, Fe-brucite, serpentine, etc.). This is due in part to the difficulty of collecting meaningful experimental data on LT serpentinization and associated H₂ and CH₄ production²⁴. From the characterization of veinlet mineralization in the New Caledonian ophiolite (Massif du Sud) near hyperalkaline springs (Fig. 1) where H₂ and CH₄ are currently venting, we shed a new light on the production

of Ca-OH rich waters (Type II). The studied millimeter-sized veins contain typical serpentinization products, lizardite, a serpentine-group mineral, magnetite, Fe_3O_4 , along with carbonates, abundant dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, and pyroaurite, $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}]$. The veins crosscut and thus postdate an early mesh texture preserved in the partially serpentinized host-peridotite. In the present study, mineral composition and textures were characterized, and the composition of the water from which these minerals precipitated was inferred from thermochemical modeling. *In situ* $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ data were collected on dolomite – magnetite pairs for thermometry. Submillimeter-sized magnetite crystals found in these veins were dated using magnetite (U-Th)/He geochronology²⁵ in order to constrain the fluid percolation timing.

Geological setting and sample description

The New Caledonian ophiolite is located in the South-West Pacific Ocean at the Grand Terre, the main island of New Caledonia (500 km length), formed by obduction of the Loyalty oceanic basin onto the continental crust of the Norfolk Ridge (Fig. 1a) during the late Eocene (ca. 34 Ma)²⁶. The ophiolite covers one-third of the island (Fig. 1b) and corresponds to a nappe of peridotite 1.5 to 3.5 km thick²⁷. The base of the nappe is bounded by a strong deformed serpentinite sole of 20 to 400 m thick, which developed during the obduction of the peridotite nappe and which is expected to be a zone of preferential fluid circulation²⁸. The central body of the peridotite nappe consists of partially serpentinized peridotites (from 20 to 80 vol.%) developed by a dense fracture system with mesh-type serpentinization characteristic of oceanic alteration²⁹. The uppermost part of the peridotite nappe is deeply weathered and forms a regolith (Fig. 1c) of variable thickness (< 100 m) whose development began at the late Oligocene, at least 25 Ma ago³⁰. In the northern part of New Caledonia (Koniambo massif), Mg-carbonate veins are related to the circulation of meteoritic fluids from the surface to the

peridotite sole. The corresponding drainage system is expected to be contemporaneous with tectonic events (obduction and post-obduction) that occurred before 20 Ma and may have produced lateritization²⁸.

The investigated samples were selected for the presence of magnetite with sizes suitable for MgHe dating on single crystals (> 400 μm across). Such large magnetite crystals were found in millimeter-sized veins, sampled at the Georges Pile (GP) and GR2H sites (Fig. 1c; Fig. S1 and S2). The Georges Pile (-22.115°N / 166.431°E) and GR2H (-22.206°N / 166.628°E) localities are separated by 15 km from each other and correspond to former chromium mines. They belong to the main ultramafic unit of the Massif du Sud, which is composed mainly of harzburgite (> 85%) associated with dunite and cumulate gabbros^{31,32}. This area is known for its H₂- and CH₄-rich hyperalkaline springs (Fig. 1c) at Kaoris, Carénage Bay, and Prony Bay³³⁻³⁵. Samples from the GP area (Fig. 1c) were collected in a zone of preferential aqueous fluid circulation (ca. 30 cm thickness) at the interface between a plagiogranite dyke dated from 27 to 24 Ma³⁶ and the host serpentized dunite (Fig. S1). Contrary to GP samples, the rock samples collected at GR2H (Fig. S2) are preserved from weathering and were thus suitable for retrieving the conditions of magnetite formation.

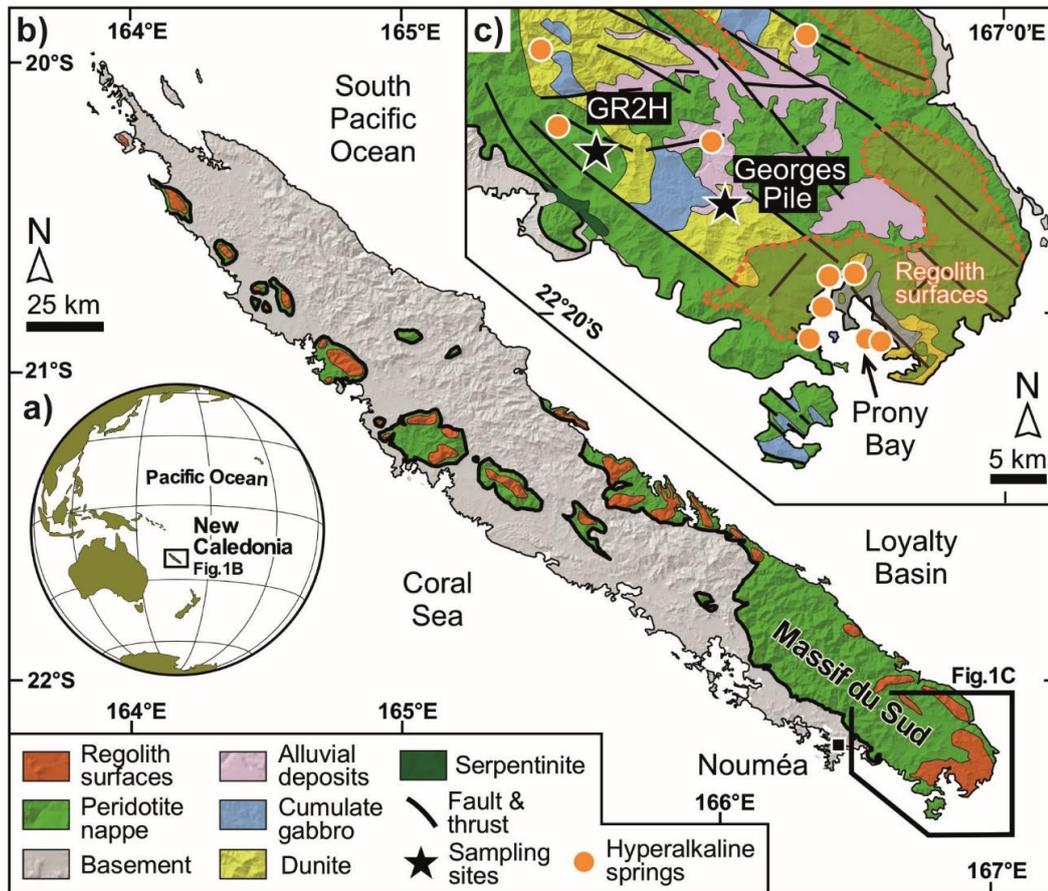


Figure 1. Sample location. **a)** New Caledonia position in the Pacific Ocean. **b)** Simplified geological map of Grande Terre, featuring only the peridotite nappe and the regolith. **c).** Simplified geological map of the southern part of the Massif du Sud with location of the studied samples (GR2H and Georges Pile) and hyper-alkaline springs (modified from Maurizot et al., 2020).

Results

Sample texture and mineralogy

Georges Pile samples

Samples from the GP area (Fig. 1c) contain magnetite crystals up to 600 μm across which exhibit flattened euhedral morphology. Minor element distribution (Mn, Ni, Fe, Mg, and Co) in magnetite outlines remarkable growth zones (Fig. S3). The magnetite-bearing

zone is mainly composed of lizardite (+/- chrysotile, another type of serpentine), and olivine is no longer present. The magnetite phase relationships are mostly obliterated by a strong weathering which is characterized by the formation of kaolinite filling in voids. Despite weathering, magnetite (and spinel) are preserved, but they are surrounded by an oxidation corona composed of goethite that has been removed before MgHe dating. The host dunite is strongly serpentinized with around 20 wt.% residual olivine. Lizardite is the dominant serpentine mineral which co-exists with ferroan brucite or pyroaurite ($x_{\text{Fe}} \sim 0.2$), magnetite, and Cr-spinel, $(\text{Mg}_{0.45}, \text{Fe}_{0.55})(\text{Cr}_{0.62}, \text{Al}_{0.33}, \text{Fe}_{0.05})_2\text{O}_4$.

GR2H samples

Samples collected at GR2H (Fig. S2) show a network of late bright veins with widths below 1 mm (Fig. 2), which are found to either crosscut or follow the mesh texture. Carbonate grains ($< 50 \mu\text{m}$, Fig. 2a and 2b) are found in the zones of intense olivine alteration (weathering front, Fig. 2c and 2d). The veins are filled with calcian dolomite ($\text{Mg}/\text{Ca} = 0.74$) and Fe-poor lizardite ($\text{FeO} < 1.5 \text{ wt.}\%$, $\text{Mg}\# = 0.98$, Supplementary Table S1). The largest veins contain pseudoeuhedral to euhedral magnetite crystals with sizes up to $500 \mu\text{m}$. They show, like GP magnetite, remarkable chemical zoning (Fig. S4). With a Ti concentration below 400 ppm and a Ni/Cr ratio above 50 (Supplementary Table S1), magnetite from both occurrences falls at the end of the “*hydrothermal magnetite*” field defined by Dare et al. (2014) and within the compositional range of magnetite formed by serpentinization reactions³⁷.

Textural relationships in GR2H samples indicate that calcian dolomite, magnetite, and Fe-poor lizardite co-crystallized (Fig. 2b). Indeed, dolomite grew on the magnetite crystal edge, but it is also found included in magnetite crystals. Furthermore, intergrowths of pyroaurite - lizardite +/- dolomite are found in close contact with euhedral magnetite at the vein wall (Fig. 2b). It is unclear whether pyroaurite is newly crystallized or

corresponds to the oxidation/carbonation of former ferroan brucite³⁸ which crystallized together with magnetite. Indeed, electron microprobe data show that pyroaurite Mg-content (Mg# ~ 0.2) is similar to that expected for brucite usually found in ophiolites³⁹. Pyroaurite is also found included in magnetite. Both serpentinization degree (up to 60%) and olivine alteration features (i.e., pronounced etch-pits) gradually increase towards the serpentine – dolomite veins (Fig. 2c and 2d).

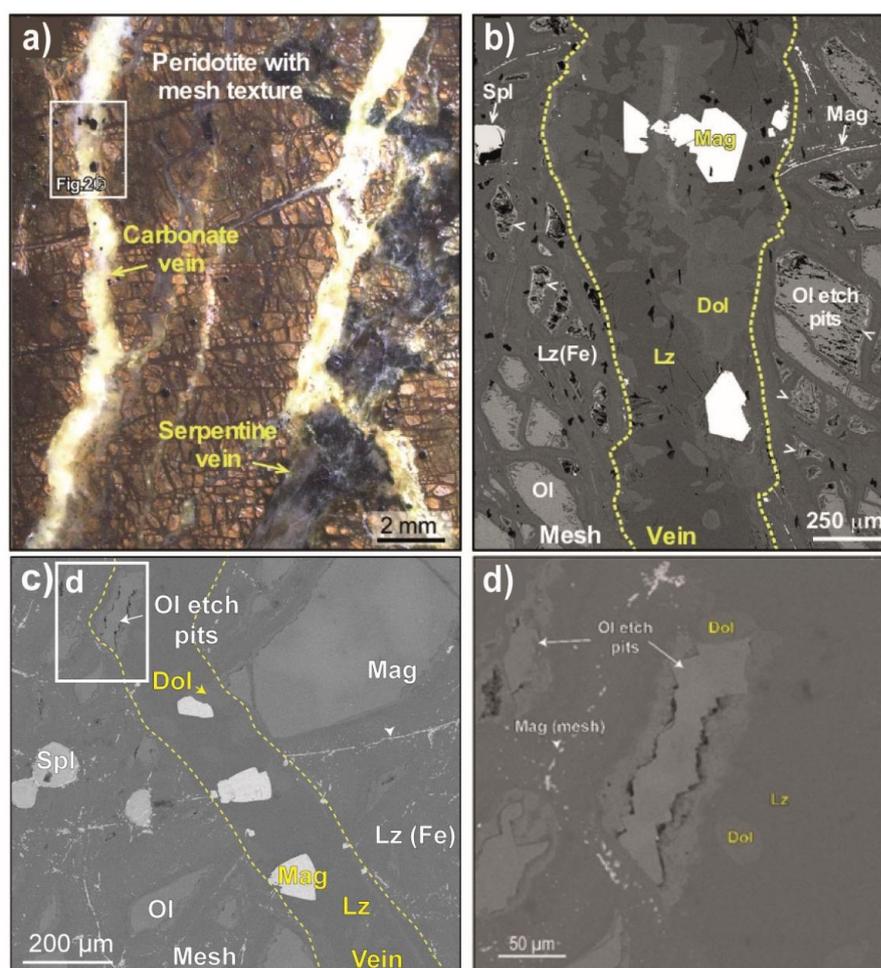


Figure 2. Optical and SEM images of the GR2H sample. **a)** Optical image of the magnetite – dolomite – serpentine veins (GR2H); **b)** SEM image in BSE mode showing an example of veinlet mineralization. Euhedral magnetite grains are visible in the core of the vein along with dolomite and Fe-poor lizardite; **c)** SEM image (BSE) of another veinlet including an olivine grain that displays pronounced dissolution features (etch-pits); **d)** Blow-up of the olivine grain

from the veinlet displayed in (c) – Lz: Fe-poor lizardite, Lz(Fe): Fe-bearing lizardite, Dol: dolomite, and Ol: olivine. Magnetite in mesh, spinel grains (Spl) and olivine etch-pits are highlighted by arrows.

Magnetite (U-Th)/He dating and $\delta^{18}\text{O}$ / $\delta^{13}\text{C}$ isotopic analyses

Magnetite crystals from GP and GR2H were selected for (U-Th)/He geochronology (see Methods and Corre et al., 2022 for technical details⁴⁰). A total of five MgHe ages on hand-picked magnetite crystals from GP (3) and GR2H (2) were obtained, corresponding to ages < 0.8 Ma and ranging from 1.2 ± 0.3 to 1.5 ± 0.3 Ma (Supplementary Table S2), respectively.

In situ $\delta^{18}\text{O}$ V-SMOW and $\delta^{13}\text{C}$ V-PDB data were collected using SIMS in three zones (Fig. 3 and Fig. S7) of the GR2H vein network. The $\delta^{18}\text{O}$ data range from -10.4 to -14.2 ‰ and 19.6 to 21.8 ‰ for magnetite and dolomite, respectively (Supplementary Table S3, Figure 3). *In situ* $\delta^{13}\text{C}$ data for dolomite range from 7.1 to 17.3 ‰ (Supplementary Table S4, Figures 3 and 4a). Additional $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ data were obtained by IRMS using the micro-bulk method (see Methods for technical details) on dolomite powder drilled from the vein samples (Fig. S9). Micro-bulk $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ data range from 21.3 to 22.6 ‰ and from 6.3 to 11.5 ‰ (Supplementary Table S5), respectively, in good agreement with the *in situ* data.

Isotopic equilibrium temperature and fluid chemistry

Isotopic equilibrium temperatures were retrieved from the temperature dependency of the magnetite - dolomite oxygen fractionation factor (Supplementary Item 1). Temperatures comprised between 94 and 117 °C were obtained, which cluster at 97 ± 5 °C (Fig. 4b, Supplementary Table S6) and will be rounded to 95 °C in the following. It is interpreted as the precipitation temperature of magnetite and dolomite in the veinlets. The $\delta^{18}\text{O}$ of the solution

from which they co-precipitated is expected to range from 1.2 to 3.5 ‰ as calculated with the dolomite – water oxygen isotope fractionation factor⁴⁴.

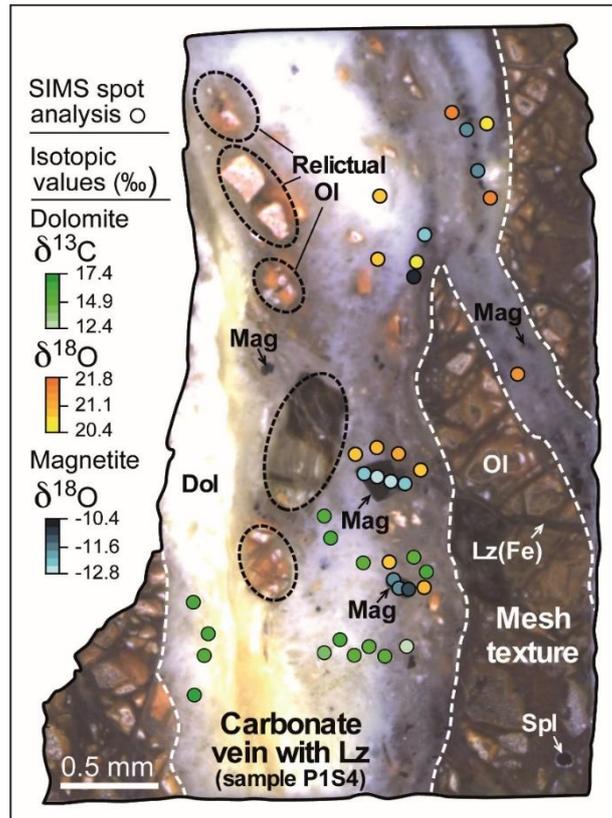


Figure 3. Location of the $\delta^{13}\text{C}$ (dolomite, green circles) and $\delta^{18}\text{O}$ datapoints (dolomite, orange circles; magnetite, blue circles).

The composition and pH of the fluid from which the vein minerals precipitated were modeled at 95 °C using PHREEQC⁴⁵ (see Methods section). This simulation was aimed at testing the stability of the vein mineral assemblage. One mole of olivine ($\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{SiO}_4$) was reacted with one liter of water, corresponding to a water-to-rock mass ratio of ca. 7, with the constraint of dolomite saturation and calcite/magnesite undersaturation. Serpentine, chrysotile, magnetite, Fe-brucite, and H_2 ($32 \cdot 10^{-2}$ mol/L) were produced along with dolomite, in good agreement with the observed GR2H veinlet mineralogy. The simulation did not yield stable pyroaurite, which is consistent with the notion that pyroaurite is a late alteration product of brucite. The modeled equilibrium fluid at 95 °C (Solution 1) has a pH close to 8.5 - 9 and a

[Ca] comprised between $0.02 \cdot 10^{-3}$ and $0.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (Fig. 4c). Below and above that [Ca] range, magnesite and calcite saturation are achieved, respectively. The cooling of Solution 1 from 95 °C down to 30 °C was then processed in order to simulate the fluid composition (Solution 2) when emitted at the surface in a 30 °C hydrothermal spring. Solution 1 was merely run at 30 °C by allowing minerals to precipitate. Serpentine + dolomite and serpentine + calcite were found to precipitate at lower and higher Ca contents, respectively. The simulated composition range of Solution 1 (95 °C) and Solution 2 (30 °C) is depicted in Figure 4c and compared to alkaline waters issued at the *Rivière des Kaoris* spring.

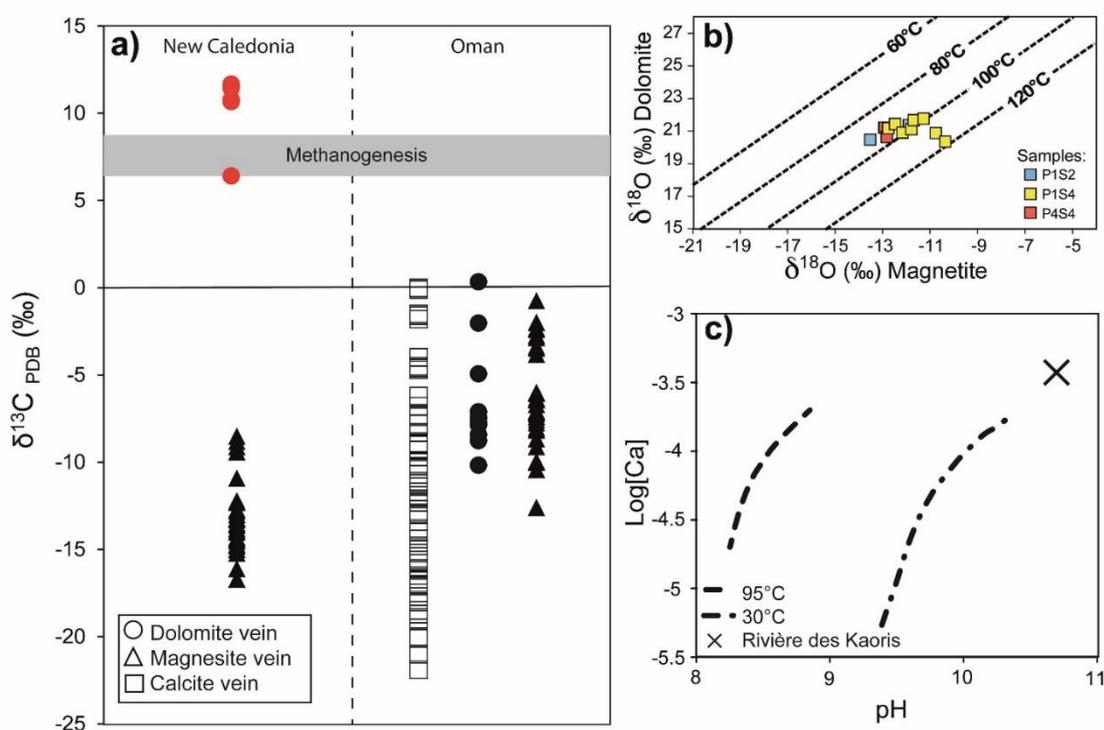
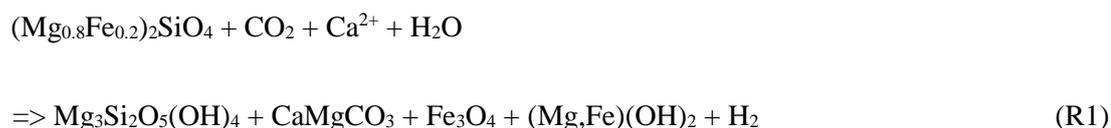


Figure 4. Carbon and oxygen isotopic data, crystallization temperature (GR2H sample), and pH simulation. **a)** Bulk $\delta^{13}\text{C}$ composition of carbonate veins (circle: dolomite, triangle: magnesite, and square: calcite) in New Caledonia and Oman. Red circles: this study (See Fig. S7 for the location of the micro-drill.). Black symbols: literature data^{19,28,41-43,55}. The gray band corresponds to the $\delta^{13}\text{C}$ composition of dolomite-calcite veins in the Mid-Atlantic Ridge where CH_4 production has been proposed⁹; **b)** Magnetite-dolomite co-crystallization temperatures estimated from equilibrium oxygen fractionation between the two minerals; **c)** Simulated fluid

composition in equilibrium with GR2H vein mineralization at 95 °C (orange) and after cooling down to 30 °C (blue). The Ca content is increased step-wise and [CO₂] corresponds to dolomite saturation at each step. The chemistry of the alkaline source water at the *Rivière des Kaoris*³⁴ which is not contaminated by seawater, is plotted for comparison.

Discussion

The overall chemical reaction accounting for the observed mineralization involved both hydration and carbonation. Indeed the olivine dissolution features, more pronounced in the vicinity of the vein wall, as well as the textural relationships between dolomite, Fe-poor serpentine, and magnetite (Fig. 5) suggest the following overall reaction:



olivine + aqueous species

\Rightarrow Fe-poor lizardite + dolomite + magnetite + Fe-brucite + H₂

Thermochemical modeling shows that the serpentine - dolomite - magnetite - Fe-brucite assemblage, has indeed a stability field at 95 °C in the CO₂ – Ca²⁺ space in equilibrium (e.g., [CO₂,aq] and [Ca²⁺] ~ 10⁻⁴ mol/L.) with an alkaline aqueous solution (8 < pH < 9). Dolomite is a common carbonation product formed by the alteration of ultramafic rocks worldwide⁴⁶⁻⁴⁹. The LT serpentine described here is noticeably Fe-poor (Mg# = 0.98). Such low Fe content is expected for serpentine minerals produced at the later stages of serpentinization, along with magnetite and H₂⁵⁰.

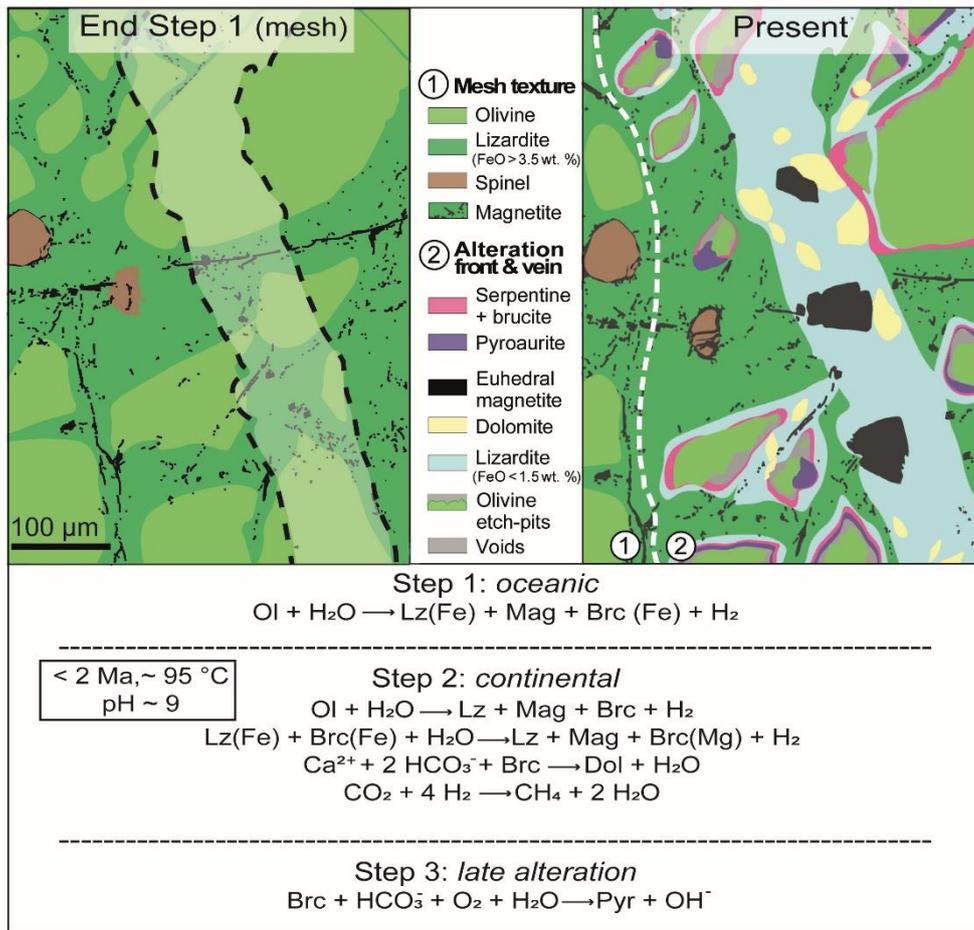


Figure 5. Summary of the water – rock interaction events recorded by the GR2H sample. The sketch is based on the SEM image displayed in Fig. 2c. Three steps can be distinguished based on mineralogical and textural features. Magnetite – dolomite – lizardite vein (Step 2) crosscut and thus postdate the mesh texture (Step 1) highlighted by the alignment of small magnetite grains (black). Pervasive olivine alteration in Step 2 occurs within an alteration front of a few hundreds of µm, and gradually increases towards the vein. Olivine embedded in the vein material displays pronounced alteration features (etch-pits). Fe-poor lizardite and dolomite are also located in the vein as well as in the alteration front. A late alteration stage (Step 3) led to the formation of pyroaurite, which involved CO₂-rich and oxygenated waters.

Iron depletion in serpentine found in successive vein generations has already been described in a New Caledonian dunite and interpreted as the transition from rock-dominated to fluid-dominated systems subjected to fluid infiltration³⁹. The authors propose that the incoming oxidizing fluid is reduced by the extraction of iron from early serpentine and brucite to form magnetite and H₂. This is to say that the overall R1 reaction may have proceeded with an intermediate step of Fe-rich serpentine production, i.e., in a rock-dominated system, followed by Fe-poor and magnetite formation in a fluid-dominated system³⁹. The presence of residual olivine in the vicinity of the studied vein (< 50 μm) ensures that both low SiO₂ activity and *f*O₂ prevailed during this latter mineralization stage⁵⁰. Therefore, although no fluid inclusion could be found in these veinlets to support the presence of H₂, mineral composition and texture strongly suggest a late serpentinization stage with H₂ production as predicted by the thermochemical modeling of R1 at 95 °C. This modeling, however, is partly hampered by the lack of thermodynamic data accounting for iron incorporation into serpentine minerals. Serpentine has been computed as pure Mg end-member. The magnetite and H₂ amounts calculated with a pure Mg end-member are likely to be overestimated due to the iron affinity with respect to serpentine at T < 150 °C⁵¹.

A prominent result of this study is the Quaternary MgHe age of the magnetite crystals from GR2H, which can be interpreted as a crystallization age. Indeed, He is retained within the magnetite crystal structure at temperature below 150 °C⁵², in this case, MgHe system is a chronometer. In addition, although the temperature of GP magnetite crystallization could not be calculated here, young MgHe ages (Quaternary) were also obtained, implying Quaternary fluid – rock interactions have affected the two localities.

The Quaternary MgHe ages were rather unexpected. Indeed, based on the syn-kinematic character inferred for fluid infiltration, lateritization, and peridotite nappe, Oligocene ages were rather expected, corresponding to the ophiolite emplacement. Actually,

paleomagnetic data³⁰ show that lateritization of the southern part of the New Caledonian ophiolite began during the late Oligocene and proceeded through Pliocene-Quaternary times. Geomorphological data indicate post-obduction tectonic activity with an uplift component associated with erosion³⁰ that may have reactivated fluid conduits and low temperature serpentinization/carbonation up to very recent times.

Without the constraint of the MgHe dates, the origin of the fluid, i.e., meteoric vs. seawater, would have been difficult to assess from its calculated equilibrium $\delta^{18}\text{O}$ composition (1.2 to 3.5 ‰) alone. Indeed, typical $\delta^{18}\text{O}$ for meteoric and seawater range from slightly negative⁵³ to near zero, respectively. The serpentine – water fractionation factor amounts to ca. 7 ‰ at 95 °C according to the calibration by Wenner and Taylor (1971)¹³. Therefore, a way for a fluid to reach 1.2 to 3.5 ‰ would be to equilibrate with abundant serpentine (i.e., low water to rock ratio) having $\delta^{18}\text{O}$ in the 8.5 to 10.5 ‰ range. However, in the New Caledonian ophiolite, apart from rare examples of serpentinites with $\delta^{18}\text{O}$ above 8 ‰, most of them cluster around 5.5 ‰²⁹. The way the percolating fluid has acquired its oxygen isotopic composition remains to be determined.

Based on the crystallization temperature (~ 95 °C) derived from oxygen isotopes, it can however be concluded that a large-scale drainage system was active about 2 Ma ago, which involved the percolation of meteoric water through the partly serpentinized ophiolite at depth. Note that fluids with temperatures of up to 80 – 95 °C were also reported in the Koniambo massif in the northern part of New Caledonia by Quesnel et al. (2016) based on the oxygen isotopic composition of quartz veins⁵⁴. Both the Ca content and pH of the percolating aqueous fluid inferred from thermochemical modeling at 95 °C indicate a fluid similar to Type-II Ca-OH waters typically encountered during alteration of partially serpentinized peridotites in the ophiolite deeper levels. On the other hand, Type-II waters, when they are issued at the surface, are strongly depleted in CO₂. The CO₂ depletion is related to the precipitation of Mg-

carbonates^{14,16,17}, in agreement with what is presently observed here with the occurrence of dolomite in the veinlets. The studied mineralization is thus interpreted as precipitation products, allowing a shift from a Type I to a Type II water composition in a fluid-dominated system.

Actually, the modeled pH and composition (dissolved Ca, Fig. 4c) of water in equilibrium with the GR2H mineralization and cooled down to 30 °C approach those reported at *La rivière des Kaoris* spring³⁴. The slight difference in modeled and measured pH and [Ca] might be accounted for by uncertainty in the thermochemical data used for the modeling as well as the departure from equilibrium (mineral supersaturation) encountered for *La rivière des Kaoris* water³⁴. A possible connection between the mineralizing fluid described here and (hyper)alkaline sources such as those venting H₂ (and CH₄) today in the Massif du Sud remains plausible on a geochemical viewpoint. Actually, in the Samail Oman Ophiolite, Streit et al. (2012) emphasized that late Ca-carbonate vein/veinlet networks prevail in highly serpentinized peridotites near low-temperature alkaline springs emanating from the peridotite⁵⁵. This observation tends to indicate that alkaline springs are fed by a fracture network comprising veins that promote chemical exchanges between the peridotite and the percolating aqueous fluid. In other words, the magnetite – dolomite – serpentine mineralization can be seen as part of the plumbing system that feeds hyperalkaline sources. The small size of the veins, along with pervasive fluid infiltration normal to the veins (Fig. 5), imply a high exchange surface per percolating fluid unit for low-temperature serpentinization and H₂ production.

Another strong argument in favor of a connection to current alkaline sources is the $\delta^{13}\text{C}$ composition of dolomite in GR2H which is at the upper bound of what has been published so far regarding the $\delta^{13}\text{C}$ of carbonates in ultramafic rocks worldwide (Fig. 4b). The good consistency between $\delta^{13}\text{C}$ data measured independently using *in situ* and micro-bulk approaches strongly supports the validity of the data. Bach et al. (2011) measured $\delta^{13}\text{C}$ up to 8.7 ‰ in calcite – dolomite veins in Mid Atlantic Ridge 15°N samples⁹ which they attributed

to the effect of methanogenesis (Fig. 4b). Monnin et al. (2021) showed that the CH₄ that is vented in the nearby alkaline sources (*Kaoris* and *Baie des Japonais*) has formed either through a Sabatier reaction or microbial hydrogenotrophic methanogenesis³⁵ which both involve the reduction of CO₂ by H₂. The formation of methane with a highly negative $\delta^{13}\text{C}$ is expected to shift the $\delta^{13}\text{C}$ of aqueous CO₂ to positive values^{56,57} and thus explain why the $\delta^{13}\text{C}$ of dolomite, which incorporates this aqueous CO₂, is so exceptionally high. Although H₂ and CH₄ gas inclusions were not observed in the studied samples, the multiple approach followed here, which combines mineralogical characterization, MgHe dating, oxygen, and carbon isotopes, as well as thermochemical modeling, strongly supports the notion that the magnetite – serpentine – dolomite veinlets recovered in the Massif du Sud are the products of low temperature serpentinization/carbonation by an aqueous fluid of meteoric origin, which led to the production of H₂ and CH₄.

Conclusions

Whereas serpentine + magnetite veins on the one hand and carbonate veins on the other are commonly described in altered ophiolites, the vein mineralization studied here includes both serpentinization products and carbonates. The corresponding vein mineral assemblage, formed at 95 °C, illustrates the interplay between serpentinization and carbonation, at the microscale, for the formation of alkaline fluids in the new Caledonian ophiolite. Indeed, the serpentine – magnetite – dolomite assemblage fits perfectly with the expected mineralogy for the production of a Ca-OH (Type-II) waters from Mg²⁺- and HCO₃⁻-rich water (Type-I). “Low-T serpentinization” proceeds at ca. 95 °C and consists of the reaction of olivine and mesh serpentine (and possibly Fe-brucite) with a CO₂-bearing fluid to form dolomite + Fe-poor lizardite + magnetite + Fe-brucite + H₂. In addition, on the basis of $\delta^{13}\text{C}$ data, it is expected that part of the aqueous CO₂ has reacted with H₂ to produce methane.

Although this process does not exactly reflect present-day serpentinization, it is relatively recent since it occurred less than 2 Ma ago. The question of the preservation of such samples is critical. Secondary carbonation of Fe-brucite into pyroaurite is observed in GR2H samples. In GP samples, a mineral association similar to that of GR2H may have occurred, but it was obliterated by oxidative weathering likely favored by the tropical conditions. Magnetite was, however, preserved. The crystallization of large magnetite grains as the result of the low-temperature alteration of ultramafic rock allowed their dating by magnetite (U-Th)/He geochronology. Already Cooperdock et al. (2020) were able to date, with the MgHe method, large magnetite crystals found in serpentine-free calcite veins from the Samail ophiolite (Oman)⁵⁸ which formed at even lower temperatures (< 60 °C). MgHe is definitely a suitable tool to put time constraints on fluid - ultramafic rock interactions (hydration/carbonation) at low temperature. The present approach, which combines the MgHe method with mineralogical and geochemical characterization (textures, mineral chemistry, and isotopic data), prompts a regional-scale study to constrain fluid pathways and possibly characterize the subsurface plumbing system and catchment volume of former (Quaternary) alkaline springs.

Methods

Petrography and mineral characterization

Sample mineralogy has been characterized on thin sections and polished rock fragments. Serpentinization degree was estimated optically from serpentine surface counting in reflected light. Textural relationships (Fig. 2) among mineral phases of the GR2H sample were characterized using scanning electron microscopy (Vega3 Tescan, ISTERre) equipped with a 30 mm² SDD X-ray detector for semi-quantitative analysis. Serpentine and carbonate mineralogy were determined by Raman micro-spectrometry using a LabRAM Soleil Horiba Scientific (ISTERre, Grenoble) with a 532 nm length wave laser at 6 mW. Raman spectra of serpentine

(lizardite), dolomite and pyroaurite from the GR2H sample are displayed in Figure S6. Quantitative mineral analyses (Supplementary Table S1) and elemental X-ray maps (Fig. S3 and Fig. S4) were collected with the electron microprobe (JEOL FEG JXA-iHP200F at ISTERre, Grenoble). Acceleration voltage was 15 keV and beam current was 100 nA for magnetite and dolomite point analyses and 6 nA for serpentine and brucite/pyroaurite point analyses. The counting time was 120 s per analysis. For the electron probe x-ray maps, the beam current was increased to 300 nA and 100 nm steps were used with 60 s counting time. Standardization was made using certified minerals, pure metals, and synthetic oxides: wollastonite (Si et Ca), rutile (Ti), NiO (Ni), rhodonite (Mn), Cr₂O₃ (Cr), Al₂O₃ (Al), periclase (Mg), CoO (Co), sphalerite (Zn), magnetite (Fe), cancrinite (Cl), SrSO₄ (Sr).

Magnetite (U-Th)/He geochronology

Euhedral magnetite crystals with a sphere radius > 400 µm were extracted from carbonate veins with a blade. About thirty crystals from Georges Pile and GR2H samples were mounted for CTscan analysis⁵⁹ using an EASYTOM XL nanofocus tomograph at CMTC (Grenoble University, France). Crystals containing the fewest or no mineral inclusions were selected and 3 to 11 crystals were wrapped in a niobium foil (Supplementary Table S2). They were then degassed under vacuum with an ytterbium doped diode laser for 30 min at a temperature of 1000 – 1200 °C, spiked with a known amount of ³He. Extracted gas was purified and analyzed for ⁴He with an error estimated at 2% using the Pfeiffer® Quad-line Prisma QMG 100 at the GEOPS (Paris - Saclay University, France) following the protocol described in Gautheron et al. (2021)⁶⁰.

Aliquots from GR2H was dissolved in 2 mL Savilex® Teflon microbombs with 1.5 mL aqua regia (one volume of 10.5 N HCl and three volumes of 18N HNO₃), 0.5 mL of 29N HF, and 2 drops of concentrated HClO₄. A spike (10 µL) composed of ²³⁵U and ²³²Th and

¹⁴⁹Sm was added to the solution. The Savilex® Teflon microbombs were placed on a hot plate at 130 °C for 24 hours until complete digestion. Aqua regia and HF were first evaporated at 130 °C then HClO₄ was evaporated at 180 °C. The resulting solid residue was dissolved with 0.5 mL of 1N HNO₃ on a hot plate at 100 °C. After digestion, the solutions were diluted with 10 mL of 0.5N HNO₃ to Fe concentrations (<1500 µg/g) appropriate for HR-ICP-MS analysis.

Aliquots from Georges Pile were dissolved with 50 µL of 5N HNO₃ and 750 µL of HF with 100 mL of 5N HNO₃ containing known amounts of ²³⁵U, ²³²Th, and ¹⁴⁹Sm into a Savillex vial on a hot plate at 150 °C during 24 h. Acids were evaporated at 100 °C, then 750 µL of concentrated HCl are added and solutions were heated at 150°C during 24 h. The HCl was evaporated and then, 400 µL of 7N HNO₃ were added at 150 °C. Dissolution was completed in 2 h. Finally, the solutions were diluted to reach 10 ppm of Fe.

U, Th, and Sm in the solutions were analyzed using ICP-MS Thermo® Element XR (IUEM, Brest University, France) for GR2H aliquots. ICP-MS Thermo® Element XR (GEOPS, Paris – Saclay University, France) was used for Georges Pile aliquots using the isotope dilution method.

Oxygen and carbon stable isotope measurement

In situ oxygen ($\delta^{18}\text{O}$ V-SMOW) and carbon ($\delta^{13}\text{C}$ V-PDB) isotope data were collected on magnetite and dolomite using the IMS 1270 CAMECA ionic probe in a multi-collection configuration at CRPG (Nancy, France). Measurements were conducted with a 2 nA Cs⁺ primary beam. The transmission is 80 and the mass resolution is 5000. The detectors used to analyze ¹⁶O and ¹⁷O are L2(Fc) and H1 (Fc) respectively. The pre-sputtering is 90 s with a raster of 30 µm, and then, 20 µm for the measurement. For the analysis of $\delta^{13}\text{C}$, the detectors used are C (Fc) for ¹²C measurement and H₂ (EM) for ¹³C measurement. The pre-sputtering is 120 s with a raster of 25 µm and then 20 µm during the measurement.

The studied samples were three polished fragments ($5 \times 5 \times 0.5$ mm) of GR2H dolomite veins (P1S2, P1S4, P4S4; see Fig. 3 and Fig. S7) that were pressed into indium within a 25.4 mm diameter aluminum ring⁶¹. In-situ analyses of dolomite were calibrated by an in-house standard with a $\delta^{18}\text{O}$ V-SMOW isotopic composition of 20.04 ‰ and $\delta^{13}\text{C}$ V-PDB composition of 3.56 ‰. An in-house standard ($\delta^{18}\text{O} = 1.42$ ‰) is used to calibrate the $\delta^{18}\text{O}$ V-SMOW of magnetite. Before and after each session, the standard was measured six times to obtain the instrumental drift. The difference between the reference isotopic composition and the isotopic composition measured on the standard during the session is corrected on samples as well as the instrumental drift.

Micro-bulk $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW) and $\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB) analyses on dolomite were performed using an auto-sampler Gasbench coupled to a Thermo Scientific MAT253 isotope ratio mass spectrometer (IRMS) at the CRPG (Nancy, France). Between 0.19 at 0.37 mg of vein material was extracted from the GR2H sample (P2S3, P3S3, P3S4; see Fig. S8) using a micro-drill. The procedural preparation and the analysis method presented in Fallick et al. (2019) were followed⁶².

All sample measurements were calibrated to the internal reference (MCt: Merck synthetic calcite, $\delta^{13}\text{C} = -8.63$ ‰ V-PDB; $\delta^{18}\text{O} = -17.90$ ‰ V-PDB) calibrated on the international standards IAEA CO-1, IAEA CO-8 and NBS 19. Reproducibility was better than 0.1 ‰ and 0.05‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$, respectively.

The carbonate content of the samples was determined by comparison with four internal standards (marine sediments from the Bay of Bengal): (i) BR 516: $\text{CaCO}_3 = 3.00$ wt.%, (ii) BR 8107: $\text{CaCO}_3 = 5.07$ wt.%, (iii) CA 10-8: $\text{CaCO}_3 = 10.86$ wt.% and (iv) NAG 7-RT: $\text{CaCO}_3 = 15.90$ wt.%. Errors for carbonate contents are estimated to be lower than 5%.

Computation of the aqueous fluid composition using PHREEQC

The composition of the aqueous solution in equilibrium with vein minerals has been modeled at 95 °C using PhreeqC – Version 3⁴⁵ and the LLNL.dat database. Fe(OH)₂ data⁶³ were implemented in the database, and Fe(OH)₂ – Mg(OH)₂ solid-solution was assumed to be ideal. Pyroaurite was implemented in PhreeqC using the thermochemical data⁶⁴ published by Rozov et al. (2011), which, once implemented, were tested against the dissolution dataset that was used to retrieve them. Due to the lack of data on CH₄ formation kinetics in the CO₂-H₂-H₂O system, calculations with olivine as starting material to evaluate the H₂ production in the presence of dolomite, were performed without allowing for CH₄, CO or C formation.

References

1. Cannat, M., Mevel, C., Maia, M., Deplus, C., Durand, C., Gente, P., ... & Reynolds, J. Thin crust, ultramafic exposures, and rugged faulting patterns at the Mid-Atlantic Ridge (22–24° N). *Geology*, **23**, 49-52. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1995\)023<0049:TCUEAR>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<0049:TCUEAR>2.3.CO;2) (1995).
2. Mével, C. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geosciences*, **335**, 825-852. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2003.08.006> (2003).
3. Charlou, J. L., Donval, J. P., Douville, E., Jean-Baptiste, P., Radford-Knoery, J., Fouquet, Y., ... & Stievenard, M. Compared geochemical signatures and the evolution of Menez Gwen (37° 50' N) and Lucky Strike (37° 17' N) hydrothermal fluids, south of the Azores Triple Junction on the Mid-Atlantic Ridge. *Chemical geology*, **71**, 49-75. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00244-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00244-8) (2000).
4. Kelley, D. S., Karson, J. A., Blackman, D. K., Fruh-Green, G. L., Butterfield, D. A., Lilley, M. D., ... & AT3-60 Shipboard Party. An off-axis hydrothermal vent field near

- the Mid-Atlantic Ridge at 30° N. *Nature*, **412** (6843), 145-149. <https://doi.org/10.1038/35084000> (2001).
5. Sleep, N. H., Meibom, A., Fridriksson, T., Coleman, R. G., & Bird, D. K. H₂-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **101**, 12818-12823. <https://doi.org/10.1073/pnas.040528910> (2004).
 6. Lilley, M. D., de Angelis, M. A., & Gordon, L. I. CH₄, H₂, CO and N₂O in submarine hydrothermal vent waters. *Nature*, **300**, 48-50. <https://doi.org/10.1038/300048a0> (1982).
 7. Kelley, D. S., Baross, J. A., & Delaney, J. R. Volcanoes, fluids, and life at mid-ocean ridge spreading centers. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **30**(1), 385-491, <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.30.091201.141331> (2002).
 8. Schulte, M., Blake, D., Hoehler, T., & McCollom, T. Serpentinization and its implications for life on the early Earth and Mars. *Astrobiology*, **6**, 364-376. <https://doi.org/10.1089/ast.2006.6.364> (2006).
 9. Bach, W., Rosner, M., Jöns, N., Rausch, S., Robinson, L., F., Paulick, H., & Erzinger, J. Carbonate veins trace seawater circulation during exhumation and uplift of mantle rock. Results from ODP Leg 209. *Earth and Planetary Science Letters*, **311**, 242–252. [doi:10.1016/j.epsl.2011.09.021](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.09.021) (2011).
 10. Vacquand, C., Deville, E., Beaumont, V., Guyot, F., Sissmann, O., Pillot, D., Arcilla, C., & Prinzhofer, A. Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **223**, 437–461. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.12.018> (2018).
 11. Neal, C., & Stanger, G. Calcium and magnesium hydroxide precipitation from alkaline groundwaters in Oman, and their significance to the process of serpentinization.

- Mineralogical Magazine*, **48**, 237-241. <https://doi.org/10.1180/minmag.1984.048.37.07> (1984).
12. Barnes, I., LaMarche Jr, V. C., & Himmelberg, G. Geochemical evidence of present-day serpentinization. *Science*, **156** (3776), 830-832. doi:10.1126/science.156.3776.830 (1967).
13. Wenner, D., B., & Taylor, H., P. Temperatures of Serpentinization of Ultramafic Rocks Based on $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Fractionation between Coexisting Serpentine and Magnetite. *Contr. Mineral. and Petrol*, **32**, 165-18 (1971).
14. Barnes, I., & O'Neil, J. R. 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. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1969\)80\[1947:TRBFIS\]2.0.CO](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1969)80[1947:TRBFIS]2.0.CO) (1969).
15. Barnes, I., O'Neil, J. R., & Trescases, J. J. Present day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 144-145. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90225-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90225-9) (1978).
16. Bruni, J., Canepa, M., Chiodini, G., Cioni, R., Cipolli, F., Longinelli, A., Marini, L., Ottonello, G., & Vetuschì Zuccolini, M. Irreversible water–rock mass transfer accompanying the generation of the neutral, Mg-HCO_3 and high-pH, Ca-OH spring waters of the Genova province, Italy. *Applied Geochemistry*, **17**, 455–474. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00113-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00113-5) (2002).
17. Cipolli, F., Gambardella, B., Marini, L., Ottonello, G., & Zuccolini, M. V., 2004, Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO_2 sequestration in serpentinite aquifers. *Applied Geochemistry*, **19**, 787-802. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.007> (2004).

18. Paukert, A.N., Matter, J.M., Kelemen, P.B., Shock, E.L., & Havig, J.R. Reaction path modeling of enhanced in situ CO₂ mineralization for carbon sequestration in the peridotite of the Samail Ophiolite, Sultanate of Oman. *Chemical Geology*, **330–331**, 86–100. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.08.013> (2012).
19. Mervine, E.M., Humphris, S.E., Sims, K.W.W., Kelemen, P.B., & Jenkins, W.J. Carbonation rates of peridotite in the Samail Ophiolite, Sultanate of Oman, constrained through ¹⁴C dating and stable isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **126**, 371–397. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.007> (2014).
20. Falk, E. S., Guo, W., Paukert, A. N., Matter, J. M., Mervine, E. M., & Kelemen, P. B. Controls on the stable isotope compositions of travertine from hyperalkaline springs in Oman: Insights from clumped isotope measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **192**, 1-28. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.06.026> (2016).
21. Kelemen, P. B., & Matter, J. In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**, 17295-17300. <https://doi.org/10.1073/pnas.0805794105> (2008).
22. Leong, J. A., Nielsen, M., McQueen, N., Karolytè, R., Hillegonds, D. J., Ballentine, C., ... & Kelemen, P. H₂ and CH₄ outgassing rates in the Samail ophiolite, Oman: Implications for low-temperature, continental serpentinization rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **347**, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.02.008> (2023).
23. Ellison, E. T., Templeton, A. S., Zeigler, S. D., Mayhew, L. E., Kelemen, P. B., & Matter, J. M. Low-temperature hydrogen formation during aqueous alteration of serpentinized peridotite in the Samail ophiolite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **126**, e2021JB021981. <https://doi.org/10.1029/2021JB021981> (2021).

24. McCollom, T. M., & Donaldson, C. Generation of hydrogen and methane during experimental low-temperature reaction of ultramafic rocks with water. *Astrobiology*, **16**, 389-406. <https://doi.org/10.1089/ast.2015.1382> (2016).
25. Schwartz, S., Gautheron, C., Ketcham, R. A., Brunet, F., Corre, M., Agranier, A., ... & Riel, N. Unraveling the exhumation history of high-pressure ophiolites using magnetite (U-Th-Sm)/He thermochronometry. *Earth and Planetary Science Letters*, **543**, 116359. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116359> (2020).
26. Cluzel, D., Aitchison, J.C., & Picard, C. Tectonic accretion and underplating of mafic terranes in the Late Eocene intraoceanic fore-arc of New Caledonia (Southwest Pacific): geodynamic implications. *Tectonophysics*, **340**, 23–59. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(01\)00148-2](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00148-2) (2001).
27. Maurizot, P., Sevin, B., Lesimple, S., Bailly, L., Iseppi, M., & Robineau, B. Mineral resources and prospectivity of the ultramafic rocks of New Caledonia. *Geological Society, London, Memoirs*, **51**, 247–277. <https://doi.org/10.1144/M51-2016-17> (2020).
28. Quesnel, B., Gautier, P., Boulvais, P., Cathelineau, M., Maurizot, P., Cluzel, D., Ulrich, M., Guillot, S., Lesimple, S., & Couteau, C. Syn-tectonic, meteoric water-derived carbonation of the New Caledonia peridotite nappe. *Geology*, **41**, 1063-1066. <https://doi.org/10.1130/G34531.1> (2013).
29. Ulrich, M., Muñoz, M., Boulvais, P., Cathelineau, M., Cluzel, D., Guillot, S., & Picard, C. Serpentinization of New Caledonia peridotites: from depth to (sub-)surface. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **175** (91). <https://doi.org/10.1007/s00410-020-01713-0> (2020).
30. Sevin, B., Ricordel-Prognon, C., Quesnel, F., Cluzel, D., Lesimple, S., & Maurizot, P. First palaeomagnetic dating of ferricrete in New Caledonia: new insight on the morphogenesis and palaeoweathering of ‘Grande Terre’: First palaeomagnetic dating of

- ferricrete in New Caledonia. *Terra Nova*, **24**, 77–85. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2011.01041.x> (2012).
31. Prinzhofer, A., Nicolas, A., Cassard, D., Moute, J., Leblanc, M., Paris, J.P., & Rabinovitch, M. Structures in the New Caledonian peridotite-gabbro: implications for oceanic mantle and crust. *Tectonophysics*, **69**, 85 – 112. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(80\)90128-6](https://doi.org/10.1016/0040-1951(80)90128-6) (1980).
32. Pirard, C., Hermann, J., & O'Neill, H.S.T.C. Petrology and Geochemistry of the Crust–Mantle Boundary in a Nascent Arc, Massif du Sud Ophiolite, New Caledonia, SW Pacific. *Journal of Petrology*, **54**, 1759–1792. <https://doi.org/10.1093/petrology/egt030> (2013).
33. Deville, E., & Prinzhofer, A. The origin of N₂-H₂-CH₄-rich natural gas seepages in ophiolitic context: A major and noble gases study of fluid seepages in New Caledonia. *Chemical Geology*, **440**, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.011> (2016).
34. Monnin, C., Chavagnac, V., Boulart, C., Ménez, B., Gérard, M., Gérard, E., ... & Pelletier, B. Fluid chemistry of the low temperature hyperalkaline hydrothermal system of Prony Bay (New Caledonia). *Biogeosciences*, **11**, 5687–5706. <https://doi.org/10.5194/bg-11-5687-2014> (2014).
35. Monnin, C., Quéméneur, M., Price, R., Jeanpert, J., Maurizot, P., Boulart, C., Donval, J-P., & Pelletier, B. The chemistry of hyperalkaline springs in serpentinizing environments: 1. the composition of free gases in New Caledonia compared to other springs worldwide. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, **126**, e2021JG006243. <https://doi.org/10.1029/2021JG006243> (2021).
36. Cluzel, D., Bosch, D., Paquette, J.L., Lemennicier, Y., Montjoie, P., & Menot, R.P. Late Oligocene post-obduction granitoids of New Caledonia: A case for reactivated

- subduction and slab break-off. *The Island Arc*, **14**, 254–271. <https://doi.org/10.1111/j.1440-1738.2005.00470.x> (2005).
37. Dare, S.A.S., Barnes, S.J., Beaudoin, G., Méric, J., Boutroy, E., & Potvin-Doucet, C. Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators. *Mineralium Deposita*, **49**, 785–796. DOI 10.1007/s00126-014-0529-0 (2014).
38. Carlin, W., Malvoisin, B., Lanson, B., Brunet, F., Findling, N., Lanson, M., ... & Lhote, O. FeIII-substituted brucite: Hydrothermal synthesis from (Mg_{0.8}Fe_{0.2})-brucite, crystal chemistry and relevance to the alteration of ultramafic rocks. *Applied Clay Science*, **234**, 106845. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106845> (2023).
39. Frost, B. R., Evans, K. A., Swapp, S. M., Beard, J. S., & Mothersole, F. E. The process of serpentinization in dunite from New Caledonia. *Lithos*, **178**, 24–39. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.02.002> (2013).
40. Corre, M., Agranier, A., Lanson, M., Gautheron, C., Brunet, F., & Schwartz, S. U and Th content in magnetite and Al spinel obtained by wet chemistry and laser ablation methods: implication for (U–Th)He thermochronometer. *Geochronology*, **4**, 665–681. <https://doi.org/10.5194/gchron-4-665-2022> (2022).
41. Clark, I.D., & Fontes, J.-C. Paleoclimatic Reconstruction in Northern Oman Based on Carbonates from Hyperalkaline Groundwaters. *Quaternary Research*, **33**, 320–336. [https://doi.org/10.1016/0033-5894\(90\)90059-T](https://doi.org/10.1016/0033-5894(90)90059-T) 1990.
42. de Obeso, J.C. & Kelemen, P.B. Fluid rock interactions on residual mantle peridotites overlain by shallow oceanic limestones: Insights from Wadi Fins, Sultanate of Oman. *Chemical Geology*, **498**, 139–149, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.09.022> 2018.
43. Noël, J., Godard, M., Oliota, E., Martinez, I., Williams, M., Boudiera, F., Rodriguez, O., Chaduteau, C., Escario, S., & Gouze, P. 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. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.08.020> (2018).
44. Zheng, Y.-F. On the theoretical calculations of oxygen isotope fractionation factors for carbonate-water systems. *Geochemical Journal*, **45**, 341–354. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0125> (2011).
45. Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. *Geological Survey*, **6**, 497. <https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/> (2013) (last access: 13 December 2022).
46. Yalçıın, H., & Bozkaya, O. Ultramafic-rock-hosted vein sepiolite occurrences in the Ankara Ophiolitic Melange, Central Anatolia, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, **52**, 227-239. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2004.0520209> (2004).
47. Robinson, P. T., Malpas, J., Zhou, M. F., Ash, C., Yang, J. S., & Bai, W. J. Geochemistry and origin of listwanites in the Sartohay and Luobusa ophiolites, China. *International Geology Review*, **47**, 177-202. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.47.2.177> (2005).
48. Kelemen, P. B., Matter, J., Streit, E. E., Rudge, J. F., Curry, W. B., & Blusztajn, J. Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: natural processes and recipes for enhanced, in situ CO₂ capture and storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **39**, 545-576. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-092010-152509> (2011).
49. Boskabadi, A., Pitcairn, I. K., Broman, C., Boyce, A., Teagle, D. A., Cooper, M. J., ... & Majka, J. Carbonate alteration of ophiolitic rocks in the Arabian–Nubian Shield of Egypt: sources and compositions of the carbonating fluid and implications for the

- formation of Au deposits. *International Geology Review*, **59**, 391-419
<https://doi.org/10.1080/00206814.2016.1227281> (2017).
50. Beard, J. S., & Frost, B. R. The stoichiometric effects of ferric iron substitutions in serpentine from microprobe data. *International Geology Review*, **59**, 541-547.
<https://doi.org/10.1080/00206814.2016.1197803> (2017).
51. Klein, F., Bach, W., & McCollom, T.M. Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Lithos*, **178**, 55–69.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.03.008> (2013).
52. Bassal, F., Roques, J., Corre, M., Brunet, F., Ketcham, R., Schwartz, S., ... & Gautheron, C. Role of Defects and Radiation Damage on He Diffusion in Magnetite: Implication for (U-Th)/He Thermochronology. *Minerals*, **12**, 590. <https://doi.org/10.3390/min12050590> (2022).
53. Nicolini, E., Rogers, K., & Rakowski, D. Baseline geochemical characterisation of a vulnerable tropical karstic aquifer; Lifou, New Caledonia. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, **5**, 114–130. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2015.11.014> (2016).
54. Quesnel, B., Boulvais, P., Gautier, P., Cathelineau, M., John, C. M., Dierick, M., Agrinier, P., & Drouillet, M. Paired stable isotopes (O, C) and clumped isotope thermometry of magnesite and silica veins in the New Caledonia Peridotite Nappe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **183**, 234–249.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.03.021> (2016).
55. Streit, E., Kelemen, P., & Eiler, J. Coexisting serpentine and quartz from carbonate-bearing serpentinized peridotite in the Samail Ophiolite, Oman. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **164**, 821–837. DOI 10.1007/s00410-012-0775-z (2012).
56. Etiope, G., & Sherwood Lollar, B. Abiotic methane on earth. *Reviews of Geophysics*, **51**, 276–299. <https://doi.org/10.1002/rog.20011> (2013).

57. Vitale Brovarone, A., Agard, P., Monié, P., Chauvet, A., & Rabaute, A. Tectonic and metamorphic architecture of the HP belt of New Caledonia. *Earth-Science Reviews*, **178**, 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.01.006> (2018).
58. Cooperdock, E.H.G., Stockli, D. F., Kelemen, P.B., & Obeso, J.C. Timing of magnetite growth associated with peridotite-hosted carbonate veins in the SE Samail Ophiolite, Wadi Fins, Oman. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **125**. <https://doi.org/10.1029/2019JB018632> (2020).
59. Cooperdock, E.H.G., Ketcham, R.A., & Stockli, D. F. Resolving the effects of 2-D versus 3-D grain measurements on apatite (U-Th)/He age data and reproducibility. *Geochronology*, **1**, 17–41. <https://doi.org/10.5194/gchron-1-17-2019> (2019).
60. Gautheron, C., Pinna-Jamme, R., Derycke, A., Ahadi, F., Sanchez, C., Haurine, F., Monvoisin, G., Barbosa, D., Delpech, G., Maltese, J., Sarda, P., & Tassant-Got, L. Technical note: Analytical protocols and performance for apatite and zircon (U–Th)/He analysis on quadrupole and magnetic sector mass spectrometer systems between 2007 and 2020. *Geochronology*, **3**, 351–370. <https://doi.org/10.5194/gchron-3-351-2021> (2021).
61. Nakashima, D., Kita, N.T., Ushikubo, T., Noguchi, T., Nakamura, T., & Valley, J.W. Oxygen three-isotope ratios of silicate particles returned from asteroid Itokawa by the Hayabusa spacecraft: A strong link with equilibrated LL chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, **379**, 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.08.009> (2013).
62. Fallick, A. E., Giuliani, G., Rigaudier, T., Boyce, A. J., & Pardieu, V. Remarkably uniform oxygen isotope systematics for co-existing pairs of gem-spinel and calcite in marble, with special reference to Vietnamese deposits. *Comptes Rendus Geoscience*, **351**, 27-36. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2018.11.008> (2019).

63. Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B., and Berquó, T. 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.021> (2009).
64. Rozov, K.B., Berner, U., Kulik, D.A., and Diamond, W. Solubility and Thermodynamic Properties of Carbonate-Bearing Hydrotalcite—Pyroaurite Solid Solutions with A 3:1 Mg/(Al+Fe) Mole Ratio. *Clays and Clay Minerals*, **59**, 215–232. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590301> (2011).

Acknowledgments

N. Fleury is thanked for his preliminary work on GP magnetite. N. Bouden and T. Rigaudier (CRPG) are thanked for the stable isotope analyses and M.-L. Rouger (IUEM), R. Pinna-Jamme (GEOPS), for the analyses of the U-Th, He and. V. Batanova (ISTerre) and L. Masci are thanked for trace elements analyses in magnetite (EPMA) and Raman microspectrometry, respectively, using the equipment of the IMAP platform. IMAP was funded by the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon H2020 research and innovation program (Synergy Grant MEET, grant agreement no.856555), Auvergne-Rhône-Alpes region (/2020 AURA P3 - CPER 2015/2020/) and CNRS-INSU. This research work has been supported by the Direction de l'Industrie, des Mines et de l'Environnement de Nouvelle Calédonie.

Supplementary information

Mineral record of quaternary low-temperature serpentinization/carbonation in the New-Caledonian ophiolite

By M. Corre, F. Brunet, S. Schwartz, C. Gautheron, A. Agranier and S. Lesimple

The supplementary information includes:

- **Item 1: Calculation of dolomite-magnetite isotopic temperature of crystallization**
- **Supplementary figures**
- **Supplementary tables**
- **References cited**

Calculation of dolomite-magnetite isotopic temperature of crystallization

Since the textural relationship between magnetite and dolomite indicates that they have co-crystallized, the temperature retrieved from oxygen isotope fractionation between the two minerals was interpreted as their crystallization temperature. The $\delta^{18}\text{O}$ composition of magnetite and neighbor dolomite that was measured *in situ* on polished sample fragments (Fig. 3 and S7) were used to calculate their precipitation temperature (Table S6) from the temperature dependency of the magnetite – dolomite fractionation factor¹:

$$1000\ln\alpha_{Mag-Dol} = A \times \left(\frac{10^6}{T^2}\right) + B \times \left(\frac{10^3}{T}\right) + C \quad (E1)$$

where $1000\ln\alpha_{Mag-Dol}$ is the oxygen isotope fractionation factor for the magnetite - dolomite pair in ‰; T is the equilibrium temperature in K and A, B and C are constants.

The temperature dependency of $1000\ln\alpha_{Mag-Dol}$ has been derived from magnetite and dolomite fractionation data from Chacko et al. (2001)² and Zheng (2011)³, respectively. Temperature data are given as median value +/- 2 MAD (Median Absolute Deviation).

Supplementary figures

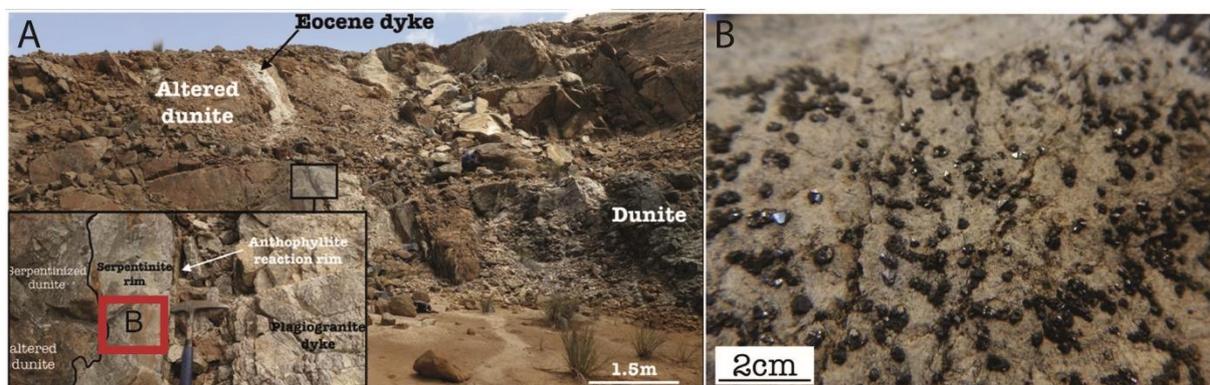


Figure S1. Environment of the Georges Pile samples and magnetite habitus. A) Zone of preferential aqueous fluids circulation (ca. 30 cm thickness) at the interface between a plagiogranite dyke dated from 27 to 24 Ma⁴ and a host serpentinitized dunite: B) Habitus of the magnetite dated with the MgHe method, the corresponding sample was collected at the serpentinite rim (red square in A).

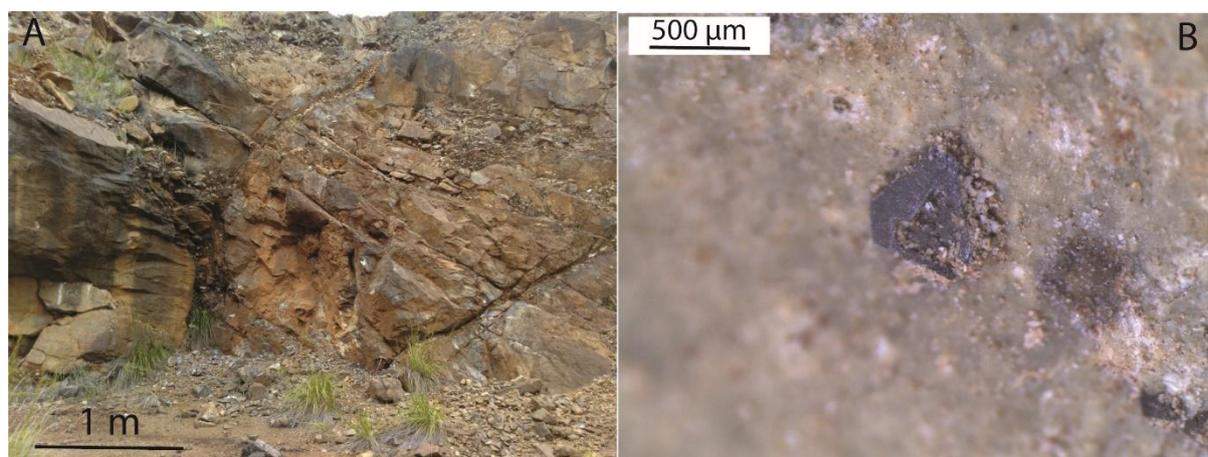


Figure S2. Environment of the GR2H samples and magnetite habitus. A) Outcrop; B) Euhedral magnetite with dolomite in a vein.

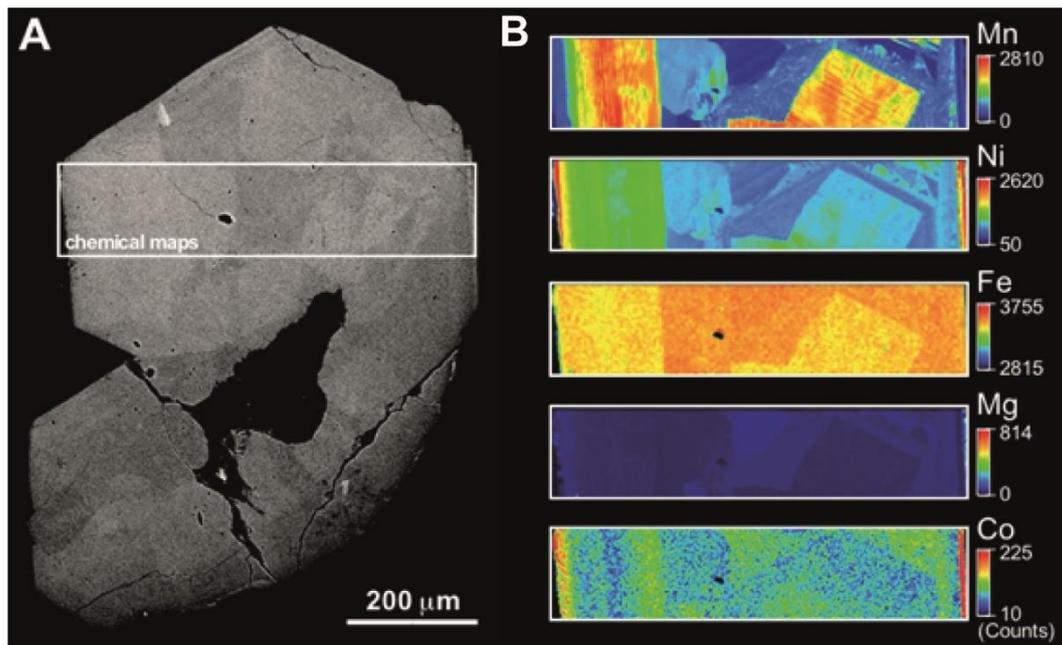


Figure S3. Chemical zoning in magnetite from Georges Pile. A) Back-scattered electron image of GP magnetite with the location of the EPMA X-ray maps displayed in B) where chemical zoning (Mn, Ni, Fe, Mg, and Co) is emphasized.

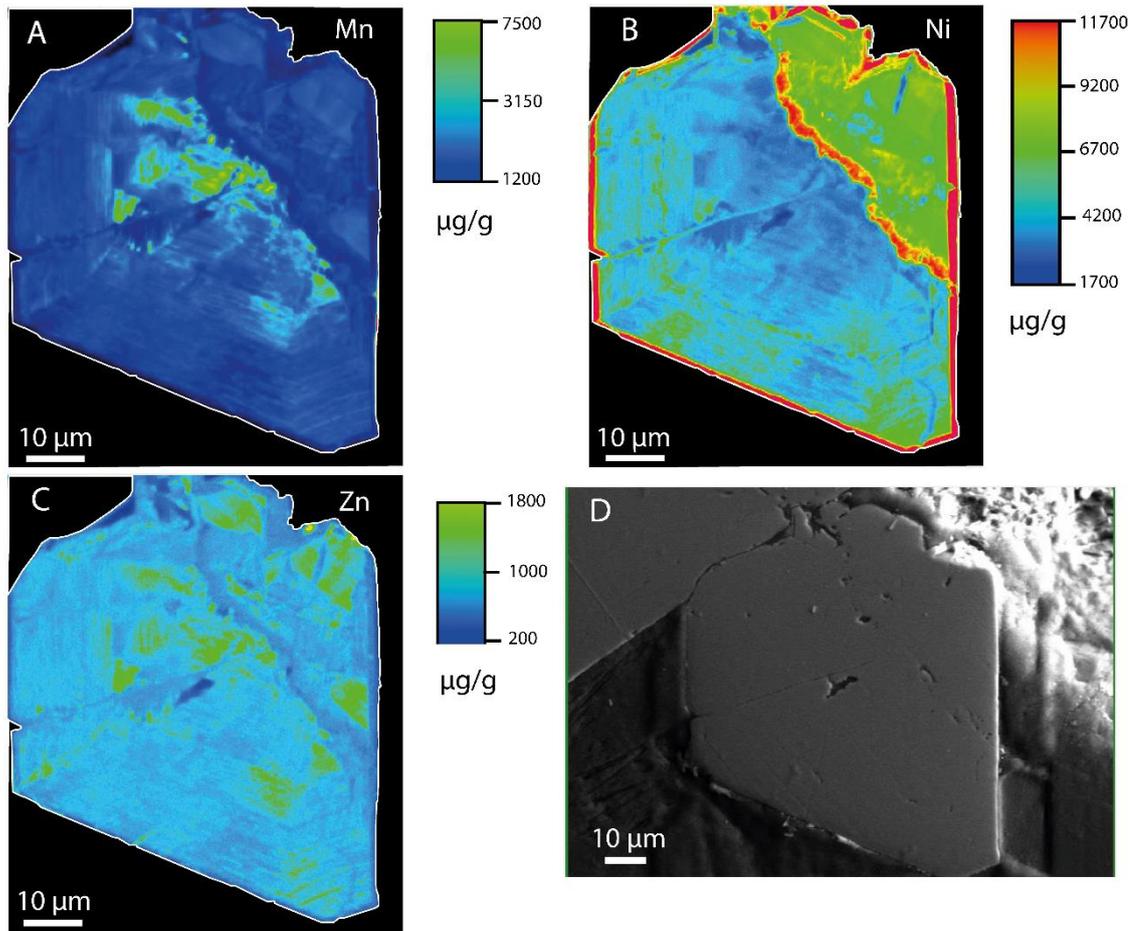


Figure S4. Chemical zoning in magnetite from GR2H. A), B), and C) are EPMA X-ray maps for Mn, Ni, and Zn, respectively; D) Corresponding back-scattered electron image. The magnetite grain is enriched in Ni close to the veinlet edge from which it started to grow.

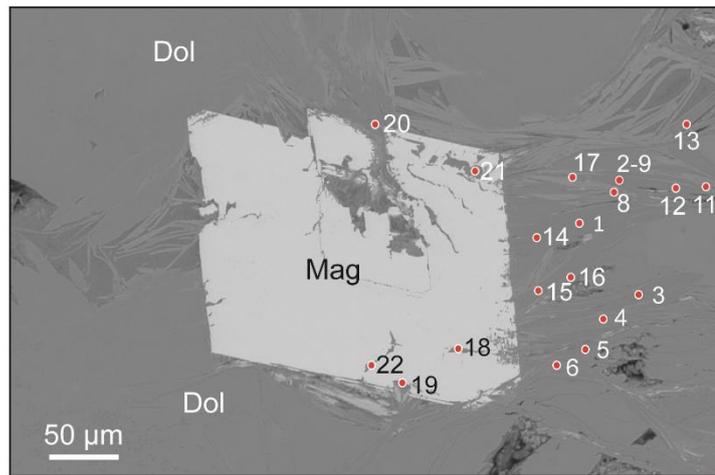


Figure S5. SEM image showing the veinlet mineralization – Dol: dolomite and Mag: magnetite. Phases identification was achieved using micro-Raman (Fig S6): pyroaurite (1, 2, 3, 8, 9, 12, 18, 19, and 22), dolomite (5 and 6), lizardite (20 and 21), pyroaurite-lizardite (11, 13, 14, 15, and 17), and pyroaurite-lizardite-dolomite intergrowth (4 and 16).

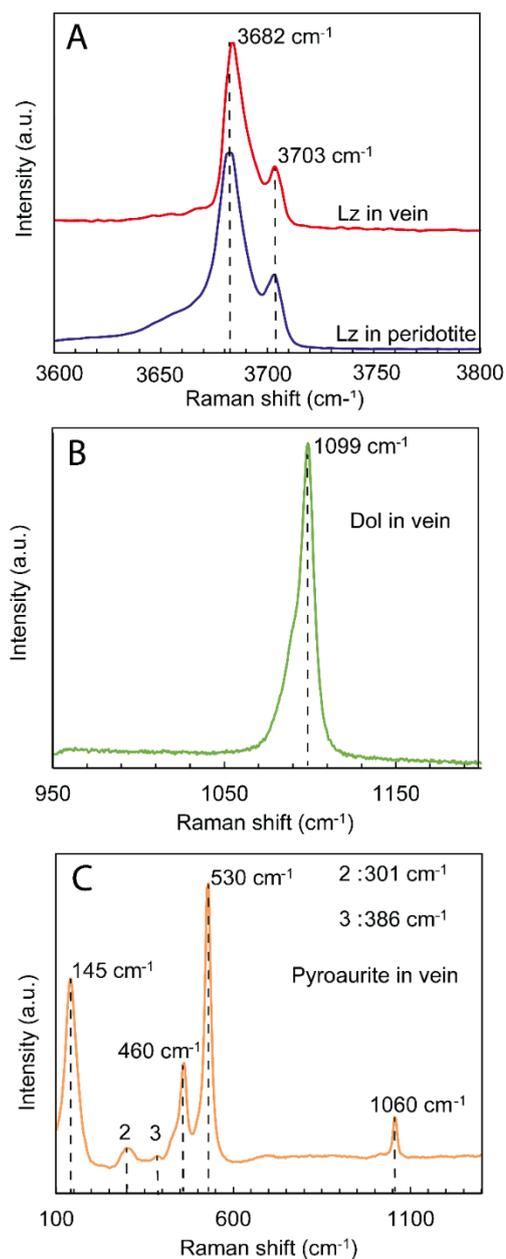


Figure S6. Raman spectra of serpentinite, dolomite and pyroaurite from GR2H. A) Representative spectrum of serpentinite in both veinlets and host peridotite, identified as lizardite (characteristic bands⁵: 3680 cm⁻¹, 3703 cm⁻¹). B) Representative spectrum of Mg-Ca carbonate in the veinlets. The band at 1099 cm⁻¹ is characteristic of dolomite (RRUFF- R050129.2). C) Representative pyroaurite spectrum in the serpentinite – magnetite – dolomite vein. Bands at 145, 301, 386, 460, 530, and 1060 cm⁻¹ are consistent with pyroaurite (RRUFF – R100053).

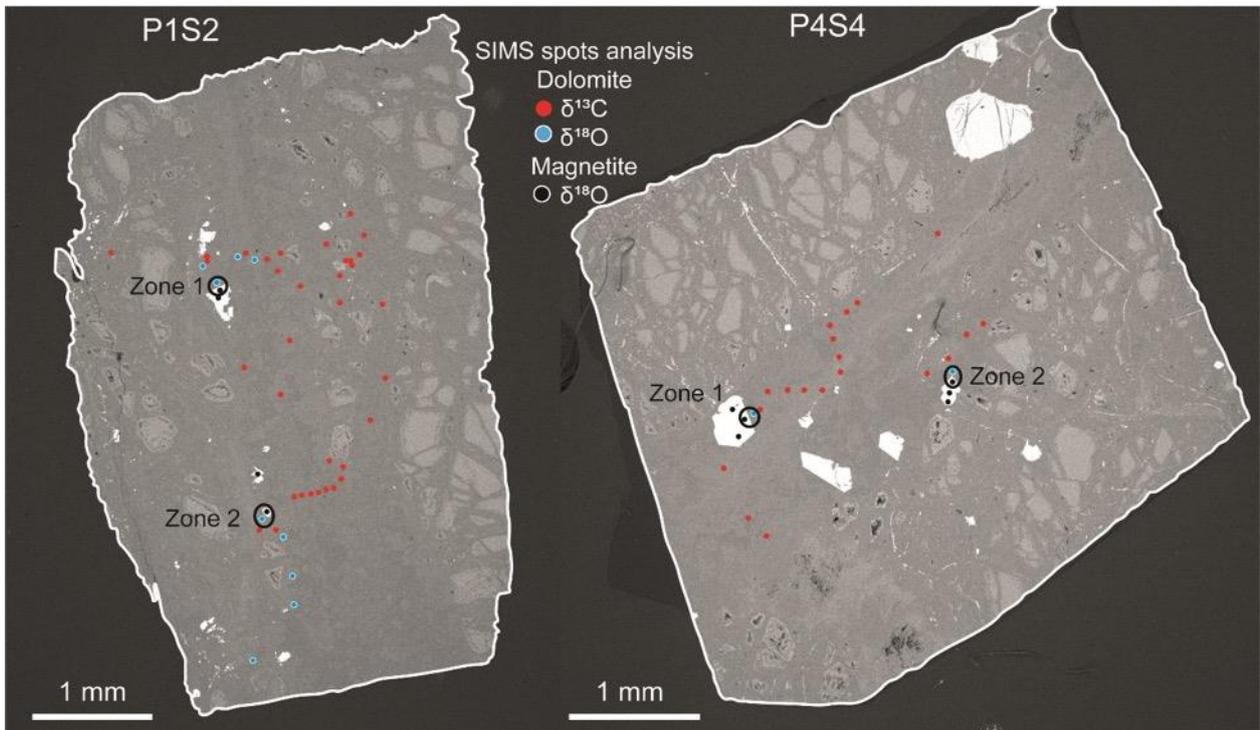


Figure S7. BSE image of P1S2 and P4S4 samples with location of the SIMS spots. Dolomite: $\delta^{13}\text{C}$ (red dots) and $\delta^{18}\text{O}$ (blue dots), Magnetite: $\delta^{18}\text{O}$ (black dots). Zone 1 and 2 include the magnetite – dolomite pairs from which $\delta^{18}\text{O}$ fractionation temperatures were retrieved (Table S6).

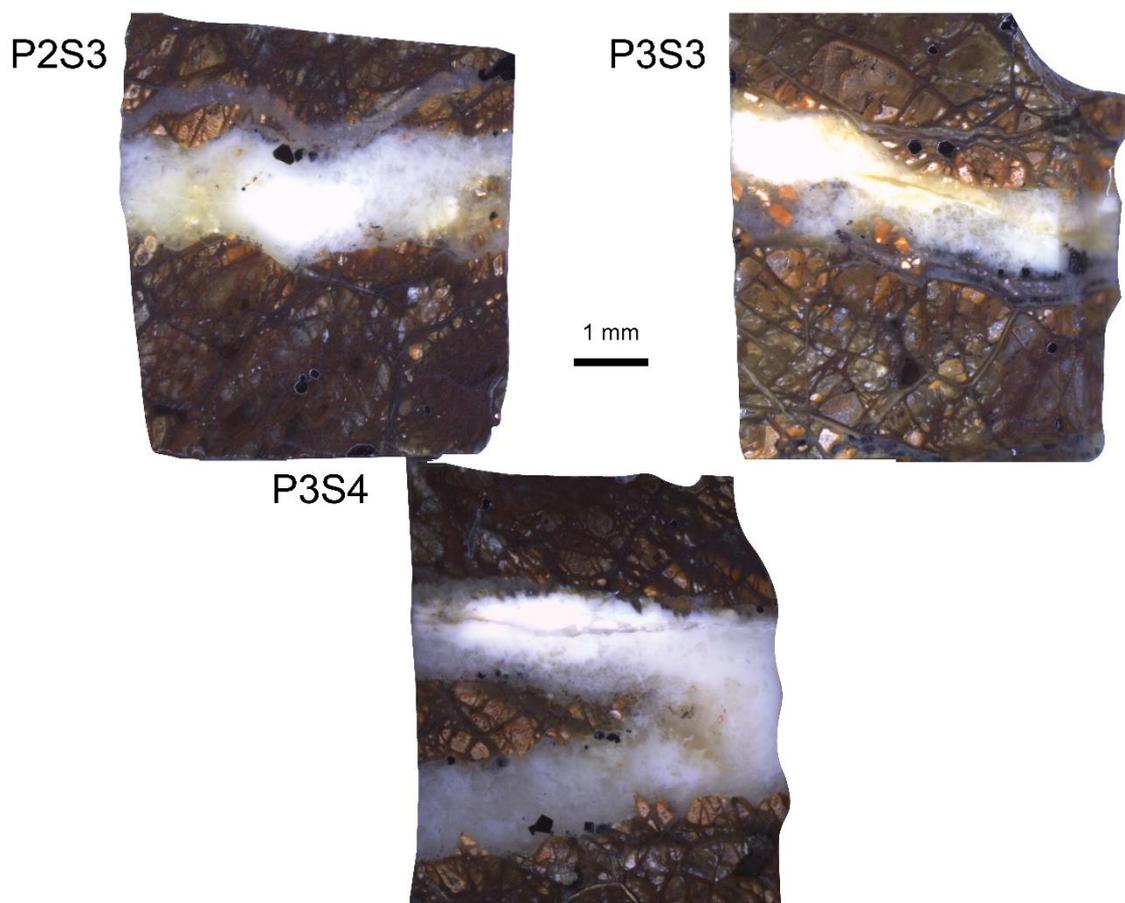


Figure S8. Micro-photographs of the GR2H sample areas where vein material was collected with a micro-drill in order to analyze the $\delta^{13}\text{C}$ and the $\delta^{18}\text{O}$ of dolomite using the micro-bulk method (Table S5).

Supplementary Tables
Table S1. Element content in wt. % (EPMA) in magnetite from Georges Pile (GP) and GR2H, and in serpentine and dolomite from GR2H.

	magnetite				serpentine (GR2H)				dolomite	
	GP		GR2H		host peridotite		veins		GR2H	
	mean (wt%) n=308	s.d. (%)	mean (wt%) n=76	s.d. (%)	mean (wt%) n=4	s.d. (%)	mean (wt%) n=9	s.d. (%)	mean (wt%) n= 60	s.d. (%)
SiO ₂	0.3	0.21	0.33	0.21	41.22	0.05	41.68	0.05	-	-
TiO ₂	0.01	0.19	0.02	0.19	0	0.19	0	0.19	-	-
Al ₂ O ₃	0.38	0.16	0	0.16	0.38	0.15	0.13	0.15	-	-
FeO	87.77	0.05	89.7	0.05	5.89	0.72	1.28	0.72	0.22	0.28
MnO	0.97	0.42	0.5	0.42	0.02	0.44	0.04	0.44	2.96	0.44
MgO	0.93	0.24	0.99	0.24	35.16	0.25	38.85	0.25	23.41	0.17
Cr ₂ O ₃	0.29	0.3	0	0.3	0.01	0.16	0.01	0.16	-	-
NiO	0.84	0.26	0.44	0.26	0.18	0.16	0.1	0.16	0.01	1.98
CoO	0.21	0.26	0.16	0.26	-	-	-	-	0.01	0.25
ZnO	0.03	0.34	0.15	0.34	-	-	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04	0.24
CaO	-	-	-	-	0.12	0.29	0.19	0.29	26.68	0.31
Mg#					0.85		0.98			

s.d.: standard deviation, n: number of analyses

Table S2. (U-Th)/He results for magnetite crystals from Massif du Sud (GR2H and Georges Pile, GP). The He error is about 2% and those of U and Th is about 20%⁶.

Package name	Site	Grains / aliquot	Mass (mg)	⁴ He (pmol)	⁴ He±s (pmol/g)	²³⁸ U (ng)	²³⁸ U (ng/g)	²³² Th (ng)	²³² Th (ng/g)	¹⁴⁷ Sm (ng)	¹⁴⁷ Sm (ng/g)	eU (ng/g)	Th/U	Age (Ma)
AIVa	GR2H	4	1.51	1.81×10 ⁻⁴	0.12±0.002	0.016	10.6±2.9	0.023	15.1±3.2	0.001	0.5±0.5	14.3	1.4	1.54±0.3
CIIa	GR2H	5	1.05	1.68×10 ⁻⁴	0.19±0.004	0.012	11.2±1.9	0.056	52.9±5.5	0.001	0.6±0.4	23.9	4.7	1.23±0.3
7NC2mag	GP	3	1.38	2.62×10 ⁻⁴	0.42±0.006	0.231	167.7±40.2	0.019	13.9±3.3	0.003	1.8±0.4	171	0.08	0.5±0.1
10NCmag	GP	6	1.19	2.26×10 ⁻⁴	0.41±0.006	0.121	101.8±24.4	0.001	0.6±0.1	0.0001	0.1±0.02	102	0.01	0.7±0.2
11NCmag	GP	11	1.05	2.00×10 ⁻⁴	0.38±0.006	0.104	99.1±23.8	0.016	13.5±3.2	0.0002	1.0±0.2	102	0.14	0.7±0.2

Table S3. $\delta^{18}\text{O}$ composition of dolomite (Dol ; n=27) and magnetite (Mag ; n=26) in the GR2H veinlets obtained by in-situ SIMS on 3 samples (P1S2, P1S4 and P4S4).

P1S2 n°spot	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW (‰)		$\delta^{18}\text{O}$ SMOW (‰)		P1S4 n°spot	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW (‰)		$\delta^{18}\text{O}$ SMOW (‰)		P4S4 n°spot	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW (‰)		$\delta^{18}\text{O}$ SMOW (‰)	
	Dol	2 σ (‰)	Mag	2 σ (‰)		Dol	2 σ (‰)	Mag	2 σ (‰)		Dol	2 σ (‰)	Mag	2 σ (‰)
1			-13.1	0.4	1			-12.2	0.5	1			-13.2	0.5
2			-13.5	0.4	2			-12.5	0.4	2			-12.8	0.5
3	19.7	0.4			3			-12.7	0.4	3			-12.5	0.5
4	21.7	0.4			4			-12.2	0.5	4	20.7	0.8		
5	21.8	0.4			5			-12.8	0.5	5			-10.6	0.6
6	20.5	0.4			6			-12.4	0.4	6				0.5
7	21.2	0.4			7			-12.4	0.4	7				0.5
8			-11.9	0.4	8			-12.6	0.4	8				0.5
9			-12.2	0.4	9	20.9	0.4			9				0.5
10	20.6	0.4			10	21.4	0.4			14			-14.2	0.5
11	21.2	0.4			11	21.2	0.4			15			-12.8	0.5
12	20.7	0.4			12	20.9	0.4			16			-12.3	0.5
13	20.9	0.4			13			-10.4	0.4	17	21.2	0.8		
14	19.6	0.4			14	21.0	0.4							
					15	20.4	0.4							
					16	20.9	0.4							
					17			-12.3	0.4					
					18	21.0	0.4							
					19				0.4					
					20	21.7	0.4							
					21			-11.7	0.4					
					22	21.7	0.4							
					23			-11.3	0.4					
					24	21.7	0.4							
					25	20.7	0.4							
					26	21.6	0.4							
					27			-10.8	0.4					
					28			-11.7	0.4					
					29	20.9	0.4							
					30			-11.8	0.4					
					31	21.1	0.4							

Table S4. $\delta^{13}\text{C}$ composition of dolomite (n= 74) in GR2H veins obtained by SIMS on 3 samples (P1S2, P1S4 and P4S4).

P1S4 n°spot	$\delta^{13}\text{C}$ PDB (‰)		P1S2 n°spot	$\delta^{13}\text{C}$ PDB (‰)		P4S4 n°spot	$\delta^{13}\text{C}$ PDB (‰)	
	Dol	2 σ (‰)		Dol	2 σ (‰)		Dol	2 σ (‰)
1	10.8	0.6	1	15.4	0.5	1	13.0	0.5
2	11.9	0.5	2	13.1	0.5	2	12.9	0.5
3	13.8	0.5	3	14.9	0.4	3	12.2	0.6
4	11.6	0.5	4	15.3	0.5	4	10.1	0.5
5	15.8	0.5	5	13.8	0.5	5	13.4	0.4
6	16.2	0.5	6	13.5	0.5	6	13.4	0.5
7	14.9	0.5	7	15.2	0.6	7	12.1	0.5
8	15.1	0.5	8	13.9	0.5	8	12.1	0.5
11	12.4	0.5	9	12.0	0.5	9	13.3	0.6
12	14.7	0.5	10	14.9	0.5	10	12.7	0.5
13	14.8	0.5	11	14.8	0.5	11	12.6	0.5
14	14.6	0.5	12	15.2	0.5	12	10.8	0.5
15	13.7	0.4	13	15.5	0.5	13	12.4	0.5
16	14.7	0.5	14	12.5	0.4	14	13.0	0.6
17	15.9	0.6	15	13.4	0.5	15	13.8	0.4
18	10.2	0.4	16	14.1	0.4	16	13.8	0.6
19	13.9	0.5	17	15.1	0.4	17	11.9	0.7
22	16.6	0.5	18	8.0	0.5	18	13.9	0.5
23	16.5	0.5	19	15.5	0.5	19	13.6	0.6
24	15.8	0.5	20	15.3	0.5	20	12.6	0.5
25	17.3	0.5	24	7.1	0.5			
26	14.8	0.5	25	10.2	0.4			
27	16.3	0.5						
28	7.6	0.5						

Table S5. Oxygen and carbon isotopic composition of dolomite (micro-bulk). Samples depicted in Figure S8.

Sample Name	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW (%)	$\delta^{13}\text{C}$ PDB (%)
P2S3	22.7	6.3
P3S2	21.4	10.7
P3S4	22.6	11.5

Table S6. $\delta^{18}\text{O}$ temperatures derived from equilibrium fractionation between magnetite – dolomite pairs as showed on Fig S7. *MAD* stands for Median Absolute Deviation.

Sample name	Zone	SIMS spots	$\delta^{18}\text{O}$ ‰		$1000\ln\alpha_{Mag-Dol}$ ‰	Equilibrium temperature °C
			Magnetite	Dolomite		
P1S2	Zone 1		-13.5	20.5	-33.9	93.5
	Zone 2		-11.9	21.2	-33.1	98.5
P1S4	Zone 1	1	-12.2	20.9	-33.1	98.5
		2	-12.5	21.4	-33.9	93.5
		3	-12.7	21.2	-33.9	93.5
		4	-12.2	20.9	-33.1	98.5
	Zone 2	1	-10.8	20.9	-31.7	110.0
		2	-11.8	21.1	-32.9	100.0
	Zone 3	1	-10.4	20.4	-30.8	117.0
	Zone 4	1	-12.3	21.0	-33.3	97.0
	Zone 5	1	-11.7	21.7	-33.4	96.5
Zone 6	1	-11.3	21.7	-33.0	99.5	
P4S4	Zone 1	1	-12.8	20.7	-33.6	95.0
	Zone 2	1	-12.8	21.2	-33.9	93.5
					Median	97
					2 x MAD	5

References cited in the Supplemental Material

1. O'Neil, J. R. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. *Rev. Mineral*, **16**, 1–40. <https://doi.org/10.1515/9781501508936-006> (1986).
2. Chacko, T., Cole, D. R., & Horita, J. Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, **43**, 1-81. <https://doi.org/10.1515/9781501508745-004> (2011).
3. Zheng, Y.-F. On the theoretical calculations of oxygen isotope fractionation factors for carbonate-water systems. *Geochemical Journal*, **45**, 341–354. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0125> (2011).
4. Cluzel, D., Bosch, D., Paquette, J.L., Lemennicier, Y., Montjoie, P., & Menot, R.P. Late Oligocene post-obduction granitoids of New Caledonia: A case for reactivated subduction and slab break-off. *The Island Arc*, **14**, 254–271. <https://doi.org/10.1111/j.1440-1738.2005.00470.x> (2005).
5. Schwartz, S., Guillot, S., Reynard, B., Lafay, R., Debret, B., Nicollet, C., Lanari, P., & Auzende, A-L. Pressure–temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites. *Lithos*, **178**, 197-210. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2012.11.023> (2013).
6. Corre, M., Agranier, A., Lanson, M., Gautheron, C., Brunet, F., & Schwartz, S. U and Th content in magnetite and Al spinel obtained by wet chemistry and laser ablation methods: implication for (U–Th)/He thermochronometer. *Geochronology*, **4**, 665-681. <https://doi.org/10.5194/egusphere-2022-520> (2022).

4.1.3.7. Conclusion sur l'application de la méthode de datation MgHe

La méthode MgHe a permis de dater une réaction de serpentinisation de basse température issue de la percolation de fluides météoriques au sein d'une péridotite faiblement serpentinisée. Seul l'âge de la magnétite a permis d'appuyer l'hypothèse que les échantillons de péridotite des trois sites ont été serpentinisés en milieu continental puisque l'âge (< 2 Ma) est plus jeune que le début de la formation du régolithe enregistré sur l'île à partir des données paléomagnétiques (~ 25 Ma, Sevin et al., 2012). En effet, les seuls résultats pétrologiques et isotopiques de l'oxygène et du carbone ne permettaient pas de discuter de l'origine de la serpentinisation qui aurait pu se produire en milieu océanique par infiltration de l'eau dans le bassin du Sud Loyauté ou par le fluide issu de la déshydratation de la lithosphère en subduction. Ainsi, la datation MgHe est un outil efficace et complémentaire aux autres outils d'analyses pour comprendre le scénario de la serpentinisation d'une péridotite et elle s'est révélée ici, indispensable à l'interprétation des données pétrologiques.

De plus, cette étude montre que la magnétite peut cristalliser lors de la réaction de serpentinisation à des températures inférieures à 100 °C en domaine continental. Cette observation est en désaccord avec les modèles thermodynamiques précédemment publiés (e.g. Klein et al., 2013) où la magnétite semble être stable entre 200 et 300 °C. En effet, à des basses températures, le fer ferreux mise à disposition par l'altération de l'olivine forme préférentiellement de la brucite dont l'augmentation de sa teneur en fer est corrélée avec la diminution de la température. La formation de la magnétite, dans ce contexte particulier, peut aussi expliquer que la serpentine associée dans la veine ait une faible teneur en fer ($\text{FeO} < 1,5$ %), cette dernière est habituellement riche en fer lorsqu'elle cristallise à basse température (Klein et al., 2013). Les modèles thermodynamiques ne prennent pas en compte la précipitation conjointe de carbonate ce qui pourrait être une piste à exploiter pour expliquer la stabilité de la magnétite et de la serpentine non ferreuse à ces basses températures.

4.1.4. Tentative de datation de l'exhumation de l'ophiolite de Nouvelle Calédonie par la méthode thermochronologique (U-Th)/He sur spinelle

4.1.4.1. Caractérisation pétrologique et minéralogique

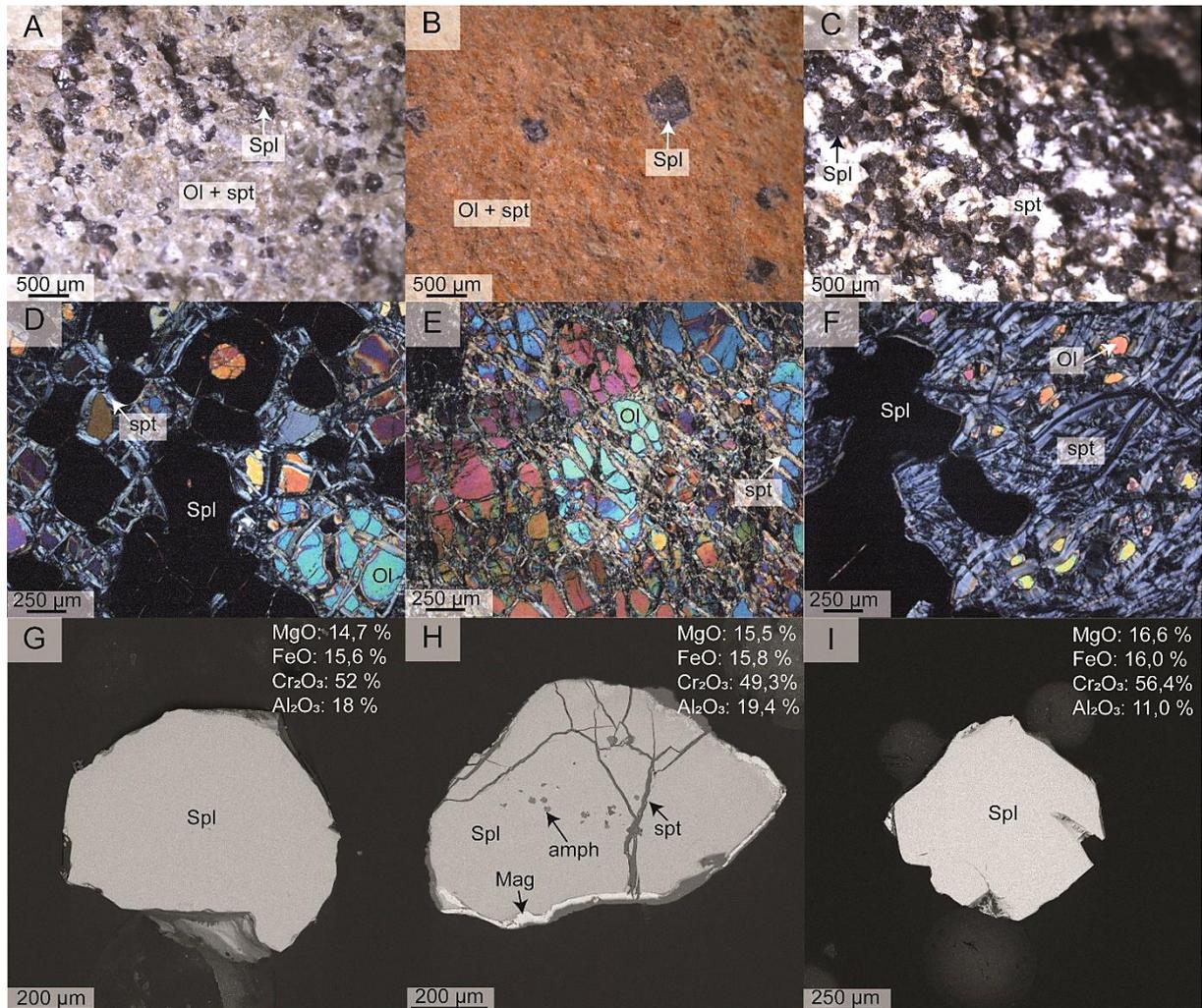


Figure 4.12. Caractérisation minéralogique des échantillons de péridotite serpentinisée de Tiébaghi (A, D et G) ; de Poro (B, E et H) et de GR2H (C, F et I). Les photographies A, B et C des échantillons macroscopiques ont été réalisées à la loupe binoculaire. Les figures D, E et F sont des photographies des lames minces au microscope optique en lumière polarisée. Les figures G, H et I représentent des grains de spinelles dans de l'époxye en EDS par le MEB. La composition des éléments en poids d'oxyde est obtenue par des analyses EDS. Spl, Spt, Ol, Amph et Mag signifient respectivement spinelle, serpentine, olivine, amphibole et magnétite.

Les spinelles datés ne proviennent pas des mêmes échantillons que les grains de magnétite (Fig. 4.5, 4.6 et 4.7). La péridotite de Tiébaghi est constituée d'un assemblage de cristaux de spinelle (bien préservés) et d'olivine traversés par des veines de serpentine qui forme un maillage (Fig. 4.5B et 4.12D). Les grains de spinelle sont idiomorphes et ont une taille moyenne de 500 μm mais peuvent atteindre 2 mm. Ils contiennent parfois des inclusions de

serpentine et de clinopyroxène. Une fine bordure de magnétite peut également être présente. Le spinelle a une composition chimique globalement homogène à l'échelle du grain (Fig. 4.12G) ainsi qu'à l'échelle de l'échantillon présenté dans la figure 4.5B (Tableau 4.4). C'est un spinelle riche en chrome (Fig. 4.12G) et sa formule structurale moyenne est $[(Mg_{0,7}Fe^{2+}_{0,3})(Al_{0,3}Cr_{0,6}Fe^{3+}_{0,05})_2O_4]$.

La péridotite de Poro est orange, ce qui est typique de la couleur d'altération de l'olivine (Fig. 4.6B et 4.12B). Ces échantillons sont plus serpentinisés que ceux de Tiébaghi et ont un réseau dense de fracture mais il reste encore de l'olivine (Fig. 4.12E). Les grains de spinelle sont également fracturés par ces veines de serpentine et certains ont une bordure épaisse de magnétite (5 à 10 μm , Fig. 4.12H). Les cristaux de spinelle ont des inclusions de serpentine, de clinopyroxène et d'amphibole et ont une taille moyenne de 500 μm . Les analyses EDS ne révèlent aucune zonation chimique à l'échelle d'un spinelle et sa composition chimique semble être homogène dans tout l'échantillon macroscopique (Tableau 4.4). C'est un spinelle chromifère (Fig. 4.12H) et sa formule structurale moyenne est $[(Mg_{0,7}Fe^{2+}_{0,3})(Al_{0,2}Cr_{0,7}Fe^{3+}_{0,1})_2O_4]$.

Les péridotites de GR2H sont riches en grains de spinelle associés à de la serpentine (blanc en macroscopie) (Fig. 4.7B et 4.12C). La péridotite est presque entièrement serpentinisée mais il reste encore quelques reliques d'olivine (Fig. 4.12F). Le spinelle est, lui, bien préservé et il est rarement fracturé par le maillage de la serpentine (Fig. 4.12I). Les grains de spinelle ont une taille moyenne de 500 μm et contiennent parfois des inclusions de serpentine, de clinopyroxène, d'orthopyroxène et d'olivine. De la brucite en association à la magnétite a également été identifiée autour de certains spinelles. Encore une fois, le spinelle n'a pas de zonation chimique et sa chimie est globalement la même dans l'ensemble des échantillons de GR2H (Tableau 4.4). C'est un spinelle chromifère et sa formule structurale moyenne est $[(Mg_{0,8}Fe^{2+}_{0,2})(Al_{0,2}Cr_{0,7}Fe^{3+}_{0,1})_2O_4]$.

Les teneurs en chrome, en aluminium et en fer des grains de spinelle sont placées dans un diagramme ternaire (Fig. 4.13). La composition riche en chrome de ces grains de spinelle ne reflète pas une composition de péridotite abyssale mais une composition de péridotite d'avant arc (Barnes et Roeder, 2001, Khedr et Arai, 2018). Ulrich et al., 2010 ont analysé la composition de spinelle dans les hazburgites du Massif du Sud et de Koniambo, et Cluzel et al. (2022) la composition chimique du spinelle dans la hazburgite de Tiébaghi. Ces compositions sont semblables à ceux de notre étude et ils interprètent l'origine de ces spinelles comme provenant

d'un manteau formé par la fusion hydratée d'un manteau très réfractaire en domaine d'avant arc. Les échantillons d'hazburgite, ainsi que les grains de spinelle à dater, auraient cristallisé lors de la fonte du manteau dû à la subduction de la lithosphère proche de la dorsale océanique du bassin du Sud Loyauté entre 55 et 47 Ma (Cluzel et al., 2006). De plus, Cluzel et al. (2022) ont daté des grains de zircon en inclusion dans les chromites de Tiébaghi à $48,2 \pm 1,1$ Ma. Ainsi, l'âge des grains de spinelle à dater par la méthode (U-Th)/He est contraint par ces études antérieures et ne devrait pas être donc plus ancien que 55 à 48 Ma.

Tableau 4.4. Composition chimique en éléments majeurs des grains de spinelles par EDS en poids d'oxyde. $\#Cr = Cr/(Al+Cr+Fe^{3+})$ et $Mg\# = Mg/(Fe^{2+}+Mg)$.

Echantillon	MgO (%)	FeOt (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	#Cr	#Mg
Tiébaghi-a	14,1	15,4	18,3	52,1	0,67	0,66
Tiébaghi-b	14,7	15,6	18,1	51,6	0,66	0,68
Tiébaghi-c	18,1	13,7	22,0	46,2	0,59	0,80
Tiébaghi-d	14,6	17,7	18,3	49,4	0,64	0,67
Tiébaghi-e	14,1	15,4	18,7	51,8	0,65	0,65
Tiébaghi-f	14,5	16,2	18,8	50,5	0,64	0,67
Tiébaghi-g	15,2	14,7	19,1	51,0	0,64	0,70
Tiébaghi-h	16,6	15,4	21,5	46,5	0,59	0,74
Poros-a	15,5	15,8	19,4	49,3	0,63	0,71
Poros-b	13,1	17,5	15,3	54,1	0,70	0,62
Poros-c	14,4	17,9	18,7	49,0	0,64	0,64
Poros-d	14,7	16,0	19,7	49,6	0,63	0,67
Poros-e	15,1	15,4	19,2	50,3	0,64	0,69
Poros-f	14,1	17,7	19,1	49,1	0,63	0,65
Poros-g	14,8	15,3	18,6	51,3	0,65	0,68
Poros-h	13,1	15,0	10,6	61,3	0,80	0,63
GR2H-a	16,2	12,8	17,4	53,6	0,66	0,73
GR2H-b	16,6	16,0	11,0	56,4	0,77	0,77

GR2H-c	17,4	15,0	10,4	57,2	0,79	0,81
GR2H-d	16,3	10,9	20,0	52,8	0,64	0,74
GR2H-e	17,6	10,6	18,5	53,3	0,66	0,79
GR2H-f	16,4	13,3	18,7	51,6	0,65	0,75
GR2H-g	16,6	13,1	17,9	52,4	0,66	0,76
GR2H-h	16,8	15,9	10,9	56,4	0,77	0,77

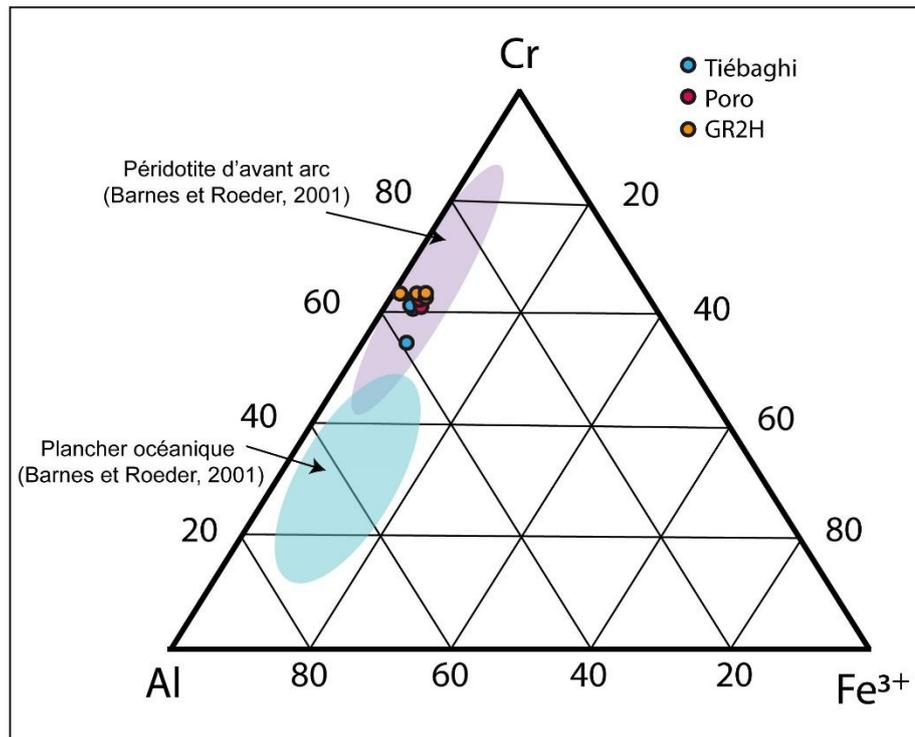


Figure 4.13. Composition des spinelles de Tiébaghi, Poro et GR2H reportées dans un diagramme ternaire (atomique) Cr-Al-Fe³⁺.

4.1.4.2. Préparation et sélection des grains de spinelle pour la datation

Les échantillons provenant des trois sites ont été concassés dans un broyeur à mâchoires Dragon Babbitless au laboratoire de Isterre (Grenoble, France). Puis chaque échantillon est tamisé et les grains de spinelle entre 200 et 800 μm sont séparés des autres grains par séparation magnétique (Frantz, cf. Chapitre 1). Enfin, les grains sans fracture, sans inclusion apparente sont sélectionnés par picking. Les 20 μm d'épaisseur des grains de spinelle sont ensuite abrasés avec le dispositif d'abrasion sous air comprimé décrit dans le Chapitre 1. Cela a, de plus, permis d'enlever la bordure de magnétite qui entoure un certain nombre de cristaux de spinelle. Puis, toutes les surfaces des grains ont été nettoyées à l'alcool et sous ultrasons. Environ 250 grains

de spinelle ont été préparés (cf. Chap. 1 et Cooperdock et al., 2019) pour réaliser une image 3D de l'intérieur des grains par tomographie X (CTScan) au Texas (USA). Cependant, l'ensemble de ces échantillons a été irrémédiablement perdu par le transporteur lors de leur acheminement vers les Etats-Unis. Un nouveau tri de spinelles a donc dû être réalisé et 66, 43 et 100 grains de spinelle provenant respectivement de Tiébaghi, Poro et GR2H ont été imagés par tomographie X (CT-scan) de l'Université de Grenoble Alpes (cf. Chapitre 1). Seuls 83 grains (Tiébaghi : 40, Poro : 12 et GR2H : 31.), présentant peu d'inclusions et de fractures, ont été sélectionnés.

4.1.4.3. Mesure de la concentration de l'He

Trois grains de spinelle, pour chacun des sites d'étude (Thiebaghi, Poro et GR2H), ont été emballés séparément dans une feuille de Nb et dégazés au laser à $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min (cf. Chapitre 1 pour le protocole de dégazage et d'analyse de l'He dans le spinelle). Cependant l'He n'a pas pu être quantifié car la quantité de gaz dégazé est aussi faible que le blanc analytique ($1,0 \times 10^{-12}$ ccSTP). Ainsi, les grains de spinelle ont été dégazés par paquets de 4 à 12 grains (Tableau 4.5) (masse du grains > 2 mg). De ce fait, quatre aliquotes du site de Tiébaghi, deux du site de Poro et trois du site de GR2H ont été dégazées. Le poids des différents lots varie de 2,65 mg à 5,37 mg (Tableau 4.5).

Le spinelle est plus difficile à dégazer que la magnétite ce qui implique que l'He est mieux retenu dans le spinelle. Les enveloppes de Nb contenant les grains ont été chauffées à $\sim 1300^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min (soit 200°C de plus que le protocole de dégazage de la magnétite) Et l'étape de chauffage a été répétée de 2 à 4 fois afin que la totalité de l'He soit dégazée.

La quantité d'He dans ces neuf aliquotes varie de 1,41 picomol/g à 3,36 picomol/g avec une erreur (1σ) de 2 % (Tableau 4.5).

Tableau 4.5. Teneurs en ^4He pour les différents aliquotes de spinelle des trois sites d'étude

Nom aliquote	Site d'échantillonnage	Nombre de grains / aliquote	Masse (mg)	^4He (pmol/g)	^4He (pmol)
GR2H-1	GR2H	12	4,687	$2,75 \pm 0,1$	$0,129 \pm 0,003$
GR2H-2	GR2H	8	4,796	$2,66 \pm 0,1$	$0,128 \pm 0,003$
GR2H-3	GR2H	8	5,032	$2,86 \pm 0,1$	$0,144 \pm 0,003$
PORO-1	Poro	5	3,828	$3,36 \pm 0,1$	$0,129 \pm 0,003$
PORO-2	Poro	4	2,650	$2,31 \pm 0,1$	$0,061 \pm 0,003$
TIEB-1	Tiebaghi	5	3,358	$1,88 \pm 0,1$	$0,063 \pm 0,001$
TIEB-2	Tiebaghi	8	3,732	$1,69 \pm 0,1$	$0,063 \pm 0,001$
TIEB-3	Tiebaghi	12	4,365	$1,41 \pm 0,1$	$0,062 \pm 0,001$
TIEB-4	Tiebaghi	12	5,379	$2,44 \pm 0,1$	$0,129 \pm 0,003$

4.1.4.4. Analyses des concentrations U-Th-Sm des grains de spinelle au HR-ICP-MS

Les grains de spinelle sont extraits de leur enveloppe de Nb au laboratoire de géologie marine à l'IUEM (Brest). Plusieurs essais de dissolution de spinelles chromifères ont été réalisés au cours de ma thèse. Il s'est révélé que dissoudre un grain de spinelle chromifère avec les outils à notre disposition (bombe PARR et un four chauffant à une $T > 180$ °C) est une opération longue et incompatible avec les délais imposés dans le cadre d'une thèse. En effet, lorsque le grain de spinelle est broyé, il va mettre entre 1 et 4 mois à se dissoudre ! Toutes les aliquotes de spinelle ont été préalablement broyées à la main avec un mortier en agate. Afin d'éviter une perte significative de matière, le bol en agate est recouvert de Parafilm® avec un trou de la taille du mortier. La poudre est ensuite pesée et transférée dans un bécher en Téflon Savillex de 100 mL avec 10 μL de spike ^{235}U , ^{230}Th et ^{149}Sm afin de déterminer les concentrations par la méthode de dilution isotopique. Comme indiqué dans le protocole du Chapitre 1, une mixture composée de 2 mL d'eau régale (0,4 mL de 10,5N HCl + 1,2 mL 18N HNO₃) de 0,5 mL 29N HF et de 0,3 mL 12N HClO₄ est ensuite ajoutée. Puis, les béchers sont scellés dans des bombes PARR et mis au four à 200 °C. Toutes les semaines, les bombes PARR sont réouvertes afin de vérifier l'avancée de la digestion. Avant de les remettre au four, l'eau régale et l'HF sont évaporés à 130 °C sur une plaque chauffante. Quant à l'HClO₄, il n'est pas évaporé afin de maintenir toujours les particules en suspension. A nouveau, un même volume d'eau régale et d'HF est ajouté. Puis les béchers sont remis dans le four à 200 °C. Deux mois ont été nécessaires à la dissolution complète de ces aliquotes de spinelle broyé.

Après l'évaporation des acides, le solide résultant était visqueux et bleuté comme le chrome. Comme il est impossible d'analyser une solution trop riche en chrome au HR-ICP-MS, les solutions ont été purifiées par des colonnes à résine échangeuses d'ion UTEVA et AG1X8 (cf. Chapitre 1). Deux passages ont été nécessaires pour extraire tout le chrome. Enfin, 10 ng/g de solution standard ICP-MS d'In et 1 goutte d'HF sont ajoutés aux solutions avant leurs analyses au HR-ICP-MS Thermo® Element XR en dilution isotopique (cf. Chap. 1 pour les paramètres d'analyses, la calibration des solutions d'étalons, le principe de la mesure et le traitement des données). La concentration en U varie de $0,006 \pm 0,004 \mu\text{g/g}$ à $0,082 \pm 0,002 \mu\text{g/g}$ et celle en Th de $0,004 \pm 0,001 \mu\text{g/g}$ à $0,32 \pm 0,01 \mu\text{g/g}$ (Tableau 4.6).

Tableau 4.6. Concentrations U et Th de chacune des aliquotes par dilution isotopique.

Nom aliquote	Echantillon	Masse (g)	Volume de spike (μL)	U analysé ($\mu\text{g/g}$)	Th analysé ($\mu\text{g/g}$)
GR2H-1	GR2H	0,00106	10	$0,082 \pm 0,002$	$0,26 \pm 0,01$
GR2H-2	GR2H	0,00088	10	$0,054 \pm 0,001$	$0,32 \pm 0,01$
GR2H-3	GR2H	0,00373	10	$0,006 \pm 0,004$	$0,04 \pm 0,01$
PORO-1	Poro	0,00219	10	$0,032 \pm 0,002$	$0,04 \pm 0,01$
PORO-2	Poro	0,00153	10	$0,031 \pm 0,001$	$0,19 \pm 0,01$
TIEB-1	Tiebaghi	0,00223	10	$0,017 \pm 0,001$	$0,03 \pm 0,01$
TIEB-2	Tiebaghi	0,00265	10	$0,011 \pm 0,001$	$0,004 \pm 0,001$
TIEB-3	Tiebaghi	0,00276	10	$0,006 \pm 0,001$	$0,07 \pm 0,01$
TIEB-4	Tiebaghi	0,00259	10	$0,016 \pm 0,002$	$0,03 \pm 0,01$

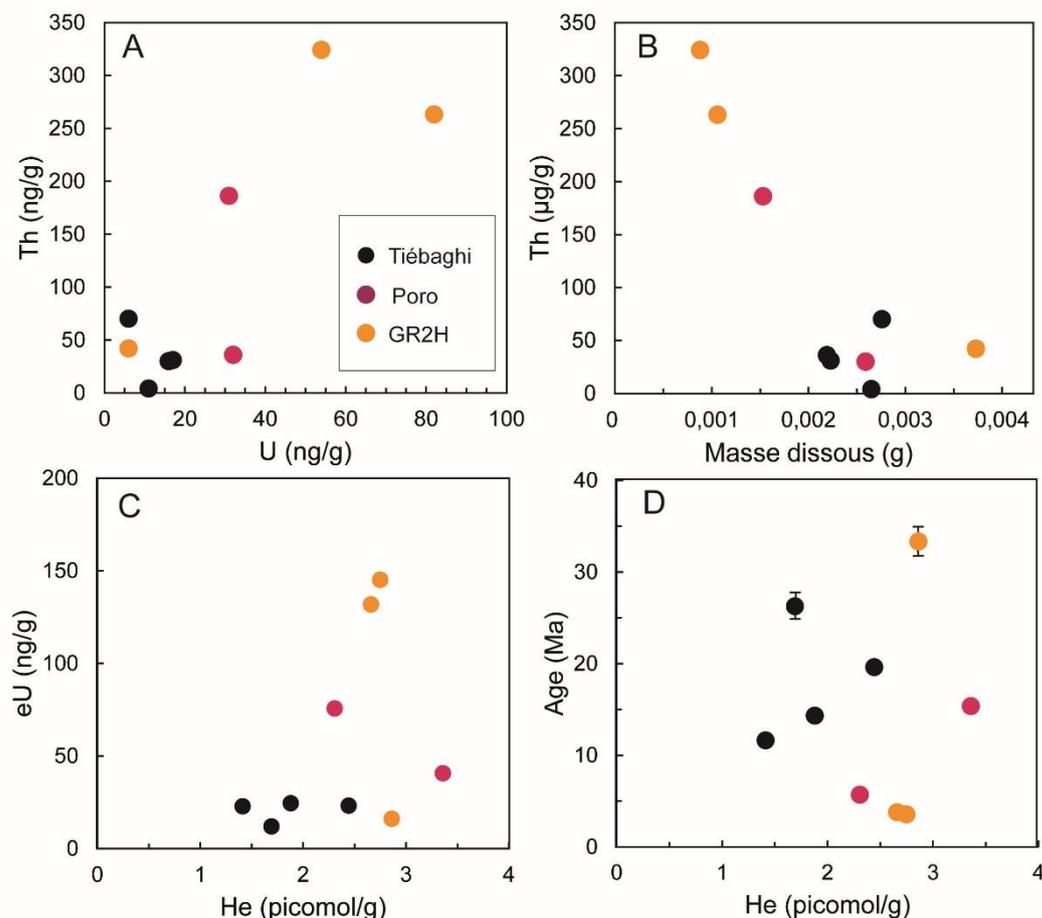


Figure 4.14. Résultats de la datation (U-Th)/He des grains de spinelle de Tiébaghi, de Poro et de GR2H. A : Concentration du Th en ng/g en fonction de celle de l'U (ng/g). B : Concentration du Th en fonction de la masse de poudre de chromite analysée. C : eU (= [U] + 0,24 × [Th]) en fonction de la concentration en He dégazé. D : Résultats des âges en fonction de la concentration en He dégazé.

Ces concentrations sont hétérogènes d'une aliquote à une autre comme pour les concentrations en He (Tableau 4.5, 4.6 et Fig. 4.14A et C). Les spinelles d'un même échantillon ont vécu la même histoire, ils devraient avoir le même âge. Cependant, comme le montre la Figure 4.14C, une aliquote de spinelle de GR2H contenait autant d'He que les deux autres mais ~100 fois moins d'U et de Th, résultant un âge plus vieux que les deux autres (Fig. 4.14D). A priori, ces hétérogénéités ne peuvent pas être dûes à la présence d'inclusions riches en U ou en Th puisque seuls les grains sans inclusions ont été sélectionnés pour la datation. La concentration d'He étant analysée en routine à partir de 0,01 picomol avec une apatite de Durango comme matériel de référence les résultats de l'He sont corrects contrairement aux analyses de l'U et du Th qui n'ont pas pu être validées par un étalon. Si des étalons de chromite avaient été préparés et analysés de la même façon que nos échantillons, nous aurions pu émettre un jugement critique des concentrations de cette session d'analyse.

Afin d'obtenir les concentrations des éléments pères, l'autre possibilité est d'utiliser la méthode conventionnelle. Cette méthode consiste à interpoler le signal de l'élément de concentration inconnue sur la droite de calibration obtenue par les solutions étalons à partir du signal de l'In de masse connue (cf. Chapitre 1). A la différence de la méthode de dilution isotopique, le fractionnement et la perte de matière ne sont pas compensés puisque l'isotope ^{155}In ne se comporte pas de la même façon que ^{238}U ou le ^{232}Th dans le spectromètre de masse. Avant de calculer les concentrations en U et en Th avec cette méthode analytique, la transmission du signal de la session d'analyse doit être contrôlée afin de vérifier la stabilité du plasma lors des analyses (Fig. 4.15).

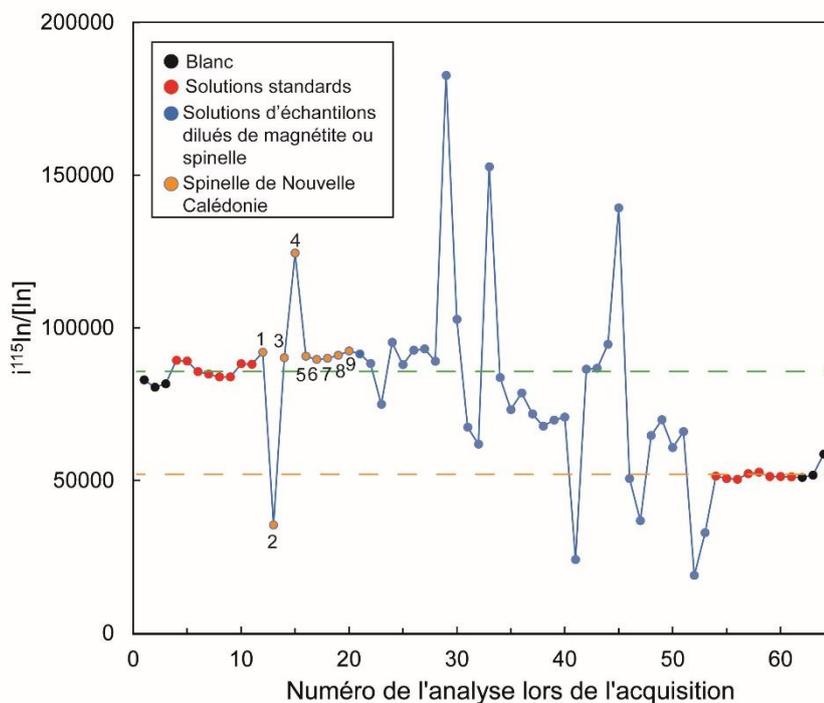
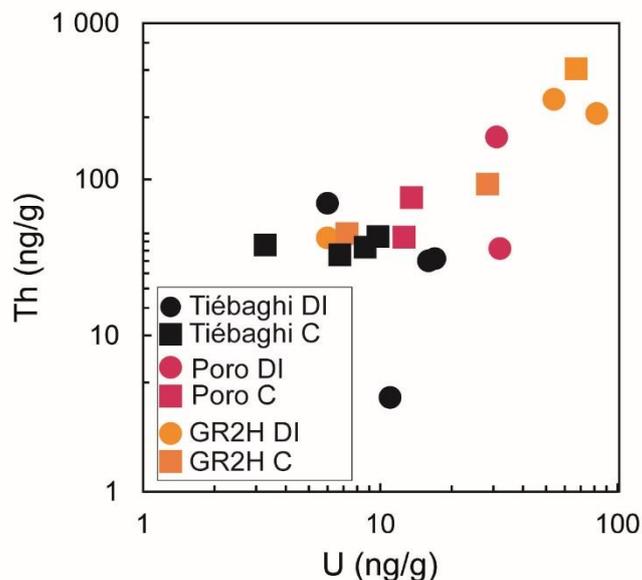


Figure 4.15. Transmission du signal de l'In au cours de la session d'analyse. La ligne pointillée verte est la transmission moyenne au début de la session et la ligne pointillée orange est celle à la fin de la session d'analyse. Les aliquotes de spinelle ont été analysées juste après les solutions étalons. 1= GR2H-1 ; 2 = GR2H-2 ; 3 = GR2H-3 ; 4 = PORO-1 ; 5 = PORO-2 ; 6 : TIEB-1 ; 7 : TIEB-2 ; 8 : TIEB-3 ; 9 : TIEB-4.

La transmission du signal des aliquotes GR2H-2 et de PORO-1 apparaît dégradée puisque leurs rapports du signal sur la masse d'In ne se trouvent pas sur la ligne de transmission des solutions étalon (pointillé vert ; Fig. 4.15 : points 2 et 4). Cette mauvaise transmission peut être due à une trop forte concentration de chrome encore dans les solutions d'analyses de ces deux échantillons. En effet, ces grains de spinelle sont très riches en chrome et les deux étapes de purification sur colonne des solutions par des résines échangeuses d'ions n'ont apparemment pas suffi à l'extraction totale du chrome. Cela implique que les concentrations résultantes risquent d'être fausses.

Tableau 4.7. Concentrations U et Th obtenues par la méthode conventionnelle.

Nom aliquote	Echantillon	Masse (g)	In (ng/g)	U analysé (µg/g)	Th analysé (µg/g)
GR2H-1	GR2H	0,00106	1	0,028 ± 0,005	0,093 ± 0,009
GR2H-2	GR2H	0,00088	1	0,067 ± 0,005	0,509 ± 0,012
GR2H-3	GR2H	0,00373	1	0,007 ± 0,002	0,045 ± 0,005
PORO-1	Poro	0,00219	1	0,013 ± 0,002	0,043 ± 0,005
PORO-2	Poro	0,00153	1	0,014 ± 0,002	0,076 ± 0,006
TIEB-1	Tiebaghi	0,00223	1	0,010 ± 0,002	0,043 ± 0,005
TIEB-2	Tiebaghi	0,00265	1	0,007 ± 0,001	0,033 ± 0,005
TIEB-3	Tiebaghi	0,00276	1	0,003 ± 0,001	0,038 ± 0,004
TIEB-4	Tiebaghi	0,00259	1	0,009 ± 0,001	0,037 ± 0,004


Figure 4.16. Concentrations de l'U et du Th obtenues par la méthode de dilution isotopique (DI) et par la méthode conventionnelle (C) des mêmes solutions d'analyses.

Les concentrations d'U du Th varient respectivement de $0,003 \pm 0,001 \mu\text{g/g}$ à $0,067 \pm 0,005 \mu\text{g/g}$ et de $0,037 \pm 0,004 \mu\text{g/g}$ à $0,509 \pm 0,012 \mu\text{g/g}$ ce qui est différent des résultats obtenus par la méthode de dilution isotopique (Tableau 4.6 et Fig. 4.16). Comme attendu, les concentrations de l'aliquote GR2H-2 sont très différentes des deux autres aliquotes de ce site (jusqu'à 100 fois plus concentrées pour le Th ; Tableau 4.7) et nous les interprétons comme une mauvaise transmission de signal liée à une instabilité du plasma.

4.1.4.5. Résultats et discussion des âges SpHe

A partir des résultats de concentration d'He, d'U et de Th par la dilution isotopique nous obtenons des âges de spinelle allant de $3,5 \pm 0,2$ à $33,3 \pm 1,7$ Ma, et par la méthode conventionnelle ces âges varient de $10,1 \pm 0,5$ à $29,7 \pm 1,5$ Ma (Tableau 4.8, Fig. 4.14D). Ces âges diffèrent pour un même échantillon, quel que soit la méthode d'interpolation des signaux

des éléments pères. Les âges des grains de spinelle sont difficilement interprétables d'un point de vue géodynamique puisque l'âge de l'obduction a été estimé être entre 42 et 25 Ma et que seuls 5 âges sur 12 résultats (Tableau 4.8) se trouvent dans cette gamme d'âge. Cela suppose que les solutions d'U et de Th ont été mal préparées et/ou que le protocole de dissolution de la chromite n'est pas adapté à la mesure de l'U et du Th dans une matrice de spinelle.

Tableau 4.8. Résultats de l'âge obtenu des grains de spinelle des échantillons provenant de la nappe de péridotite de Nouvelle Calédonie.

Nom aliquote	Site d'échantillonnage	Nombre de grains / aliquote	Masse (mg)	⁴ He (pmol)	²³⁸ U (ng)	²³² Th (ng)	eU (µg/g)	Th/U	Age (Ma)
GR2H-1 ^a	GR2H	12	4,687	0,129	0,384	1,233	145	3,2	3,5 ± 0,2
GR2H-1 ^b	-	-	-	-	0,133	0,435	51	3,3	10,1 ± 0,5
GR2H-2 ^a	GR2H	8	4,796	0,128	0,259	1,554	132	6,0	3,8 ± 0,2
GR2H-2 ^b	-	-	-	-	0,322	2,442	189	7,6	2,6 ± 0,1
GR2H-3 ^a	GR2H	8	5,032	0,144	0,030	0,211	16	7,0	33,3 ± 1,7
GR2H-3 ^b	-	-	-	-	0,036	0,226	18	6,2	29,7 ± 1,5
PORO-1 ^a	Poro	5	3,828	0,129	0,126	0,138	41	1,1	15,4 ± 0,8
PORO-1 ^b	-	-	-	-	0,048	0,163	23	3,4	27,4 ± 1,4
PORO-2 ^a	Poro	4	2,650	0,061	0,082	0,493	76	6,0	5,7 ± 0,3
PORO-2 ^b	-	-	-	-	0,036	0,202	32	5,6	13,5 ± 0,7
TIEB-1 ^a	Tiebaghi	5	3,358	0,063	0,057	0,104	24	1,8	14,3 ± 0,7
TIEB-1 ^b	-	-	-	-	0,033	0,144	20	4,4	17,5 ± 0,9
TIEB-2 ^a	Tiebaghi	8	3,732	0,063	0,041	0,015	12	0,4	26,3 ± 1,3
TIEB-2 ^b	-	-	-	-	0,025	0,122	15	4,8	21,6 ± 1,1
TIEB-3 ^a	Tiebaghi	12	4,365	0,062	0,026	0,305	23	11,7	11,6 ± 0,6
TIEB-3 ^b	-	-	-	-	0,014	0,165	12	11,5	21,5 ± 1,1
TIEB-4 ^a	Tiebaghi	12	5,379	0,129	0,084	0,158	23	1,9	19,6 ± 1,0
TIEB-4 ^b	-	-	-	-	0,046	0,194	17	4,2	26,2 ± 1,3

^a méthode de dilution isotopique, ^b méthode conventionnelle

La dissolution de la chromite étant longue avec de nombreuses étapes d'évaporation d'acides et de digestion, une modification de la concentration des éléments des solutions peut être possible. Par la méthode de la dilution isotopique, un fractionnement ou une perte de matière peut être difficilement mis en cause puisque cette méthode sert, justement, à compenser ces effets. Ces hétérogénéités seraient donc plutôt dues à une modification des rapports

$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ entre les étapes de dissolution et l'analyse des solutions. La quantité de poudre analysée peut être aussi questionnée, et comme le montre la Figure 4.14B, la concentration en Th et la masse de chromite dissoute sont anti-corrélées avec un coefficient de détermination linéaire (R^2) de 0,71. S'il y a eu une modification des rapports isotopiques dans les aliquotes elle semble être plus visible dans les aliquotes de poudres plus légères.

Cependant, il existe d'autres protocoles de dissolution de la chromite. Par exemple, Locmelis et al. (2011) ont proposé un protocole de dissolution efficace en 48h. Pour cela, ils utilisent un tube de Carius en borosilicate avec un corps en verre où 0,5 mg de chromite est inséré avec de l'eau régale. Ces tubes sont ensuite congelés et scellés par une torche à oxygène avant d'être mis dans un four à 220 °C pendant 48 heures. D'autres, comme Balaram et al. (1999), ont dissous de la chromite avec un mélange d'eau régale, d'HF et de HClO_4 dans un bécher en PTFE placé dans un micro-onde pendant 25 min à 205 °C et à 900 W. Il serait intéressant, dans l'avenir, de dissoudre des chromites synthétiques enrichies avec des concentrations contrôlées d'U et de Th (cf. Chapitre 2), afin d'établir celui qui est adapté à l'analyse élémentaire de l'U et du Th dans le Cr-spinelle.

4.1.4.6. Discussion sur les méthodes d'analyses de l'U et du Th pour la datation SpHe

La dissolution du spinelle comporte de nombreuses étapes d'évaporation d'acide et de digestion. Ces nombreuses étapes rendent non reproductible l'analyse de l'U et du Th. De plus, ce protocole implique aussi le broyage du cristal avec la perte possible d'U et de Th qui peut être significatif lorsque les concentrations aussi basses sont hétérogènes dans le grains (car l'utilisation d'une règle de trois pour calculer la concentration d'U et de Th à partir d'une masse plus petite que la masse de départ ne sera alors pas fiable).

Au contraire, l'utilisation du LA-ICP-MS peut permettre d'obtenir rapidement et sans dissolutions de l'échantillon, les concentrations des éléments pères et de mettre en évidence d'éventuelles hétérogénéités d'U et du Th dans le spinelle. Comme le protocole de dissolution de la chromite n'est pas adapté à la mesure de l'U et du Th il serait judicieux de développer la méthode d'analyse in-situ LA-ICP-MS. Dans le Chapitre 2, nous avons vu que la puissance d'ablation laser est un moyen pour abaisser la limite de quantification de l'U et du Th dans la magnétite. Un même travail d'optimisation des paramètres laser devra être fait pour l'analyse de l'U et du Th dans les spinelles naturels. De plus, comme illustre la Figure 4.17, pour une

aliquote ayant sa masse et sa concentration en He équivalentes à l'échantillon PORO-1 (Tableau 4.8), son âge peut varier de 20 Ma pour une différence de 0,02 $\mu\text{g/g}$ d'uranium effective (eU) ! Ainsi, même si le LA-ICP-MS semble être la technique d'analyse pouvant remplacer la méthode de chimie en solution pour la datation du spinelle chromifère, l'erreur sur l'âge, à cette gamme de concentration d'U et de Th, peut-être de plusieurs Ma si les valeurs d'U et du Th ne sont pas exactes. Cependant, comme montré dans le Chapitre 2, le développement d'un étalon externe de nanoparticules de même matrice peut permettre d'obtenir des concentrations juste à $\pm 2\%$ de celles obtenues par la chimie en solution.

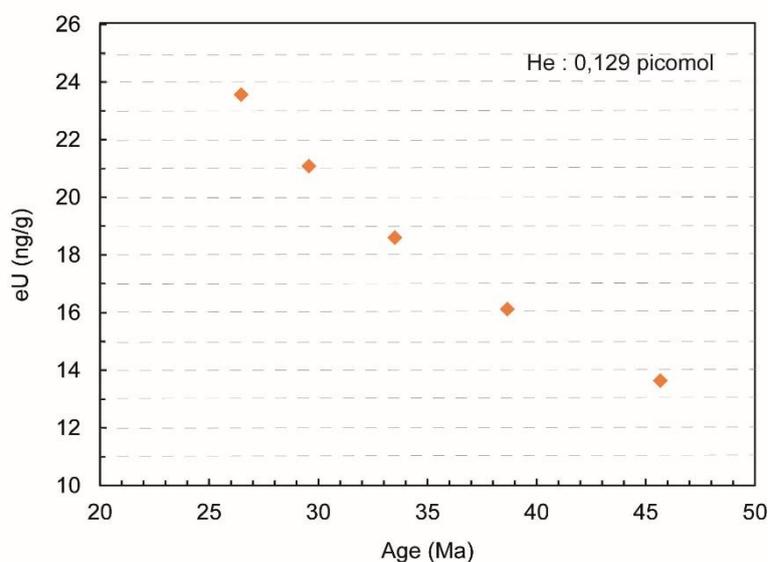


Figure 4.17. Age (Ma) d'un grain de spinelle de 3,8 mg par rapport à sa concentration en eU ($= [U] \times 0,24[Th]$) pour une masse d'He fixée à 0,129 picomol. La gamme d'âge présentée ici, est celle incertaine de l'obduction de l'ophiolite de la Nouvelle Calédonie.

4.1.4.7. Conclusion concernant la datation *SpHe* sur chromite

Des grains de spinelle de Tiébaghi, de Poro et de GR2H ont été prélevés dans des lherzolites afin de les dater par la méthode (U-Th)/He. L'âge du spinelle doit se situer entre le moment de sa formation par un épisode de magmatisme d'avant arc (55 - 46 Ma) et la mise en place de l'ophiolite (42 Ma - 25 Ma). Les concentrations en U et en Th obtenues dans le spinelle par la méthode de chimie en solution s'avèrent très hétérogènes dans un même échantillon de roche. En outre, par manque de matériel de référence de chromite, nous n'avons pas pu préparer une solution étalon de référence nous empêchant de vérifier les concentrations des solutions d'analyses. Les âges obtenus varient ainsi $3,5 \pm 0,2$ à $33,3 \pm 1,7$.

4.2. La faille transformante Saint-Paul de la dorsale médio-Atlantique

4.2.1. Contexte géologique

Une faille transformante est la limite entre deux plaques tectoniques où il n'y a ni subduction, ni formation de lithosphère. Elle se situe entre deux segments de dorsales perpendiculairement à la direction d'accrétion et elle est formée de bassin profond où la lithosphère y est froide et où le manteau est souvent exhumé le long du mur de la faille. Ces failles de décrochement sont sismiquement actives car elles accommodent le déplacement des plaques.

Le système transformant de Saint Paul de la ride médio Atlantique se situe entre 40°W et 20°W à une latitude comprise entre 0° et 1°N (Fig. 4.18A) entre la plaque de Nubie au Nord et la plaque Sud-Américaine au Sud. Cette faille transformante est longue d'environ 630 km et son mur est composé de péridotites abyssales plus ou moins déformées et serpentinisées qui sont surplombés de basaltes et de gabbros (Maia et al., 2016). L'archipel Saint Pierre/Saint Paul, au centre de la faille, est majoritairement formé de péridotites plus ou moins serpentinisées et il se soulève à une vitesse de 1,5 mm/an depuis 10 Ma du fait des contraintes transpressives (Campos et al., 2010). Ces îles appartiennent à une zone de cisaillement sous-marine majeure de 200 km de long et de 30 km de large. Le long de la faille transformante, les contraintes sont différentes et peuvent être divisées en trois parties (Fig. 18B, Maia et al., 2016). La partie appelée WTZ (*West transform zone*) est la zone de transfert des contraintes, la partie CTZ (ou *Central transform zone*) est la zone où la transpression est très active avec des failles de chevauchement, des structures en fleurs et des péridotites mylonitisées (Maia et al., 2016). Enfin la ETZ (ou *East transform zone*) est la partie de la faille transformante de Saint Paul qui n'est pas atteinte par les contraintes compressives. Cette dernière zone est très ressemblante aux autres failles transformantes étudiées car elle traverse un bassin profond.

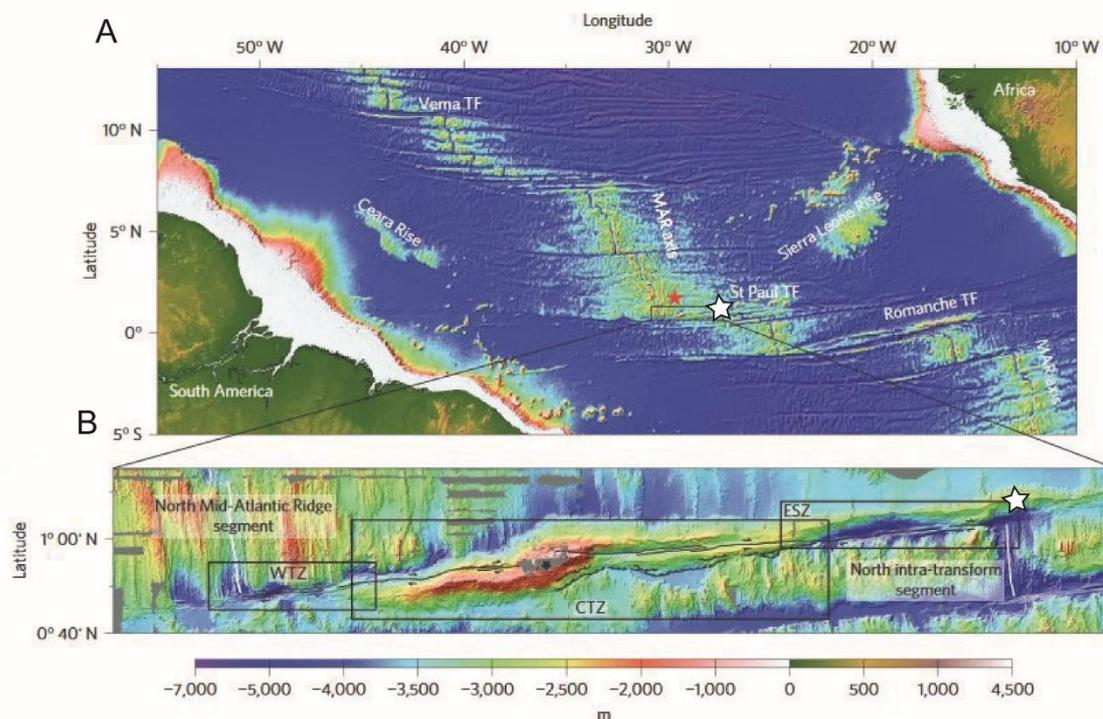


Figure 4.18. A. Localisation de la faille transformante Saint Paul dans l’Atlantique. B. Bathymétrie multifaisceau de la région de la faille transformante avec la présentation des trois morceaux la composant (WTZ, WTZ et ETZ). L’étoile noire localise l’archipel Saint Pierre/Saint Paul. L’étoile blanche localise l’échantillon daté par la méthode MgHe. La figure provient de l’article de Maia et al. (2016).

La campagne océanographique COLMEIA a eu lieu au début de l’année 2013 sur le navire *L’Atalante*. Elle a été organisée par un projet de collaboration entre la France (CNRS, l’Université de Bretagne Occidentale et l’Institut Universitaire Européen de la Mer) et le Brésil (Universidade Federal Fluminense et le Service géologique du Brésil) dans le but d’étudier l’évolution au cours du temps de la zone de fracture de Saint-Paul et du système transformant associé.

Au cours de ma thèse j’ai eu l’opportunité d’accéder à certains échantillons de roches de péridotite draguées lors de cette campagne et de prélever quelques grains de magnétite. Le but étant de dater, par la méthode (U-Th)/He sur magnétite, la serpentinisation de ces péridotites.

4.2.2. Datation des grains de magnétite par la méthode (U-Th)/He

4.2.2.1. Caractérisation pétrologique

Nous avons décidé de broyer un morceau de deux échantillons qui, d’après les descriptifs de la campagne, semblaient contenir de la magnétite. L’échantillon COL-DR24-28 est une hazburgite partiellement serpentinisée contenant des gros cristaux d’orthopyroxène et

d'olivine (Fig. 4.19A) comme l'échantillon COL-DR-25-03 qui présente un stade de serpentinisation plus avancé (Fig. 4.19B). Ces échantillons ont été dragués sur le haut du mur dans la partie ETZ de la faille transformante (Fig. 4.18A) respectivement à 26,2°W 0,89°N et à 26,3°W 0,81°N.

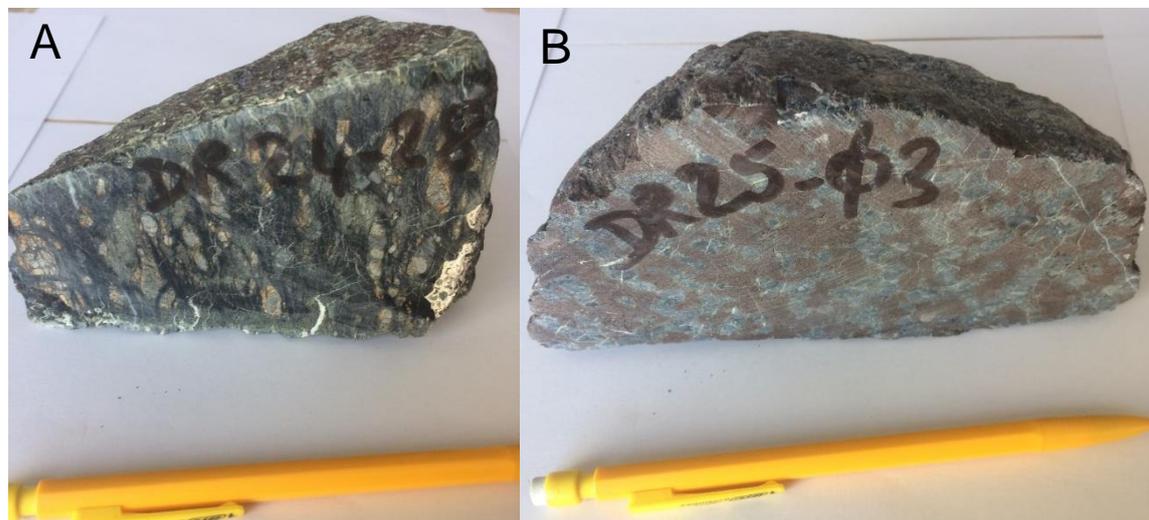


Figure 4.19. A. Photo de l'échantillon COL-DR-24-28. C'est une péridotite serpentinisée contenant encore des orthopyroxènes et des olivines. B. Photo de l'échantillon COL-DR-25-03 : péridotite serpentinisée (marron) avec des reliques d'orthopyroxène (bleu argenté)

Après le tri séparation magnétique (Frantz) des gros cristaux de l'échantillon COL-DR24-28 ont été analysés au MEB dans des bagues en époxy. Cependant, les cristaux séparés se sont révélés être de la serpentine et non pas de la magnétite. L'échantillon COL-DR-25-03 contient des grains de magnétite ($< 200 \mu\text{m}$) que nous ne sommes pas risqués à caractériser au MEB, leur nature à cependant été vérifiée à la fluorescence X au laboratoire d'ISTerre. 58 grains $< 200 \mu\text{m}$ de magnétite ont été lavés à l'alcool et sous ultrasons avant d'être emballés dans une feuille de Nb pour le dégazage de l'He.

4.2.2.2. Dégazage de l'He

Une aliquote de 30 grains (2,87 mg) et une aliquote de 28 grains (2,83 mg) ont été préparées afin d'obtenir une masse $> 2 \text{ mg}$ pour avoir une quantité d'He dégazée suffisante. Suivant le même protocole de dégazage utilisé pour les grains de magnétite de Nouvelle Calédonie, ces paquets de Nb sont chauffés par un laser à $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 min. (cf. Chapitre 1 pour les détails de l'analyse et des conditions). L'He varie de $4,4 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$ picomol/g. La quantité d'He dans ces deux aliquotes est donc presque identique.

4.2.2.3. Mesures de l'U et du Th

Une fois extraites de leur enveloppe de Nb et repesées, les deux aliquotes sont spikées et dissoutes dans la salle blanche de l'IUEM (Brest, France) selon le protocole décrit dans le Chapitre 1. Enfin, 10 ng/g de solution standard ICP-MS d'In et 1 goutte d'HF sont ajoutés dans ces solutions avant leur analyses au HR-ICP-MS (cf. Chap. 1 pour les paramètres d'analyses, la calibration des solutions d'étalons, le principe de la mesure et le traitement des données).

Ces aliquotes ont de plus, été dissoutes et analysées lors de la même session d'analyse que les magnétites de Nouvelle Calédonie et que les matériaux de références (Tableau 4.9). Nous pouvons donc valider les concentrations en U et en Th obtenues qui varient respectivement de $0,098 \pm 0,004 \mu\text{g/g}$ à $0,159 \pm 0,004 \mu\text{g/g}$ et de $0,012 \pm 0,002 \mu\text{g/g}$ à $0,019 \pm 0,002 \mu\text{g/g}$ (Tableau 4.9).

Tableau 4.9. Concentrations de l'U et du Th dans les aliquotes de magnétite de la faille transformante de Saint Paul.

Nom aliquote	Echantillon	Masse (g)	Volume de spike (μL)	Facteur de dilution	U analysé ($\mu\text{g/g}$)	Th analysé ($\mu\text{g/g}$)
Col-1	DR25-03	0,0250	10	1568	$0,159 \pm 0,004$	$0,012 \pm 0,002$
Col-2	DR25-03	0,0241	10	1668	$0,098 \pm 0,004$	$0,019 \pm 0,002$

4.2.2.4. Résultats des âges

Nous obtenons deux âges de la formation de la magnétite de $5,1 \pm 0,3 \text{ Ma}$ et de $7,9 \pm 0,4 \text{ Ma}$ (Tableau 4.10).

Tableau 4.10. Résultats des âge des grains de magnétite d'un échantillon de la faille transformante de saint Paul.

Nom aliquote	Echantillon	Nombre de grains / aliquote	Masse (mg)	^4He (pmol)	^{238}U (ng)	^{232}Th (ng)	eU (ng/g)	Th/U	Age (Ma)
Col-1	DR25-03	30	2,870	0,129	0,456	0,034	162	0,1	$5,1 \pm 0,3$
Col-2	DR25-03	28	2,831	0,123	0,278	0,053	103	0,2	$7,9 \pm 0,4$

4.2.3. Interprétation des âges

La vitesse de déplacement verticale au niveau de l'archipel de Saint Pierre/Saint Paul est de $1,5 \text{ mm/an}$ (Campos et al., 2010). L'échantillon de péridotite serpentinisée qui contenait les grains de magnétite datés se trouvait en haut du plan de faille à l'Est de cet archipel (Fig. 4.19A) et la vitesse de déplacement verticale est donc moins élevée. D'après la bathymétrie

(Fig. 4.19.B) le plan de décrochement verticale à l'ETZ est haut d'environ 5 km et nous pouvons donc considérer que cet échantillon a parcouru au moins 5 km en vertical depuis le début de l'activité de la faille transformante. Un âge de serpentinisation de l'échantillon compris entre 5 et 8 Ma, est concordant avec une vitesse de déplacement verticale le long de la faille inférieure à 1,5 mm/an. De nouvelle datation ainsi qu'une précision sur la vitesse de déplacement verticale pourrait permettre de connaître exactement à quelle profondeur se trouve le front de serpentinisation.

4.3. Conclusion du chapitre

La datation (U-Th)/He appliquée à la magnétite peut être très décisives pour interpréter la temporalité du processus de serpentinisation comme a démontré la datation de grains de magnétite de la Nouvelle Calédonie. En effet, ces âges ($0,37 \pm 0,02$ à $1,91 \pm 0,10$ Ma) sont les seuls témoins pour justifier que la serpentinisation étudiée c'est produit par des fluides météoriques et non océaniques ou de subduction. La serpentinisation de basse température une fois l'ophiolite exhumée avait déjà été observée par Quesnel et al. (2013) et de Ulrich et al. (2020). Des sources hyperalcalines émettent actuellement de l'H₂ et du CH₄ (Monnin et al., 2014 et 2021) et l'on peut faire l'hypothèse que des sources identiques existaient déjà il y a 2 Ma en Nouvelle Calédonie.

L'utilisation de la magnétite pour dater le processus de serpentinisation a aussi permis de dater l'âge d'un front de serpentinisation au niveau de la faille transformante de Saint Paul de la ride médio Atlantique. Seulement, nous n'avons que deux âges ce qui ne permet pas de discuter de ces résultats. En effet, l'He est très faiblement concentré dans la magnétite et il faut une masse d'aliquote > 2 mg pour s'assurer que l'analyse sera au-dessus du blanc du spectromètre de masse quadrupolaire et donc il est nécessaire d'avoir beaucoup de grains.

Enfin, la méthode de la quantification de l'U et du Th dans la chromite doit encore être améliorer afin de pouvoir obtenir des âges (U-Th)/He justes. Les âges d'exhumation de l'ophiolite de la Nouvelle Calédonie obtenus sont très dispersés pour un même échantillon et inutilisables à ce stade du travail. La méthode d'analyse par LA-ICP-MS, dont le développement est présenté dans le Chapitre 2, est cependant encourageante pour analyser ces éléments sans passer par la dissolution des cristaux. De plus, cette méthode est plus rapide et moins lourde à mettre en œuvre. Le développement d'un étalon externe d'U et de Th de chromite serait utile afin d'éviter les effets de matrice et d'obtenir des concentrations plus justes d'U et de Th par le LA-ICP-MS. De plus, une calibration du laser est importante afin d'établir

les meilleurs paramètres d'ablation (fluence et taille de spot) pour quantifier des très basses concentration d'U et de Th ($< 0,05 \mu\text{g/g}$).

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse est de dater et d'interpréter correctement les âges des processus de serpentinitisation et d'exhumation du manteau terrestre par la méthode (U-Th)/He sur la magnétite et le spinelle. Il impliquait donc d'importants développements méthodologiques. Ce manuscrit a été structuré en quatre chapitres, visant chacun à remplir une partie de cet objectif: 1) la présentation des protocoles de la méthode de datation, 2) les développements pour l'analyse de l'U et du Th, 3) la détermination de la température de fermeture de l'He dans la magnétite via des expériences de diffusion et des calculs quantiques et enfin, 4) les applications de la méthode sur magnétite et sur spinelle afin de valider nos développements mais également de mettre au jour les points de difficultés qui persistent quant à l'utilisation de la datation (U-Th)/He sur ces deux oxydes.

A la différence de l'apatite, le zircon ou le rutile, qui sont datés en routine par cette méthode thermochronologique, la magnétite et le spinelle présentent la caractéristique d'être très faiblement concentrés en U, Th et Sm ($<0,5 \mu\text{g/g}$). Ces faibles concentrations en éléments pères et donc en He sont à l'origine de plusieurs difficultés. La première est qu'une

contamination en He par un minéral voisin riche en U et Th, comme le sphène, et susceptible de biaiser significativement les âges obtenus (Schwartz et al., 2020). La caractérisation des phases minérales dans la roche et celle de la magnétite et du spinelle ainsi que le choix des grains d'oxyde à dater sont donc des étapes cruciales afin de diminuer les erreurs liées à l'implantation d'He dans ces oxydes. La deuxième problématique liée à ces faibles concentrations est que le protocole d'analyse de l'U, du Th et du Sm doit être scrupuleusement réalisé. S'il faut mesurer ces éléments à quelques dizaines de $\mu\text{g/g}$ prêts sur un zircon ou sur une apatite pour obtenir des âges représentatifs, pour la magnétite et le spinelle, une précision au ng/g est nécessaire. Il en résulte que les protocoles d'analyse des éléments pères sont fastidieux et nécessitent un laboratoire de chimie adapté (salle blanche, habilité et autorisation du laboratoire à réaliser un spike d'U et de Th, manipulation d'acide dangereux (HClO_4) voir très dangereux (HF)). Ces conditions limitent la généralisation de la datation (U-Th)/He sur magnétite (et spinelle) qui n'est d'ailleurs actuellement maîtrisée que par deux laboratoires dans le monde.

L'analyse des concentrations d'U et de Th provenant d'une dizaine d'aliquotes d'échantillon de magnétite et de spinelle naturels et synthétiques (IF-G, RB, Al-Spl, NMA, NMB, NSA) ont permis de comprendre comment ces concentrations influent sur la précision de l'âge. Ces résultats montrent qu'une concentration obtenue par dilution isotopique en U et en Th $< 0,1 \mu\text{g/g}$ implique une erreur analytique de 20 % qui se traduit en une erreur sur l'âge obtenu de 22 % (2 % d'erreur pour la concentration en He seulement). L'erreur pour une concentration en U et Th $> 0,4 \mu\text{g/g}$ dans une magnétite implique une erreur analytique de 9 % soit 11 % sur l'âge thermochronométrique. Pour le spinelle, nous avons estimé une erreur minimum sur l'âge de 10 % pour une concentration d'U et de Th supérieur à $5 \mu\text{g/g}$. Pour rappel, la gamme de ces concentrations dans un spinelle est $> 0,5 \mu\text{g/g}$, et l'erreur sur l'âge sera alors supérieure à 10 %.

Ces échantillons, qui ont été caractérisés dans le Chapitre 2, étant homogènes en U et en Th (mise à part IF-G), ils sont également utilisés comme matériel de référence lors de la chimie par voie humide. Ces échantillons seront ainsi, à chaque fois, dissous et préparés de la même façon et en même temps que les grains d'oxyde à dater afin de vérifier que toutes les manipulations ont bien été effectuées. Cependant, aucune analyse d'U et de Th n'a pu être analysée dans un échantillon de spinelle chromifère. Nous avons vu, dans le Chapitre 4, qu'un étalon de concentration connue aurait été utile pour déterminer l'origine de la dispersion des âges que nous avons obtenu sur une même population de grain de chromite.

De plus, nous avons également montré que la quantification in-situ par LA-ICP-MS de l'U et du Th dans une magnétite, avec un étalon externe de même matrice, permet d'améliorer la justesse de la concentration de ces éléments. En effet, avec une calibration de l'intensité des signaux par un étalon certifié de matrice silicatée, les concentrations s'éloignent de 30 % de la valeur de référence, alors qu'en calibrant ces valeurs par une de nos synthèses de magnétite (NMA : U : 45,6 $\mu\text{g/g}$ et Th 38,8 $\mu\text{g/g}$) ces résultats diffèrent seulement de 2% cette valeur (i.e., celle de l'analyse par chimie en solution). Certains de ces échantillons (RB, NMA) peuvent d'ores et déjà être utilisés comme étalon externe pour la LA-ICP-MS afin d'augmenter la justesse des analyses de l'U et du Th dans la magnétite. De plus, toutes les synthèses de nanomagnétite et de nanospinelle réalisées à l'avenir, en suivant nos protocoles, pourront être des étalons externes LA-ICP-MS puisque nous avons montré que ces produits de synthèse sont homogènes en U et en Th et que nous pouvons, de plus, en contrôler la concentration.

Une optimisation des conditions du laser a été effectuée afin d'abaisser la limite de quantification de l'U et du Th. Une fluence de 20 J/cm^2 avec un diamètre laser de 160 μm ont été retenus comme étant les paramètres les mieux adaptés à la mesure de concentration $> 0,01$ $\mu\text{g/g}$ dans la magnétite. La préparation de standards et la capacité d'analyser ces faibles concentrations ouvrent la voie à la quantification de l'U et du Th dans ces oxydes par méthode in-situ. En plus d'une analyse rapide de l'U et du Th dans ces oxydes, l'homogénéité de l'U et du Th dans les cristaux peut être contrôlée. Si le minéral est homogène en U et en Th, sa datation par analyse in-situ devient alors possible et devient largement plus accessible. Une datation (U-Th)/He de la magnétite en analysant ses éléments pères par LA-ICP-MS aura une erreur de 20 % pour une concentration d'U et de Th supérieure à 0,4 $\mu\text{g/g}$.

La deuxième problématique limitant l'utilisation de cette méthode de datation thermochronologique est le manque de contraintes sur les températures de fermeture de l'He dans ces deux oxydes. Pour contraindre la température de fermeture dans la magnétite, nous avons effectué des expériences de diffusion de l'He sur cinq grains de magnétite enrichis artificiellement en He sous pression et température (380 bar / 573 K et 480 bar / 773 K). En parallèle de cette étude, des calculs quantiques ont été réalisés (Bassal et al., 2022) auxquels nous avons comparé les résultats de nos expériences en laboratoire. Ces modèles sont en accord avec la seule expérience de diffusion qui a été réalisée (Blackburn et al., 2007). Sur la base des calculs de Bassal et al. (2022), nous concluons que dans nos expériences que 1) l'He ne s'est pas introduit de manière homogène dans les grains de magnétite lors du dopage d'He à 573 K et 2) l'He s'est réparti de manière homogène dans les grains de magnétite sous pression d'He à

773 K. Toutefois, la concentration en He obtenue est beaucoup plus élevée ($\times 250000$) que pour les cas naturels, si bien que la diffusivité de l'He obtenue par dégazage par paliers n'est pas comparable aux diffusivités dans les cristaux naturels de magnétite où les défauts cristallins agissent comme des pièges d'He et ralentissent la diffusion. Dans nos magnétites dopées en laboratoires, ces défauts sont peuplés d'He et l'He diffuse comme dans un cristal parfait, c'est-à-dire plus vite.

Bassal et al. (2022) montrent que la température de fermeture de l'He dans la magnétite varie avec la densité et le type de défauts cristallins. Plus une magnétite est ancienne plus elle contient de défauts radiogéniques et mieux l'He est retenu dans la structure pour des températures élevées. La température de fermeture de l'He de la magnétite, d'après Bassal et al. (2022), est, en moyenne entre 220 °C et 250 °C mais peut aller de 200 °C à 280 °C.

Enfin, la méthode de datation (U-Th)/He a été appliquée sur des grains de magnétite et de spinelle provenant de l'ophiolite de la Nouvelle Calédonie et sur des grains de magnétite du mur de la faille transformante de Saint-Paul en Atlantique. Cette partie du travail a permis de montrer que cet outil de datation est applicable en domaine ophiolitique et en domaine océanique. Cependant, les applications de la datation MgHe et SpHe de ces études soulignent également les limites actuelles. Premièrement, une datation sur mono grain de magnétite ou de spinelle ne peut pas toujours être envisagée car la quantité d'He radiogénique est souvent insuffisante pour la quantification. Cela implique de dater des groupes de grains pour obtenir une masse d'He quantifiable. Seulement, cela signifie qu'il faut avoir une quantité conséquente de grains de magnétite ou de spinelle sans inclusion. En effet, ce détail nous a contraint à ne pouvoir obtenir que six âges de magnétite de la Nouvelle Calédonie et seulement deux âges de magnétite pour la faille transformante de Saint-Paul.

Une autre limitation mise en lumière lors de l'application de la méthode (U-Th)/He est que le protocole de dissolution du spinelle chromifère que nous avons utilisé n'est pas adapté pour analyser l'U et le Th. En effet, nous avons obtenus des âges de l'exhumation de l'ophiolite de la Nouvelle Calédonie dispersés et probablement erronés. La mesure de l'He n'est pas remise en cause car l'He est parfaitement analysé en routine à partir de 0,1 picomol. Nous en avons déduit que les nombreuses étapes d'évaporation de l'acide et de digestion ont introduit des biais sur la détermination des concentrations en U et Th en solution. Il existe d'autres protocoles de dissolution de la chromite et ces protocoles devront être testés sur des chromites dont les concentrations en U et Th sont connues afin de valider un ou plusieurs protocoles.

Pour conclure cette thèse, nous savons désormais que la dispersion de l'âge est majoritairement due à l'erreur que l'on obtient sur la mesure de l'U et du Th qui sont très faiblement concentrés dans les grains de magnétite et de spinelle ($< 0,5 \mu\text{g/g}$). Cependant, le développement d'étalons permet d'appréhender les erreurs d'analyses. Nous savons également, que la température de fermeture de l'He dans la magnétite varie de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ à $280 \text{ }^\circ\text{C}$ et qu'elle peut être calculée en connaissant la densité et les types de défauts dans la maille cristalline.

La datation thermochronométrique sur magnétite par la méthode (U-Th)/He est donc possible et, la quantification de l'U et du Th peut même être réalisée en in-situ par LA-ICP-MS grâce au développement d'un étalon externe (NMA) proposé dans cette thèse ce qui ouvre cette méthode de datation au monde de la géologie et plus uniquement au monde de la géochimie.

La datation (U-Th)/He sur le spinelle ainsi que l'interprétation des âges sont encore inenvisageable à ce stade car la température de fermeture de l'He dans le spinelle est toujours inconnue et du fait que ce minéral est difficile à dissoudre surtout lorsqu'il est riche en Cr. Cependant, le protocole expérimental de la diffusion de l'He dans un minérale que nous avons réalisé a été validé par la comparaison de nos résultats de diffusion de l'He dans une apatite de Durango avec ceux de la littérature. Il suffirait de dégazer un spinelle naturel et riche en He (si cela existe) en suivant ce protocole pour calculer cette température de rétention de l'He. Ou bien de dégazé un grain dopé en He sous autoclave de manière homogène et sans que l'He ne remplisse tous les défauts cristallins.

Le développement de l'analyse de l'U et du Th dans le spinelle par la chimie en solution et par le LA-ICP-MS n'est pas encore aboutie. L'U et le Th d'échantillons de spinelle synthétique (Al et Cr) seront prochainement caractérisés en chimie en solution afin de pouvoir les utiliser comme référence et comme étalon externe pour les mesures par LA-ICP-MS. Cependant, nous avons vu dans le Chapitre 4, qu'avec des teneurs en U, Th et He aussi faibles dans ces chromites, la justesse de la mesure des concentrations de l'U et du Th est fondamentale pour obtenir un âge précis car un écart de $0,02 \mu\text{g/g}$ des éléments pères signifie, dans le cas de la Nouvelle Calédonie, une imprécision de 20 Ma. Nous sommes donc extrêmement proches de la limite imposée par le LA-ICP-MS. Néanmoins, mes travaux de thèses ouvrent la perspective que d'ici quelques années, la datation (U-Th)/He sur le spinelle sera applicable permettant peut-être de répondre à plusieurs questions géodynamiques tel que l'âge précis voire la vitesse de l'obduction de l'ophiolite de la Nouvelle Calédonie.

Références bibliographiques

A

- Abu El-Rus, M. A., Chazot, G., Vannucci, R., Gahlan, H. A., Boghdady, G. Y. and Paquette, J.-L. (2016). Softening of sub-continental lithosphere prior rifting: Evidence from clinopyroxene chemistry in peridotite xenoliths from Natash volcanic province, SE Egypt. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 327, p. 84–98, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.07.004>.
- Agatemor, C. and Beauchemin, D. (2011). Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Analytica Chimica Acta*, v.706, p.66–83, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.027>.
- Aitchison, J. C., Ireland, T. R., Clarke, G. L., Cluzel, D., Davis, A. M., and Meffre, S. (1998). Regional implications of U/Pb SHRIMP age constraints on the tectonic evolution of New Caledonia. *Tectonophysics*, v. 299, p. 333-343, [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(98\)00211-X](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(98)00211-X).
- Alard, O., Griffin, W. L., Pearson, N. J., Lorand, J.-P. and O'Reilly, S. Y. (2002). New insights into the Re–Os systematics of sub-continental lithospheric mantle from in situ analysis of sulphides. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 203, p.651–663, doi: 10.1016/S0012-821X(02)00799-9.
- Allen, D. E., and Seyfried Jr, W.E. (2004). Serpentinization and heat generation: constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, p. 1347-1354, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.09.003>.
- Alt, J. and Shanks III, W. (2006). Stable isotope compositions of serpentinite seamounts in the Mariana forearc: Serpentinization processes, fluid sources and sulfur metasomatism. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 242, p. 272–285, doi:10.1016/j.epsl.2005.11.063.
- Alt, J. C., Shanks, W. C., Bach, W., Paulick, H., Garrido, C. J. and Beaudoin, G. (2007). Hydrothermal alteration and microbial sulfate reduction in peridotite and gabbro exposed

by detachment faulting at the Mid-Atlantic Ridge, 15°20'N (ODP Leg 209): A sulfur and oxygen isotope study: hydrothermal alteration processes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 8, doi:10.1029/2007GC001617.

Andreani, M., Muñoz, M., Marcaillou, C. and Delacour, A. (2013). μ XANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization. *Lithos*, v. 178, p. 70–83, <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2013.04.008>.

Andreani, M., Escartin, J., Delacour, A., Ildefonse, B., Godard, M., Dymont, J., Fallick, A. E. and Fouquet, Y. (2014). Tectonic structure, lithology, and hydrothermal signature of the Rainbow massif (Mid-Atlantic Ridge 36°14'N). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 15, p. 3543–3571, doi:10.1002/2014GC005269.

Angiboust, S., Langdon, R., Agard, P., Waters, D. and Chopin, C. (2012). Eclogitization of the Monviso ophiolite (W. Alps) and implications on subduction dynamics: monviso eclogites and subduction dynamics. *Journal of Metamorphic Geology*, v. 30, p. 37–61, <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2011.00951.x>.

B

Bach, W., Paulick, H., Garrido, C. J., Ildefonse, B., Meurer, W. P. and Humphris, S. E. (2006). Unraveling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry and petrophysics of serpentinites from MAR 158N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophysical Research Letters*, v. 33, L13306, doi: 10.1029/2006GLO25681.

Bach, W., Rosner, M., Jöns, N., Rausch, S., Robinson, L., F., Paulick, H., and Erzinger, J. (2011). Carbonate veins trace seawater circulation during exhumation and uplift of mantle rock: Results from ODP Leg 209. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 311, p. 242–252, doi:10.1016/j.epsl.2011.09.021.

Bache, F., Mortimer, N., Sutherland, R., Collot, J., Rouillard, P., Stagpoole, V., and Nicol, A. (2014). Seismic stratigraphic record of transition from Mesozoic subduction to continental breakup in the Zealandia sector of eastern Gondwana. *Gondwana Research*, v. 26, p. 1060–1078, <https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.08.012>.

Baitley, J. T. and Russel, R. Jr. (1967). Presented at the 69th Annual Meeting of the American Ceramic Society, New York, NY.

- Balaram, V., Anjaiah, K. V., and Kumar, A. (1999). Microwave digestion for the determination of platinum group elements, silver and gold in chromite ores by ICP-MS. *Asian Journal of Chemistry*, v. 11, p. 949-956.
- Balout, H., Roques, J., Gautheron, C., Tassan-Got, L. and Mbongo-Djimbi, D. (2017). Helium diffusion in pure hematite (α -Fe₂O₃) for thermochronometric applications: A theoretical multi-scale study. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1099, p. 21–28, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.11.001>.
- Bassal, F., Roques J., Corre, M., Brunet, F., Ketcham, R., Schwartz, S., Tassan-Got, L., and Gautheron, C. (2002). Role of defects and radiation damage on He diffusion in magnetite: implication for (U-Th)/He thermochronology, *Minerals*, <https://doi.org/10.3390/min12050590>.
- Bassal, F., Heller, B., Roques, J., Balout, H., Tassan-Got, L., Allard, T., and Gautheron, C. (2022b). Revealing the radiation damage and Al-content impacts on He diffusion in goethite. *Chemical Geology*, v.611, 121118, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121118>.
- Barnes, S. J., and Roeder, P. L. (2001). The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks. *Journal of petrology*, v. 42, p. 2279-2302, <https://doi.org/10.1093/petrology/42.12.2279>.
- Becquerel, A.H. (1896). On the rays emitted by phosphorescence, *Comptes Rendus de Seances de l'académie de Sciences*, 122 :420-421.
- Bickert, M., Lavier, L. and Cannat, M. (2020). How do detachment faults form at ultraslow mid-ocean ridges in a thick axial lithosphere? *Earth and Planet. Sci. Lett.*, v. 533, 116048, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.116048>.
- Blackburn, T. J., Stockli, D. F., and Walker, J. D. (2007). Magnetite (U–Th)/He dating and its application to the geochronology of intermediate to mafic volcanic rocks, *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 259, p. 360–371, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.04.044>.
- Blackman, D. K., Karson, J. A., Kelley, D. S., Cann, J. R., Früh-Green, G. L., Gee, J. S., Hurst, S. D., John, B. E., Morgan, J., Nooner, S. L., Ross, K. R., Schroeder, T. J., Williams, E. A. (2002). Geology of the Atlantis Massif (Mid-Atlantic Ridge, 30° N): Implications for the evolution of an ultramafic oceanic core complex. *Marine Geophysical Researches* v. 23, p. 443–469, <https://doi.org/10.1023/B:MARI.0000018232.14085.75>.

- Boillot, G. et al. (1987). Tectonic denudation of the upper mantle along passive margins: a model based on drilling results (ODP leg 103, western Galicia margin, Spain). *Tectonophysics*, v. 132, p. 335–342, [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(87\)90352-0](https://doi.org/10.1016/0040-1951(87)90352-0).
- Bolhar, R., Hofmann, A., Siahi, M., Feng, Y. and Delvigne, C. (2015). A trace element and Pb isotopic investigation into the provenance and deposition of stromatolitic carbonates, ironstones and associated shales of the ~3.0 Ga Pongola Supergroup, Kaapvaal Craton. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 158, p. 57–78, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.026>.
- Bolhar, R., Kamber, B. S., Moorbath, S., Fedo, C. M. and Whitehouse, M. J. (2004). Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures, *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 222, p. 43–60, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.0162004>.
- Bonatti, E. and Michael, P. J. (1989). Mantle peridotites from continental rifts to ocean basins to subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 91, p. 297–311, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90005-8](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90005-8).
- Bonatti, E., Ligi, M., Gasperini, L., Peyve, A., Raznitsin, Y. and Chen, Y. J. (1994). Transform migration and vertical tectonics at the Romanche fracture zone, equatorial Atlantic. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 99, p. 21779–21802, <https://doi.org/10.1029/94JB01178>.
- Boschi, C., Dini, A., Früh-Green, G. L. and Kelley, D. S. (2008). Isotopic and element exchange during serpentinization and metasomatism at the Atlantis Massif (MAR 30°N): Insights from B and Sr isotope data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, p. 1801–1823, doi:10.1016/j.gca.2008.01.013.
- Boudier, F. and Nicolas, A. (1995). Nature of the Moho Transition Zone in the Oman Ophiolite. *Journal of Petrology*, v. 36, p. 777–796, <https://doi.org/10.1093/petrology/36.3.777>.
- Boutroy, E., Dare, S. A. S., Beaudoin, G., Barnes, S.-J. and Lightfoot, P. C. (2014). Magnetite composition in Ni-Cu-PGE deposits worldwide: application to mineral exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 145, p. 64–81, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.05.010>.
- Boyd, F. R. and McCallister, R. H. (1976). Densities of fertile and sterile garnet peridotites. *Geophysical Research Letters*, v.3, p.509–512, <https://doi.org/10.1029/GL003i009p00509>.

- Bragg, W. H. (1915). The Structure of Magnetite and the Spinels. *Nature*, v. 95, p. 561, <https://doi.org/10.1038/095561a0>.
- Brunet, F., and Chopin, C. (1995). Bearthite, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_2\text{OH}$: stability, thermodynamic properties and phase relations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.121, p.258-266, <https://doi.org/10.1007/BF02688241>.
- Bruni, J., Canepa, M., Chiodini, G., Cioni, R., Cipolli, F., Longinelli, A., Marini, L., Ottonello, G., and Vetusch Zuccolini, M. (2002). Irreversible water–rock mass transfer accompanying the generation of the neutral, Mg-HCO_3 and high-pH, Ca-OH spring waters of the Genova province, Italy. *Applied Geochemistry*, v. 17, p. 455–474, [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00113-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00113-5).
- Butt, C. R., and Cluzel, D. (2013). Nickel laterite ore deposits: weathered serpentinites. *Elements*, v.9, p.123-128, <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.123>.

C

- Campbell, H. J., Grant-Mackie, J. A., and Paris, J. P. (1985). Geology of the Moindou-Téremba area, New Caledonia. Stratigraphy and structure of Téremba Group (Permian-Lower Triassic) and Baie de St.-Vincent Group (Upper Triassic-Lower Triassic).
- Campos, T. F., Bezerra, F. H., Srivastava, N. K., Vieira, M. M., and Vita-Finzi, C. (2010). Holocene tectonic uplift of the St Peter and St Paul Rocks (Equatorial Atlantic) consistent with emplacement by extrusion. *Marine Geology*, v. 271, p. 177-186, <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2010.02.013>.
- Canil, D., Grondahl, C., Lacourse, T. and Pisiak, L. K. (2016). Trace elements in magnetite from porphyry Cu-Mo-Au deposits in British Columbia, Canada. *Ore Geology Reviews* 72, 1116–1128, <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.10.007>.
- Cannat, M. (1993). Emplacement of mantle rocks in the seafloor at mid-ocean ridges, *J. Geophys. Res.*, v.98, p.4163–4172, doi:10.1029/92JB02221.
- Cannat, M., Mével, C., Maia, M., Deplus, C., Durand, C., Gente, P., Agrinier, P., Belarouchi, A., Dubuisson, G., Humler, E., and Reynolds, J. (1995). Thin crust, ultramafic exposures, and rugged faulting patterns at the Mid-Atlantic Ridge (22° – 24°N). *Geology*, v. 23, p. 49-52, <https://doi.org/10.1130/00917613>.

- Cannat, M., Sauter, M., Mendel, V., Ruellan, E., Okino, K., Escartin, J., Combiér, V., Baala, M. (2006). Modes of seafloor generation at a melt-poor ultraslow-spreading ridge. *Geology*, v. 34, p. 605-608, <https://doi.org/10.1130/G22486.1>.
- Cannat, M., Sauter, D., Escartín, J., Lavier, L. and Picazo, S. (2009). Oceanic corrugated surfaces and the strength of the axial lithosphere at slow spreading ridges. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 288, p. 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.09.020>.
- Cannat, M., Sauter, D., Lavier, L., Bickert, M., Momoh, E. and Leroy, S. (2019). On spreading modes and magma supply at slow and ultraslow mid-ocean ridges. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 519, p. 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.05.012>.
- Chavagnac, V., Monnin, C., Ceuleneer, G., Boulart, C., and Hoareau, G. (2013). Characterization of hyperalkaline fluids produced by low-temperature serpentinization of mantle peridotites in the Oman and Ligurian ophiolites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 14, p. 2496-2522, <https://doi.org/10.1002/ggge.20146>.
- Chenin, P., Manatschal, G., Picazo, S., Müntener, O., Karner, G., Johnson, C. and 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*, v. 13, p. 559–576, <https://doi.org/10.1130/GES01363.1>.
- Choi, S. H. and Mukasa, S. B. (2012). Lu–Hf and Sm–Nd isotope systematics of Korean spinel peridotites: A case for metasomatically induced Nd–Hf decoupling. *Lithos*, v.154, p. 263–276, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.07.017>.
- Cipolli, F., Gambardella, B., Marini, L., Ottonello, G. and Vetuschi Zuccolini, M. (2004). Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO₂ sequestration in serpentinite aquifers. *Applied Geochemistry*, v. 19, p. 787–802, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.007>.
- Cluzel, D., Aitchison, J., Clarke, G., Meffre, S., and Picard, C. (1994). Point de vue sur l'évolution tectonique et géodynamique de la Nouvelle-Calédonie (Pacifique, France). *Comptes rendus-academie des sciences paris, Serie 2, Sciences de la Terre et des Planètes fascicule A*, v. 319, p. 683-683.
- Cluzel, D., Aitchison, J.C., and Picard, C. (2001). Tectonic accretion and underplating of mafic terranes in the Late Eocene intraoceanic fore-arc of New Caledonia (Southwest

- Pacific): geodynamic implications. *Tectonophysics*, v. 340, p. 23–59, [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(01\)00148-2](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00148-2).
- Cluzel, D., and Meffre, S. (2002). The Boghen terrane (New Caledonia, SW Pacific): a Jurassic accretionary complex. Preliminary U-Pb radiochronological data on detrital zircon. *Comptes Rendus Geoscience*, v. 334, p. 867-874, doi:10.1016/S1631-0713(02)01823-0.
- Cluzel, D., Bosch, D., Paquette, J.L., Lemennicier, Y., Montjoie, P., and Menot, R.P. (2005). Late Oligocene post-obduction granitoids of New Caledonia: A case for reactivated subduction and slab break-off. *The Island Arc*, v.14, p. 254–271, <https://doi.org/10.1111/j.1440-1738.2005.00470.x>.
- Cluzel, D., Meffre, S., Maurizot, P. and Crawford, A. J. (2006). Earliest Eocene (53 Ma) convergence in the Southwest Pacific: evidence from pre-obduction dikes in the ophiolite of New Caledonia: Earliest Eocene (53 Ma) convergence in the Southwest Pacific. *Terra Nova*, v.18, p.395–402, <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2006.00704.x>.
- Cluzel, D., Adams, C. J., Meffre, S., Campbell, H., and Maurizot, P. (2010). Discovery of Early Cretaceous rocks in New Caledonia: New geochemical and U-Pb zircon age constraints on the transition from subduction to marginal breakup in the Southwest Pacific. *The Journal of Geology*, v. 118, p. 381-397.
- Cluzel, D., Maurizot, P., Collot, J., and Sevin, B. (2012). An outline of the Geology of New Caledonia; from Permian–Mesozoic Southeast Gondwanaland active margin to Cenozoic obduction and supergene evolution. *Episodes Journal of International Geoscience*, v. 35, p. 72-86, <https://doi.org/10.18814/epiiugs/2012/v35i1/007>.
- Cluzel, D., Ulrich, M., Jourdan, F., Meffre, S., Paquette, J. L., Audet, M. A., ... and Maurizot, P. (2016). Early Eocene clinostatite boninite and boninite-series dikes of the ophiolite of New Caledonia; a witness of slab-derived enrichment of the mantle wedge in a nascent volcanic arc. *Lithos*, v. 260, p. 429-442, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.04.031>.
- Cluzel, D., Aitchison, J. C., Zhou, R., Ireland, T., Heizler, M., Patias, D., ... and Teyssier, C. (2022). Direct dating of podiform Chromitite: U-Pb (Zircon, Rutile) and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (Pargasite) evidence from Tiébaghi Cr deposit (New Caledonia). *Ore Geology Reviews*, v.145, p.104873, <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104873>.
- Colás, V., González-Jiménez, J. M., Griffin, W. L., Fanlo, I., Gervilla, F., O'Reilly, S., Pearson, N. J., Kerestedjian, T., and Proenza, J. A. (2014). Fingerprints of metamorphism

- in chromite: New insights from minor and trace elements. *Chemical Geology*, v. 389, p.137-152, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.001>.
- Collot, J., Patriat, M., Sutherland, R., Williams, S., Cluzel, D., Seton, M., ... & Maurizot, P. (2020). Geodynamics of the SW Pacific: a brief review and relations with New Caledonian geology. *Geological Society, London, Memoirs*, v. 51, p. 13-26, <https://doi.org/10.1144/M51-2018-70>.
- Cooperdock, E. H. G. and Stockli, D. F. (2016). Unraveling alteration histories in serpentinites and associated ultramafic rocks with magnetite (U-Th)/He geochronology. *Geology*, v. 44, p. 967–970, <https://doi.org/10.1130/G38587.1>.
- Cooperdock, E. H. G. and Stockli, D. F. (2018). Dating exhumed peridotite with spinel (U–Th)/He chronometry. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 489, p. 219–227, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.02.041>.
- Cooperdock, E. H. G., Ketcham, R. A., and Stockli, D. F. (2019). Resolving the effects of 2-D versus 3-D grain measurements on apatite (U–Th)/He age data and reproducibility. *Geochronology*, v. 1, p. 17–41, <https://doi.org/10.5194/gchron-1-17-2019>.
- Cooperdock, E. H. G. and Ault, A. K. (2020). Iron Oxide (U–Th)/He Thermochronology: New Perspectives on Faults, Fluids, and Heat. *Elements*, v.16, p.319–324, <https://doi.org/10.2138/gselements.16.5.319>.
- Cooperdock, E. H. G., Stockli, D. F., Kelemen, P. B., and Obeso, J. C. (2020). Timing of Magnetite Growth Associated With Peridotite-Hosted Carbonate Veins in the SE Samail Ophiolite, Wadi Fins, Oman. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, v.125, <https://doi.org/10.1029/2019JB018632>.
- Cornell, M., Schwertmann, U. (2003). The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. *Corrosion Reviews*, v. 15, p. 533-559. <https://doi.org/10.1515/CORRREV.1997.15.3-4.533>.
- Costa, M. M., Jensen, N. K., Bouvier, L. C., Connelly, J. N., Mikouchi, T., Horstwood, M. S. A., Suuronen, J. P., Moynier, F., Deng, Z., Agranier, A., Martin, L. A. J., Johnson, T. E., Nemchin, A. A., and Bizzarro, M. (2020). The internal structure and geodynamics of Mars inferred from a 4.2-Gyr zircon record. *PNAS*, v. 117, p. 30973-30979, <https://doi.org/10.1073/pnas.2016326117>.

Curie, M. (1898). Rays emitted by compounds of uranium and thorium. *Comptes rendus de Séance de l'académie de Sciences* 126: 1101-1103.

D

Danišik, M., McInnes, B. I. A., Kirkland, C. L., McDonald, B. J., Evans, N. J. and Becker, T. (2017). Seeing is believing: Visualization of He distribution in zircon and implications for thermal history reconstruction on single crystals. *Science Advances*, v.3, e1601121, doi: 10.1126/sciadv.1601121.

Danyushevsky, L., Robinson, P., Gilbert, S., Norman, M., Large, R., McGoldrick, P., and Shelley, M. (2011). Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, v.11, p.51-60, <https://doi.org/10.1144/1467-7873/09-244>.

Dare, S. A. S., Pearce, J. A., McDonald, I. and Styles, M. T. (2009). Tectonic discrimination of peridotites using fO₂-Cr# and Ga-Ti-Fe^{III} systematics in chrome-spinel. *Chemical Geology*, v. 261, p.199–216, doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.08.002.

Dare, S.A.S., Barnes, S-J., Beaudoin, G., Méric, J., Boutroy, E., Potvin-Doucet, C. (2014). Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators. *Mineral Deposita*, v.49, p.785-796, <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0529-0>.

Davy, R. G., Minshull, T. A., Bayrakci, G., Bull, J. M., Klaeschen, D., Papenberg, C., Reston, T. J., Sawyer, D. S. and Zelt, C. A. (2016). Continental hyperextension, mantle exhumation, and thin oceanic crust at the continent-ocean transition, West Iberia: New insights from wide-angle seismic: continent-ocean transition at the deep galicia margin. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v.121, p.3177–3199, <https://doi-org./10.1002/2016JB012825>.

DeMets, C., Gordon, R. G. and Argus, D. F. (2010). Geologically current plate motions. *Geophysical Journal International*, v.181, p.1–80, <https://doi-org./10.1111/j.1365-246X.2009.04491.x>.

Deville, E., and Prinzhofer, A. (2016). The origin of N₂-H₂-CH₄-rich natural gas seepages in ophiolitic context: A major and noble gases study of fluid seepages in New Caledonia. *Chemical Geology*, v. 440, p. 139–147, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.011>.

- Dick, H. J. B. and Bullen, T. (1984). Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 86, p. 54–76.
- Dilek, Y. (2003). Ophiolite concept and its evolution. *Ophiolite concept and the evolution of geological thought*. Geological Society of America.
- Direen, N. G., Borissova, I., Stagg, H. M. J., Colwell, J. B. and Symonds, P. A. (2007). Nature of the continent–ocean transition zone along the southern Australian continental margin: a comparison of the Naturaliste Plateau, SW Australia, and the central Great Australian Bight sectors. *Geological Society, London, Special Publications*, v.282, p.239–263. <https://doi.org/10.1144/SP282.12>.
- Dodson, M. H. (1973). Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.40, p.259–274, <https://doi.org/10.1007/BF00373790>.
- Douville, E., Charlou, J. L., Oelkers, E. H., Bienvenu, P., Colon, C. F. J., Donval, J. P., Fouquet, Y., Prieur, D. and Appriou, P. (2002). The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, v.12, [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00351-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00351-5).
- Douville, E., Sallé, E., Frank, N., Eisele, M., Pons-Branchu, E. and Ayrault, S. (2010). Rapid and accurate U–Th dating of ancient carbonates using inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry. *Chemical Geology*, v.272, p.1–11, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.01.007>.
- Dulski, P. (2001). Reference Materials for Geochemical Studies: New Analytical Data by ICP-MS and Critical Discussion of Reference Values. *Geostand. Geoanalytical Res.*, v.25, p.87–125, <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00790.x>.

E

- Escartin, J., Cannat, M., Pouliquen, G., Rabain, A. and Lin, J. (2001). Crustal thickness of V-shaped ridges south of the Azores: Interaction of the Mid-Atlantic Ridge (36°–39°N) and the Azores hot spot. *Geomagnetism and Paleomagnetism Marine Geology and Geophysics*, v. 106, p. 21719–21735, <https://doi-org./10.1029/2001JB000224>.

Etioppe, G., and Sherwood Lollar, B., 2013, Abiotic methane on earth: Reviews of Geophysics, v. 51, p. 276–299, <https://doi.org/10.1002/rog.20011>.

Evans, B. W. (2010). Lizardite versus antigorite serpentinite: Magnetite, hydrogen, and life(?). *Geology*, v.38, p.879-882, <https://doi.org/10.1130/G31158.1>.

Evenson, N. S., Reiners, P. W., Spencer, J. E. and Shuster, D. L. (2014). Hematite and Mn oxide (U-Th)/He dates from the Buckskin-Rawhide detachment system, western Arizona: Gaining insights into hematite (U-Th)/He systematics. *American Journal of Science*, v.314, p.1373–1435, <https://doi.org/10.2475/10.2014.01>.

F

Fabriès, J. (1979). Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 69, p. 329–336, <https://doi.org/10.1007/BF00372258>.

Farley, K. A., Wolf, R. A. and Silver, L. T. (1996). The effects of long alpha-stopping distances on (U-Th)/He ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.60, p.4223–4229, [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00193-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00193-7).

Farley, K. A., Reiners, P. W., & Neno, V. (1999). An apparatus for high-precision helium diffusion measurements from minerals. *Analytical Chemistry*, v. 71, p. 2059-2061, <https://doi.org/10.1021/ac9813078>.

Farley, K. A. (2000). Helium diffusion from apatite: General behavior as illustrated by Durango fluorapatite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v.105, p.2903–2914, <https://doi.org/10.1029/1999JB900348>.

Farley, K. A. (2002). (U-Th)/He Dating: Techniques, Calibrations, and Applications. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 47, p. 819–844, <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2002.47.18>.

Fechtig, H., and Kalbitzer, S. (1966). The diffusion of argon in potassium-bearing solids. In *Potassium argon dating*, Springer, Berlin, Heidelberg, p. 68-107, doi: 10.1007/978-3-642-87895-4_4.

Flanagan, F. J. (1984), Three USGS mafic rock reference samples, W-2, DNC-1, and BIR-1. U.S. G.P.O., doi: 10.3133/b1623.

- Fleet, M. E. (1981). The structure of magnetite. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, v. 37, p. 917–920, <https://doi.org/10.1107/S056774088100459>.
- Florineth D. and Froitzheim N. (1994). Transition from continental to oceanic basement in the Tasna Nappe: evidence for Early Cretaceous opening of the Valais Ocean. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, v.74, p. 437-448.
- Frost, B. R., Evans, K. A., Swapp, S. M., Beard, J. S. and Mothersole, F. E. (2013). The process of serpentinization in dunite from New Caledonia. *Lithos*, v.178, p.24–39, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.02.002>.
- Früh-Green, G. L., Kelley, D. S., Bernasconi, S. M., Karson, J. A., Ludwig, K. A., Butterfield, D. A., Boschi, C. and Proskurowski, G. (2003). 30,000 Years of Hydrothermal Activity at the Lost City Vent Field. *Science*, v.301, p.495–498, doi: 10.1126/science.1085582.
- Früh-Green, G. L., Connoly, J. A. D., Plas, A., Kelley, D. S., Grobéty, B. (2004). Serpentinization of Oceanic Peridotites: Implications for Geochemical Cycles and Biological Activity. American Geophysical Union, doi: 10.1029/144GM08.

G

- Ganesh, I., Srinivas, B., Johnson, R., Saha, B. P., and Mahajan, Y. R. (2004). Microwave assisted solid state reaction synthesis of MgAl₂O₄ spinel powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(2), 201-207, [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00602-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00602-2).
- Gao, S., Liu, X., Yuan, H., Hattendorf, B., Günther, D., and Chen, L., Hu, S. (2002). Determination of Forty Two Major and Trace Elements in USGS and NIST SRM Glasses by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards Newsletter* v.26, p.181-196, <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2002.tb00886.x>.
- Garbe-Schönberg, D. and Müller, S. (2014). Nano-particulate pressed powder tablets for LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 29, p.990-1000, <https://doi.org/10.1039/c4ja00007b2014>.
- Gautheron, C., Tassan-Got, L., Barbarand, J. and Pagel, M. (2009). Effect of alpha-damage annealing on apatite (U–Th)/He thermochronology. *Chemical Geology*, v.266, p.157–170, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.06.001>.

- Gautheron, C., and Zeitler, P. K. (2020). Noble Gases Deliver Cool Dates from Hot Rocks. *Elements*, p.16, v.303-309, <https://doi.org/10.2138/gselements.16.5.303>.
- Gautheron, C., Pinna-Jamme, R., Derycke, A., Ahadi, F., Sanchez, C., Haurine, F., Monvoisin, G., Barbosa, D., Delpech, G., Maltese, J., Sarda, P., and Tassan-Got, L. (2021). Technical note: Analytical protocols and performance for apatite and zircon (U–Th)/He analysis on quadrupole and magnetic sector mass spectrometer systems between 2007 and 2020. *Geochronology*, v. 3, p.351–370, <https://doi.org/10.5194/gchron-3-351-2021>.
- Gautheron, C., Hueck, M., Ternois, S., Heller, B., Schwartz, S., Sarda, P. and Tassan-Got, L. (2022). Investigating the Shallow to Mid-Depth (>100–300 °C) Continental Crust Evolution with (U-Th)/He Thermochronology: A Review. *Minerals*, v.12, p.563, <https://doi.org/10.3390/min12050563>.
- Gautier, P., Quesnel, B., Boulvais, P., and Cathelineau, M. (2016). The emplacement of the Peridotite Nappe of New Caledonia and its bearing on the tectonics of obduction. *Tectonics*, v. 35, p. 3070–3094, doi:10.1002/2016TC004318.
- Gillard, M., Tugend, J., Müntener, O., Manatschal, G., Karner, G. D., Autin, J., Sauter, D., Figueredo, P. H. and Ulrich, M. (2019). The role of serpentinization and magmatism in the formation of decoupling interfaces at magma-poor rifted margins. *Earth-Science Reviews*, v.196, <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.102882>.
- Giri, S. K., Das, N. N., and Pradhan, G. C. (2011). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.389, p.43-49, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.08.052>.
- Govindaraju, K. UPDATE (1984-1995) On Two Git - Iwg Geochemical Reference Samples: Albite From Italy, Al-I and iron formation sample from Greenland, IF-G, Geostand. *Geoanalytical Res.*, v. 19, p. 55–96, <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1995.tb00152.x>.
- Griffin, W. L., Graham, S., O'Reilly, S. Y. and Pearson, N. J. (2004). Lithosphere evolution beneath the Kaapvaal Craton: Re–Os systematics of sulfides in mantle-derived peridotites. *Chemical Geology* v. 208, p. 89–118, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.04.007>.
- Griffin, W. L., Belousova, E. A., O'Neill, C., O'Reilly, S. Y., Malkovets, V., Pearson, N. J., Spetsius, S. and Wilde, S. A. (2014). The world turns over: Hadean–Archean crust–mantle evolution. *Lithos*, v.189, p.2–15, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.08.018>.

- Guérangé, B. (1975). Etude géologique des terrains anti-oligocènes de la chaîne centrale néo-calédonienne: stratigraphie, régimes de sédimentation, évolution structurale et métamorphique.
- Guillon, J. H. (1975). Les massifs péridotitiques de Nouvelle-Calédonie: type d'appareil ultrabasique stratiforme de chaîne récente, IRD Editions, v. 76.
- Guillot, S., Schwartz, S., Reynard, B., Agard, P. and Prigent, C. (2015). Tectonic significance of serpentinites. *Tectonophysics*, v. 646, p. 1–19, <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2015.01.020>.
- Guilmette, C., Hébert, R., Wang, C., and Villeneuve, M. (2009). Geochemistry and geochronology of the metamorphic sole underlying the Xigaze Ophiolite, Yarlung Zangbo Suture Zone, South Tibet, *Lithos*, v.112, p.149–162, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.05.027>.
- Gupta, A. K., and Gupta, M. (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *biomaterials*, v.26, p.3995-4021, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012>.

H

- Hansen, L.D., Dipple, G.M., Gordon, T.M., and Kellett, D. A. (2005). Carbonated serpentinite (listwanite) at atlin, british columbia: a geological analogue to carbon dioxide sequestration: *The Canadian Mineralogist*, v. 43, p. 225–239, <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.1.225>.
- Hodel, F., Macouin, M., Trindade, R. I. F., Cassayre, L., Rousse, S., Drigo, L. and Schorne-Pinto, J. (2020). Magnetic Properties of Ferritchromite and Cr-Magnetite and Monitoring of Cr-Spinels Alteration in Ultramafic and Mafic Rocks. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 21, doi: 10.1029/2020GC009227.
- Hofmann, F., Cooperdock, E. H. G, West, A. J., Hildebrandt, D., Strößner, K., and Farley, K., A. (2021). Exposure dating of detrital magnetite using ^3He enabled by microCT and calibration of the cosmogenic ^3He production rate in magnetite. *Geochronology*, v.3, p.395-414, <https://doi.org/10.5194/gchron-3-395-2021>.
- Homburg, J. M., Hirth, G., and Kelemen, P.B. (2019). Investigation of the strength contrast at the Moho: A case study from the Oman Ophiolite. *Geology*, v.38, p.679–682. doi: <https://doi.org/10.1130/G30880.1>.

Horlick, G., and Montaser, A. (1998). Analytical characteristics of ICPMS. Inductively coupled plasma mass spectrometry, 503-614.

Hunter, K. A., Hawke, D. J., and Lee, K. C. (1988). Equilibrium adsorption of thorium by metal oxides in marine electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.52, p.627–636, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90324-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90324-9).

Hyndman, R. D. and Peacock, S. M. (2003). Serpentinization of the forearc mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, v.212, p.417–432, [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00263-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00263-2).

I

Idleman, B. D., Zeitler, P. K., & McDannell, K. T. (2018). Characterization of helium release from apatite by continuous ramped heating. *Chemical Geology*, v. 476, p. 223-232, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.11.019>.

Inglis, E. C., Creech, J. B., Deng, Z., and Moynier, F. (2018). High-precision zirconium stable isotope measurements of geological reference materials as measured by double-spike MC-ICPMS, *Chem. Geol.*, v.493, p.544–552, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.07.007>.

Ilyinichna, O. O., Michailovich, L. S., Sergeevich, D. A., Gennadievna, E. K. (2020). An investigation of trace elements' behavior during chemical preparation of ultramafic matrix rock samples using bomb digestion for analysis by ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom*, v. 35, doi:10.1039/D0JA00255K.

J

Jarvis, K. E., Gray, A. L., Houk, R. S., Jarvis, I., McLaren, J. W., and Williams, J. G. (1992). *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*.

K

Kamber, B. S., Bolhar, R., and Webb, G. E. (2004). Geochemistry of late Archaean stromatolites from Zimbabwe: evidence for microbial life in restricted epicontinental seas, *Precambrian Res.*, v.132, p.379–399, <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2004.03.006>.

- Kane, J. S. (1998). An assessment of the suitability of NIST glass SRM literature data for the derivation of reference values. *Geostandards Newsletter*, v.22, p.15-31, <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1998.tb00542.x>.
- Kelemen, P. B. and Matter, J. (2008). In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v.105, p.17295–17300, <https://doi.org/10.1073/pnas.0805794105>.
- Kelemen, P. B., Matter, J., Streit, E. E., Rudge, J. F., Curry, W. B. and Blusztajn, J. (2011). Rates and Mechanisms of Mineral Carbonation in Peridotite: Natural Processes and Recipes for Enhanced, in situ CO₂ Capture and Storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v.39, p.545–576, [10.1146/annurev-earth-092010-152509](https://doi.org/10.1146/annurev-earth-092010-152509).
- Ketcham, R. A., Gautheron, C. and Tassan-Got, L. (2011). Accounting for long alpha-particle stopping distances in (U–Th–Sm)/He geochronology: Refinement of the baseline case. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.75, p.7779–7791, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.011>.
- Khedr, M. Z. and Arai, S. (2018). Composite origin of magnetite deposits hosted in Oman peridotites: Evidence for iron mobility during serpentinization. *Ore Geology Reviews*, v.101, p.180–198, <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.07.003>.
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B. and Berquó, T. (2009). Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.73, p.6868–6893, <https://doi.org/10.1130/G35068.1>.
- Klein, F., Bach, W., and McCollom, T.M. (2013). Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Lithos*, v.178, p.55–69, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.03.008>.
- Klein, F., Bach, W., Humphris, S. E., Kahl, W.-A., Jöns, N., Moskowitz, B. and Berquó, T. S. (2014). Magnetite in seafloor serpentinite--Some like it hot. *Geology*, v.42, p.135–138, <https://doi.org/10.1130/G35068.1>.
- Knipping, J. L., Fiege, A., Simon, A. C., Oeser, M., Reich, M. and Bilenker, L. D. (2019). In-situ iron isotope analyses reveal igneous and magmatic-hydrothermal growth of magnetite at the Los Colorados Kiruna-type iron oxide-apatite deposit, Chile. *American Mineralogist*, v.104, p.471–484, <https://doi.org/10.2138/am-2019-6623>.

- Koch, J., Feldmann, I., Jakubowski, N., and Niemax, K. (2002). Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.57, p.975–985, [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00021-6](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00021-6), 2002.
- Korenaga, J. and Kelemen, P. B. (1997). Origin of gabbro sills in the Moho transition zone of the Oman ophiolite: Implications for magma transport in the oceanic lower crust. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v.102, p.27729–27749.
- Kubik, E., Siebert, J., Blanchard, I., Agranier, A., Mahan, B., and Moynier, F. (2021). Earth's volatile accretion as told by Cd, Bi, Sb and Tl core–mantle distribution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.306, p.263–280, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.02.017>.

L

- Lagabriele, Y., and Chauvet, A. (2008). The role of extensional tectonics in shaping Cenozoic New-Caledonia. *Bulletin de la Société Géologique de France*, v. 179, p. 315-329, <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.179.3.315>.
- Lagabriele, Y., Chauvet, A., Ulrich, M., and Guillot, S. (2013). Passive obduction and gravity-driven emplacement of large ophiolitic sheets: The New Caledonia ophiolite (SW Pacific) as a case study ?. *Bulletin de la Société géologique de France*, v. 184, p. 545-556, <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.184.6.545>.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., and Muller, R. N. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical reviews*, v.108, p.2064-2110, <https://doi.org/10.1021/cr068445e>.
- Lardeaux, J. M., Schwartz, S., Tricart, P., Paul, A., Guillot, S., Béthoux, N. and Masson, F. (2006). A crustal-scale cross-section of the south-western Alps combining geophysical and geological imagery. *Terra Nova*, v.18, p.412–422, <https://doi-org./10.1111/j.1365-3121.2006.00706.x>.
- Lemoine, M. et al. (1986). The continental margin of the Mesozoic Tethys in the Western Alps. *Marine and Petroleum Geology*, v.3, p.179–199, [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(86\)90044-9](https://doi.org/10.1016/0264-8172(86)90044-9).

Li, Z.-X. A. and Lee, C. T. A. (2006). Geochemical investigation of serpentinized oceanic lithospheric mantle in the Feather River Ophiolite, California: Implications for the recycling rate of water by subduction. *Chem. Geol.*, v.235, p.161–185, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.06.011>.

Liao, M. H., and Chen, D. H. (2002). Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent. *Journal of Materials Chemistry*, v.12, p.3654-3659, doi: 10.1039/B207158D.

Lilley, M., de Angelis, M., and Gordon, L. (1982). CH₄, H₂, CO and N₂O in submarine hydrothermal vent waters. *Nature*, 300, p.48–50, <https://doi.org/10.1038/300048a0>.

Lin J., Liu Y., Yang Y., Hu Z. (2016). Calibration and correction of LA-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios. *Solid Earth Sciences*, v.1, p.5-27, <https://doi.org/10.1016/j.sesci.2016.04.002>.

Lindsley, D. H. (1976). The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplified by the Fe-Ti oxides. *Oxide minerals*, p. 1-60.

Locmelis, M., Pearson, N. J., Barnes, S. J., Fiorentini, M. L. (2011). Ruthenium in komatiitic chromite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.75, p.3645-3661, doi:10.1016/j.gca.2011.03.041.

Longerich P. H. E., Jackson S., and Günter D. (1996). Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.11, p.899-904, doi: 10.1039/JA9961100899.

Lu, A. H., Salabas, E. E., and Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, v.46, p.1222-1244, <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>.

Lymer, G., Cresswell, D.J.F., Reston, T. J., Bull, J. M., Sawyer, D. S., Morgan, J. K., Stevenson, C., Causer, A., Minshull, T. A., and Shillington, D. J. (2019). 3D development of detachment faulting during continental breakup. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 515, p. 90–99, <http://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.03.018>.

M

- Mahéo, G., Gautheron, C., Leloup, P.-H., Fox, M., Tassant-Got, L. and Douville, E. (2013). Neogene exhumation history of the Bergell massif (southeast Central Alps): Bergell massif exhumation history. *Terra Nova*, v.25, p.110–118, <https://doi-org./10.1111/ter.12013>.
- Maia, M., Sichel, S., Briais, A., et al. (2016). Extreme mantle uplift and exhumation along a transpressive transform fault. *Nature Geoscience*, v.9, p.619–623, <https://doi-org./10.1038/ngeo2759>.
- Malvoisin, B. (2015). Mass transfer in the oceanic lithosphere: Serpentinization is not isochemical. *Earth and Planetary Science Letters*, v.430, p.75–85, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.07.043>.
- Manatschal, G., Nievergelt, P. (1997). A continent-ocean transition recorded in the Err and Platta nappes (Eastern Switzerland). *Eclogae Geol. Hel.*, v.90, p.3–28. <https://doi.org/10.5169/seals-168142>.
- Marchesi, C., Garrido, C. J., Godard, M., Belley, F., and Ferré, E. (2009). Migration and accumulation of ultra-depleted subduction-related melts in the Massif du Sud ophiolite (New Caledonia). *Chemical Geology*, v. 266, p. 171-186, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.06.004>.
- Martínez-Mera, I., Espinosa-Pesqueira, M. E., Pérez-Hernández, R., and Arenas-Alatorre, J. (2007). Synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles without surfactants at room temperature, *Materials Letters*, v.61, p.4447–4451, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.02.018>.
- Maurizot, P., Sevin, B., Lesimple, S., Bailly, L., Iseppi, M., and Robineau, B. (2020). Mineral resources and prospectivity of the ultramafic rocks of New Caledonia, *Geological Society, London, Memoirs*, v. 51, p. 247–277, <https://doi.org/10.1144/M51-2016-17>.
- Mayhew, L. E., Ellison, E. T., McCollom, T. M., Trainor, T. P., and Templeton, A. S. (2013). Hydrogen generation from low-temperature water–rock reactions. *Nature Geosci*, v.6, p.478–484, <https://doi-org./10.1038/ngeo1825>.
- McCollom, T. M. and Bach, W. (2009). Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, p. 856–875, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.032>.

- McCollom, T. M. and Seewald, J. S. (2013). Serpentinites, Hydrogen, and Life. *Elements*, v.9, p.129–134, <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.129>.
- McDannell, K. T., Zeitler, P. K., Janes, D. G., Idleman, B. D. and Fayon, A. K. (2018). Screening apatites for (U-Th)/He thermochronometry via continuous ramped heating: He age components and implications for age dispersion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.223, p.90–106, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.11.031>.
- McDougall, I., and Harrison, T. M. (1988). *Geochronology and Thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Method*. Oxford: New York.
- McDowell, F. W., McIntosh, W. C. and Farley, K. A. (2005). A precise ^{40}Ar – ^{39}Ar reference age for the Durango apatite (U–Th)/He and fission-track dating standard. *Chemical Geology*, v.214, p.249–263, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.10.002>.
- Meffre, S., Aitchison, J. C., and Crawford, A. J. (1996). Geochemical evolution and tectonic significance of boninites and tholeiites from the Koh ophiolite, New Caledonia. *Tectonics*, v. 15, p. 67-83, <https://doi.org/10.1029/95TC02316>.
- Ménez, B., Pasini, V. and Brunelli, D. (2012). Life in the hydrated suboceanic mantle. *Nature Geosci*, v.5, p.133–137, <https://doi-org./10.1038/ngeo1359>.
- Missana, T., Maffiotte, C., and García-Gutiérrez, M. (2003). Surface reactions kinetics between nanocrystalline magnetite and uranyl, *J. Colloid Interface Sci.*, v.261, p.154–160, [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00227-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00227-8).
- Mervine, E.M., Humphris, S.E., Sims, K.W.W., Kelemen, P.B., and Jenkins, W.J. (2014). Carbonation rates of peridotite in the Samail Ophiolite, Sultanate of Oman, constrained through ^{14}C dating and stable isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 126, p. 371–397, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.007>.
- Mével, C. (2003). Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 335, p. 825–852, <https://doi.org/10.1016/j.crte.2003.08.006>.
- Monnin, C., Chavagnac, V., Boulart, C., Ménez, B., Gérard, M., Gérard, E., ... and Pelletier, B. (2014). Fluid chemistry of the low temperature hyperalkaline hydrothermal system of Prony Bay (New Caledonia), *Biogeosciences*, v. 11, p. 5687–5706, <https://doi.org/10.5194/bg-11-5687-2014>.

- Monnin, C., Quéméneur, M., Price, R., Jeanpert, J., Maurizot, P., Boulart, C., Donval, J-P., and Pelletier, B. (2021). The chemistry of hyperalkaline springs in serpentinizing environments: 1. the composition of free gases in New Caledonia compared to other springs worldwide, *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, v.126, e2021JG006243, <https://doi.org/10.1029/2021JG006243>.
- Mortimer, N., van den Bogaard, P., Hoernle, K., Timm, C., Gans, P. B., Werner, R., and Riefstahl, F. (2019). Late Cretaceous oceanic plate reorganization and the breakup of Zealandia and Gondwana. *Gondwana Research*, v. 65, p. 31-42, <https://doi.org/10.1016/j.gr.2018.07.010>.
- Muñoz, M., Ulrich, M., Cathelineau, M., and Mathon, O. (2019). Weathering processes and crystal chemistry of Ni-bearing minerals in saprock horizons of New Caledonia ophiolite. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 198, p. 82-99, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.12.007>.

N

- Nadoll, P., Angerer, T., Mauk, J. L., French, D. and Walshe, J. (2014). The chemistry of hydrothermal magnetite: A review. *Ore Geology Reviews*, v.61, p.1–32, <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.12.013>.
- Neal, C., and Sanger, G. (1984). Calcium and magnesium hydroxide precipitation from alkaline groundwaters in Oman, and their significance to the process of serpentinization. *Mineralogical Magazine*, v. 48, p.237-241, <https://doi.org/10.1180/minmag.1984.048.347.07>.
- Neal, C., and Stanger, G. (1985). Past and present serpentinisation of ultramaficrocks : An example from the Semail Ophiolite Nappe of Northern Oman. *The Chemistry of Weathering*. Springer, Dordrecht, p.249–275, https://doi.org/10.1007/978-94-0095333-8_15.
- Nicolini, E., Rogers, K., and Rakowski, D. (2016). Baseline geochemical characterisation of a vulnerable tropical karstic aquifer; Lifou, New Caledonia. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, v. 5, p. 114–130, <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2015.11.014>.
- Nixon, P H (1987). *Mantle xenoliths*. Book.
- Noël, J., Godard, M., Oliota, E., Martinez, I., Williams, M., Boudiera, F., Rodriguez, O., Chaduteau, C., Escario, S., and 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*, v. 323, p. 218–237, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.08.020>.

O

Olive, J.-A., Behn, M. D. and Tucholke, B. E. (2010). The structure of oceanic core complexes controlled by the depth distribution of magma emplacement. *Nature Geosciences*, v.3, p.491–495, doi: 10.1038/ngeo88.

Oufi, O. (2002). Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites. *Journal of Geophysical Research*, v.107, <https://doi-org/10.1029/2001JB000549>.

P

Paquette, J. L., and Cluzel, D. (2007). U–Pb zircon dating of post-obduction volcanic-arc granitoids and a granulite-facies xenolith from New Caledonia. Inference on Southwest Pacific geodynamic models. *International Journal of Earth Sciences*, v. 96, p. 613-622.

Parkhurst, D. L. and Appelo, C.A.J. (2013). Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations U.S. Geological Survey.

Parks, J., Lin, S., Davis, D. W., Yang, X.-M., Creaser, R. A., and Corkery, M. T. (2014). Meso- and Neoproterozoic evolution of the Island Lake greenstone belt and the northwestern Superior Province: Evidence from litho-geochemistry, Nd isotope data, and U–Pb zircon geochronology, *Precambrian Res.*, v.246, p.160–179, <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2014.02.016>.

Paris, J.P., 1981. Géologie de la Nouvelle-Calédonie. Un essai de synthèse. *Mem. BRGM*, v. 113, 278.

Patriat, M., Collot, J., Etienne, S., Poli, S., Clerc, C., Mortimer, N., ... and VESPA scientific voyage team. (2018). New Caledonia obducted Peridotite Nappe: offshore extent and implications for obduction and postobduction processes. *Tectonics*, v. 37, p. 1077-1096, <https://doi.org/10.1002/2017TC004722>.

Paukert, A.N., Matter, J.M., Kelemen, P.B., Shock, E.L., and Havig, J.R. (2012). Reaction path modeling of enhanced in situ CO₂ mineralization for carbon sequestration in the

- peridotite of the Samail Ophiolite, Sultanate of Oman: *Chemical Geology*, v. 330–331, p. 86–100, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.08.013>.
- Pearce, N. J., Perkins, W. T., Westgate, J. A., Gorton, M. P., Jackson, S. E., Neal, C. R., and 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*, v.21, p.115-144, <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1997.tb00538.x>.
- Pearson, D.G., Canil, D. and Shirey, S. B. (2003). Mantle Samples Included in Volcanic Rocks: Xenoliths and Diamonds. *Treatise on Geochemistry*, v. 2, p. 568, doi: 10.1016/B0-08-043751-6/02005-3.
- Picazo, S., Cannat, M., Delacour, A., Escartín, J., Rouméjon, S., and Silantyev, S. (2012). Deformation associated with the denudation of mantle-derived rocks at the Mid-Atlantic Ridge 13°–15°N: The role of magmatic injections and hydrothermal alteration. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, v.13, Q04G09, doi:10.1029/2012GC004121.
- Pirard, C., Hermann, J., and O'Neill, H.ST.C. (2013). Petrology and Geochemistry of the Crust–Mantle Boundary in a Nascent Arc, Massif du Sud Ophiolite, New Caledonia, SW Pacific. *Journal of Petrology*, v. 54, p. 1759–1792, <https://doi.org/10.1093/petrology/egt030>.
- Pepin R.O., and Porcelli D. (2002). Origin of noble gases in the terrestrial planets. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v.47.
- Potin, S., Beck, P., Bonal, L., Schmitt, B., Garenne, A., Moynier, F., Agranier, A., Schmitt-Kopplin P., Malik, A. K., and Quirico, E. (2020). Mineralogy, chemistry, and composition of organic compounds in the fresh carbonaceous chondrite Mukundpura: CM1 or CM2? *Meteorit. Planet. Sci.*, v.55, p.1681–1696, <https://doi.org/10.1111/maps.13540>.
- Potel, S., Mählmann, R. F., Stern, W. B., Mullis, J., and Frey, M. (2006). Very low-grade metamorphic evolution of pelitic rocks under high-pressure/low-temperature conditions, NW New Caledonia (SW Pacific). *Journal of Petrology*, v. 47, p. 991-1015, <https://doi.org/10.1093/petrology/egl001>.
- Prinzhofer, A., Nicolas, A., Cassard, D., Moute, J., Leblanc, M., Paris, J.P., and Rabinovitch, M. (1980). Structures in the New Caledonian peridotite-gabbro: implications for oceanic mantle and crust. *Tectonophysics*, v. 69, p. 85 – 112, [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(80\)90128-6](https://doi.org/10.1016/0040-1951(80)90128-6).

Q

- Quesnel, B., Gautier, P., Boulvais, P., Cathelineau, M., Maurizot, P., Cluzel, D., Ulrich, M., Guillot, S., Lesimple, S., and Couteau, C. (2013). Syn-tectonic, meteoric water-derived carbonation of the New Caledonia peridotite nappe. *Geology*, v. 41, p. 1063-1066, 1063–1066. <https://doi.org/10.1130/G34531.1>.
- Quesnel, B., Boulvais, P., Gautier, P., Cathelineau, M., John, C. M., Dierick, M., Agrinier, P., and Drouillet, M. (2016). Paired stable isotopes (O, C) and clumped isotope thermometry of magnesite and silica veins in the New Caledonia Peridotite Nappe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 183, p. 234–249, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.03.021>.

R

- Reiners, P. W. and Farley, K. A. (1999). Helium diffusion and (U–Th)/He thermochronometry of titanite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.63, p.3845-3859, [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00170-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00170-2)
- Russell, W. A., Papanastassiou, D. A., and Tombrello, T. A. (1978). Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 42, p.1075-1090, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90105-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90105-9).
- Reston, T. (2018). Flipping detachments: The kinematics of ultraslow spreading ridges. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 503, p.144–157, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.09.032>.
- Rouméjon, S., and Cannat, M.. (2014). Serpentinization of mantle-derived peridotites at mid-ocean ridges: mesh texture development in the context of tectonic exhumation. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, v.15, p. 2354–2379, <https://doi.org/10.1002/2013GC005148>.
- Rouméjon, S., Cannat, M., Agrinier, P., Godard, M., and Andreani, M. (2015). Serpentinization and fluid pathways in tectonically exhumed peridotites from the southwest Indian ridge (62–65°E). *J. Petrol.*, v.56, p.703–734. <https://doi.org/10.1093/petrology/egv014>.
- Rutherford, E. (1900). A radioactive substance emitted from thorium compounds. *Philos. Mag.*, v. 47, p.-1-14.

Rutherford, E., and Soddy, F. (1902). The cause and nature of radioactivity Part.1, *Philos. Mag.*, v. 4, p. 370-396.

S

Sainz, M. A., Mazzoni, A., Aglietti, E., and Caballero, A. (1995). Thermochemical formation and stability of spinel under strongly reducing conditions. In *Proc. Unitesr*, v. 97, p. 387-392.

Sauter, D., Cannat, M., Rouméjon, S., Andreani, M., Birot, D., Bronner, A., Searle, R. (2013). Continuous exhumation of mantle-derived rocks at the Southwest Indian Ridge for 11 million years. *Nat. Geosci.*, v. 6, p.314–320. <https://doi.org/10.1038/ngeo1771>.

Schrenk, M. O., Brazelton, and W. J., Lang, S. Q. (2013). Serpentinization, Carbon, and Deep Life. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v.75 p. 575–606, doi: <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.18>.

Schwartz, S., Allemand, P. and Guillot, S. (2001). Numerical model of the effect of serpentinites on the exhumation of eclogitic rocks: insights from the Monviso ophiolitic massif (Western Alps). *Tectonophysics*, v.342, p.193–206, [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(01\)00162-7](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00162-7).

Schwartz, S., Guillot, S., Reynard, B., Lafay, R., Debret, B., Nicollet, C., Lanari, P. and Auzende, A. L. (2013). Pressure–temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites. *Lithos*, v.178, p.197–210, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.11.023>.

Schwartz, S., Gautheron C., Ketcham R. A., Brunet F., Corre M., Agranier A., Pinna-Jamme R., Haurine F., Guéguen B., Monvoïn G., and Riel N. (2020). Unraveling the exhumation history of high-pressure ophiolites using magnetite (U-Th-Sm)/He thermochronometry, *Earth Planet. Sci. Lett.*, v.543, 116359, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116359>.

Sevin, B., Ricordel-Prognon, C., Quesnel, F., Cluzel, D., Lesimple, S., and Maurizot, P. (2012). First palaeomagnetic dating of ferricrete in New Caledonia: new insight on the morphogenesis and palaeoweathering of ‘Grande Terre’: First palaeomagnetic dating of ferricrete in New Caledonia. *Terra Nova*, v. 24, p. 77–85, <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2011.01041.x>.

- Seyfried, W. E., Foustoukos, D. I. and Fu, Q. (2007). Redox evolution and mass transfer during serpentization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, p.3872–3886, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.05.015>.
- Spandler, C., Rubatto, D., and Hermann, J. (2005). Late Cretaceous-Tertiary tectonics of the southwest Pacific: Insights from U-Pb sensitive, high-resolution ion microprobe (SHRIMP) dating of eclogite facies rocks from New Caledonia. *Tectonics*, v.24, <https://doi.org/10.1029/2004TC001709>.
- Steenstra, E. S., Berndt, J., Klemme, S., and van Westrenen, W. (2019). LA-ICP-MS analyses of Fe-rich alloys: quantification of matrix effects for 193 nm excimer laser systems. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.34, p.222–231, <https://doi.org/10.1039/C8JA00291F>.
- Stern, R. J. (2002). Subduction zones. *Rev. Geophys.*, v.40, 1012, [doi:10.1029/2001RG000108](https://doi.org/10.1029/2001RG000108).
- Stopa, L.C.B. and Yamaura, M. (2010). Uranium removal by chitosan impregnated with magnetite nanoparticles: adsorption and desorption. *International Journal of Nuclear Energy Science and Technology*, v.5, p.283, <https://doi.org/10.1504/IJNEST.2010.035538>.
- Strelow, F. (1980). Improved separation of iron from copper and other elements by anion-exchange chromatography on a 4% cross-linked resin with high concentrations of hydrochloric acid. *Talanta*, v.27, p.727–732, [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(80\)80166-4](https://doi.org/10.1016/0039-9140(80)80166-4).
- Streit, E., Kelemen, P., and Eiler, J. (2012). Coexisting serpentine and quartz from carbonate-bearing serpentized peridotite in the Samail Ophiolite, Oman. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 164, p. 821–837, DOI 10.1007/s00410-012-0775-z.
- Strelow, F. (1980). Improved separation of iron from copper and other elements by anion-exchange chromatography on a 4% cross-linked resin with high concentrations of hydrochloric acid. *Talanta*, v.27, p.727–732, [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(80\)80166-4](https://doi.org/10.1016/0039-9140(80)80166-4).

T

- Tan, S. H. and Horlick, G. (1987). Matrix-effect observations in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 2, p.745, doi: 10.1039/JA9870200745.
- Tarling, M. S., Rooney, J. S., Viti, C., Smith, S. A., and Gordon, K. C. (2018). Distinguishing the Raman spectrum of polygonal serpentine. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 49, p.1978-1984, <https://doi.org/10.1002/jrs.5475>.
- Templeton, A. S., and Ellison, E. T. (2020). Formation and loss of metastable brucite: does Fe (II)-bearing brucite support microbial activity in serpentinizing ecosystems ?. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 378, p.20180423, <https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0423>.
- Theunissen, T., Huisman, R.S. (2022). Mantle exhumation at magma-poor rifted margins controlled by frictional shear zones. *Nat Commun*, v.13, p.1634, <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1038/s41467-022-29058-1>.
- Todolí, J. L., Gras, L., Hernandis, V. and Mora, J. (2002). Elemental matrix effects in ICP-AES. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 17, p.142–169, doi: 10.1039/B009570M.
- Tricart, P. and Schwartz, S. (2006). A north-south section across the Queyras Schistes lustrés (Piedmont zone, Western Alps): Syn-collision refolding of a subduction wedge, *Eclogae Geol. Helv.*, v.99, p.429–442, <https://doi.org/10.1007/s00015-006-1197-6>.

U

- Ulrich, M., Picard, C., Guillot, S., Chauvel, C., Cluzel, D. and Meffre, S. (2010). Multiple melting stages and refertilization as indicators for ridge to subduction formation: The New Caledonia ophiolite. *Lithos*, v.115, p.223–236, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.12.011>.
- Ulrich, M., Muñoz, M., Guillot, S., Cathelineau, M., Picard, C., Quesnel, B., ... & 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*, v. 167, p.1-19, <https://doi.org/10.1007/s00410-013-0952-8>.
- Ulrich, M., Muñoz, M., Boulvais, P., Cathelineau, M., Cluzel, D., Guillot, S., and Picard, C. (2020). Serpentinization of New Caledonia peridotites: from depth to (sub-)surface.

Contributions to Mineralogy and Petrology, v.175, p.91, <https://doi.org/10.1007/s00410-020-01713-0>.

V

Vacquand, C., Deville, E., Beaumont, V., Guyot, F., Sissmann, O., Pillot, D., Arcilla, C., and Prinzhofer, A. (2018). Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 223, p. 437–461, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.12.018>.

Van Kooten, E. M. M. E., Moynier, F., and Agranier, A. (2019). A unifying model for the accretion of chondrules and matrix, *PNAS*, v.116, p.18860-18866, <https://doi.org/10.1073/pnas.1907592116>.

Viehmann, S., Bau, M., Bühn, B., Dantas, E. L., Andrade, F. R. D., and Walde, D. H. G. (2016). Geochemical characterisation of Neoproterozoic marine habitats: Evidence from trace elements and Nd isotopes in the Urucum iron and manganese formations. *Brazil, Precambrian Res.*, v.282, p.74–96, <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.07.006>.

Vitale Brovarone, A., Martinez, I., Elmaleh, A., Compagnoni, R., Chaduteau, C., Ferraris, C. and Esteve, I. (2017). Massive production of abiotic methane during subduction evidenced in metamorphosed ophicarbonates from the Italian Alps. *Nature Communications*, v.8, 14134, <https://doi-org./10.1038/ncomms14134>.

Vitale Brovarone, A., Agard, P., Monié, P., Chauvet, A., and Rabaute, A. (2018). Tectonic and metamorphic architecture of the HP belt of New Caledonia. *Earth-Science Reviews*, v. 178, p. 48–67, <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.01.006>.

W

Wechsler, B. A., Lindsley, D. H., and Prewitt C. T. (1984). Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites (Fe_{3-x}Ti_xO₄). *American Mineralogist*, v.69, p.754–770.

Wenner, D., B., and Taylor, H., P. (1971). Temperatures of Serpentinization of Ultramafic Rocks Based on ¹⁸O/¹⁶O~ Fractionation between Coexisting Serpentine and Magnetite. *Contr. Mineral. and Petrol.*, v. 32, p. 165-185, <https://doi.org/10.1007/BF00643332>.

- Whitmarsh, R., Manatschal, G., and Minshull, T. (2001). Evolution of magma-poor continental margins from rifting to seafloor spreading. *Nature*, v.413, p.150–154, <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1038/35093085>.
- Wilson, S. A., Ridley, W. I., and Koenig, A. E. (2002). Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.17, p.406-409, doi: 10.1039/B108787H.
- Wu, P., Wang, H., and Steffen, H. (2013). The role of thermal effect on mantle seismic anomalies under Laurentia and Fennoscandia from observations of Glacial Isostatic Adjustment. *Geophysical Journal International*, v. 192, p.7–17, <https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1093/gji/ggs009>.

Y

- Yamaura, M., Wada, L. Y., and Ribeiro, F. C. (2002). Spectrophotometric determination of uranium (VI) with arsenazo III in a nitric medium; Determinacao espectrofotometrica de uranio (VI) com arsenazo III, em meio nitrico, p. Medium: X; Size: 5 pages. Associacao Brasileira de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, RJ (Brazil).
- Yuan, Y., Zhang, S., and You, W. (2004). Synthesis of MgAl₂O₄ spinel nanometer powder via biology polysaccharide assisted sol-gel process. *Journal of sol-gel science and technology*, v.30, p.223-227.

Z

- Zablotskaya, A., Segal, I., Lukevics, E., Maiorov, M., Zablotsky, D., Blums, E., ...and Domracheva, I. (2009). Water-soluble magnetic nanoparticles with biologically active stabilizers. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v.321, p.1428-1432, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.02.060>.
- Zeitler, P. K., Enkelmann, E., Thomas, J. B., Watson, E. B., Ancuta, L. D. and Idleman, B. D. (2017). Solubility and trapping of helium in apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.209, p.1–8, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.03.041>.
- Zheng, Y.-F. (2011). On the theoretical calculations of oxygen isotope fractionation factors for carbonate-water systems. *Geochemical Journal*, v. 45, p. 341–354, <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0125>.

ANNEXES

A1. Articles en co-auteurs

A1.1. Unraveling the exhumation history of high-pressure ophiolites using magnetite (U-Th-Sm)/He thermochronometry; EPSL, Schwartz et al. 2020.



Contents lists available at ScienceDirect

Earth and Planetary Science Letters

www.elsevier.com/locate/epsl



Unraveling the exhumation history of high-pressure ophiolites using magnetite (U-Th-Sm)/He thermochronometry

Stéphane Schwartz^{a,b,*}, Cécile Gautheron^b, Richard A. Ketcham^c, Fabrice Brunet^a,
Marianna Corre^a, Arnaud Agranier^d, Rosella Pinna-Jamme^b, Frédéric Haurine^b,
Gael Monvoïn^b, Nicolas Riel^e

^a ISTERre, Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, IFSTTAR, 38041 Grenoble, France

^b GEOPS, Univ. Paris-Sud, CNRS, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France

^c Jackson School of Geosciences, The University of Texas at Austin, Austin, TX, USA

^d Laboratoire Domaines Océaniques, CNRS, IUEM, Université de Bretagne Occidentale, 29280 Plouzané, France

^e Institute of Geosciences, Johannes Gutenberg University Mainz, D-55128 Mainz, Germany

article info

Article history:

Received 17 April 2020

Received in revised form 18 May 2020

Accepted 20 May 2020

Available online xxx

Editor: A. Yin

Keywords:

thermochronometry

(U-Th-Sm)/He

magnetite

modeling

high-pressure ophiolites

exhumation

abstract

Magnetite is a ubiquitous oxide in ultramafic and mafic rocks, which is present in a large range of geological and tectonic settings. In the case of high-pressure ultramafic rocks, exhumation timing is commonly constrained by geochronometers in nearby lithologies. The development of the magnetite (U-Th-Sm)/He method (MgHe) has opened new perspectives to refine the exhumation history of such rocks. However no thermal history has been deduced using MgHe data so far. Here we applied MgHe dating to magnetite from an HP-LT alpine ophiolite body (Rocher Blanc) from the Schistes lustrés units (Western Alps, France) where part the P-T-t history is constrained to further refine the thermal history and demonstrate validity of the method. Textural and geochemical characterizations of the magnetite grains reveal two crystallization environments leading to distinct grain morphologies, euhedral and pseudo-euhedral, with different amounts of mineral inclusions (titanite, chlorite and augite-aegirine).

Both magnetite types crystallized during the same retrograde path at $T > 250$ °C, under hydrothermal conditions shown by Si and V oscillatory zoning and low Ti content. MgHe ages derived from euhedral magnetite crystals range from 14.8 ± 1 to 20.9 ± 1 Ma, between zircon and apatite fission track (ZFT) and (AFT) ages deduced from the literature. Pseudo-euhedral grains display older ages interpreted as resulting from the implantation of He from U-rich neighboring minerals such as titanite. For the first time, MgHe data are inverted along with AFT and ZFT data to refine the thermal history of an ophiolite related to their exhumation. The MgHe data suggest that the Rocher Blanc sample has undergone an exhumation in ductile conditions related to subduction dynamics and underplating processes, followed by an exhumation reflecting denudation by erosion under brittle conditions. This exhumation regime change is found to take place at 20 Ma, as opposed to a less constrained 26 Ma cooling as would be inferred from the ZFT and AFT ages alone. Considering published thermochronometric data along the Western Alps, we propose that the exhumation is controlled by the upward indentation of the Apulian mantle producing regional tilting and associated erosion. With the present Schistes lustrés ophiolite example, we demonstrate that the MgHe method can be used as a low-temperature thermochronometer (closure temperature in the 200–250 °C range) that aids in unraveling the cooling history associated with exhumation of high-pressure ultramafic and mafic rocks at the brittle to ductile transition.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author at: ISTERre, Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, IFSTTAR, 38041 Grenoble, France.

E-mail address: stephane.schwartz@univ-grenoble-alpes.fr (S. Schwartz).

1. Introduction

Ultramafic and mafic rocks are widely distributed on the Earth's surface and are associated with a large range of geological and geodynamic settings, from oceanic accretion to orogenic zones (e.g., Guillot et al., 2015). In contrast to their abundance, mafic and ultramafic rocks only yield a few minerals suitable for geo-

thermochronometry such as U-Th-bearing accessory minerals (zircon, titanite or apatite). However, recent advances in the analysis of radiogenic isotopes have extended the application of (U-Th)/He geothermochronology to minerals incorporating U and Th at the ppb level such as magnetite (Blackburn et al., 2007; Cooperdock and Stockli, 2016) or spinel (Cooperdock and Stockli, 2018). Magnetite (U-Th)/He geothermochronometry, abbreviated MgHe below, opens new perspectives with respect to the use of basic and ultrabasic rocks for dating geodynamic processes.

Indeed, magnetite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3^{2+}\text{O}_4$) is ubiquitous in these rock types where it can either crystallize from the parent magma or precipitate later in the rock history from hydrothermal fluids at lower temperature. The MgHe method is particularly attractive for dating geodynamic processes involving serpentinite formation, metamorphism or exhumation. Magnetite is produced during serpentinization of the lithospheric mantle at slow-spreading ridges for $T > 200^\circ\text{C}$ (Klein et al., 2013, 2014) and controls thereby hydrogen production (e.g., see Brunet, 2019 for a review). Magnetite in subducted serpentinite can survive temperature conditions up to the antigorite breakdown (Debret et al., 2014; Merkulova et al., 2017). Therefore, in addition to constraining the timing of mafic and ultramafic rocks exhumation, dating of magnetite by (U-Th-Sm)/He geochronometry can also put time constraints on the functioning of fossil hydrothermal systems and on serpentinite metamorphism in subduction-collision zones.

The MgHe method is based on radiogenic ^4He production and accumulation in the crystal lattice during alpha decay of U, Th, and Sm isotopes (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th and ^{147}Sm) that lead to stable isotopes (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb and ^{143}Nd respectively). The alpha particle is ejected with a high kinetic energy of several MeV and travels a mean distance of 15 μm in the magnetite lattice (Ketcham et al., 2011). A correction for He loss due to alpha ejection (called F_T) needs to be applied which can range from few percent to 20-30% for smaller grains with sizes of $< 100 \mu\text{m}$ (Farley et al., 1996). Otherwise, abrasion of the first 15 μm of the crystals or selection of the inner parts of a large crystal can be done to avoid ejection or implantation from neighboring minerals (Blackburn et al., 2007; Cooperdock and Stockli, 2016). The remaining He atoms in the crystal can diffuse outside of the crystal with a rate of diffusion that is a function of the temperature and crystal volume. Based on experimental He diffusion coefficients obtained on magmatic magnetite by Blackburn et al. (2007), the closure temperature T_c (Dodson, 1973) is as $250 \pm 40^\circ\text{C}$ for a crystal size of 500 μm and a cooling rate of $10^\circ\text{C}/\text{Ma}$. The T_c for He in magnetite falls in the same range as for the zircon fission track (ZFT) system, which is broadly estimated to be $240-50^\circ\text{C}$ (Gallagher et al., 1998). Ketcham (2019) derived a T_c value of 281°C based on fitting experimental data sets from relatively young zircons (Murakami et al., 2006), and Rahn et al. (2004) showed that radiation damage may lower annealing resistance.

The number of studies dealing with the MgHe method remains limited. MgHe has been applied to volcanic rocks (Blackburn et al., 2007), ore deposits (Fanale and Kulp, 1962) as well as serpentinites and chloritoid schists (Cooperdock and Stockli, 2016). These studies have clearly demonstrated the relevance of the MgHe thermochronometer to obtain cooling or crystallization ages. However, MgHe data have never previously been used to infer the thermal history of rocks using inverse modeling, which is the main purpose of collecting thermochronometric data.

Here, the MgHe method is applied to an ophiolite from the Schistes lustrés units (Western Alps, France), for which the cooling history is relatively well constrained, as the mineralogy and P-T history of the area have been characterized (Pognante and Kienast, 1986; Tricart and Schwartz, 2006) and ZFT and AFT data are available (Schwartz et al., 2007). The obtained MgHe data are crit-

ically evaluated in the framework of the ophiolite thermal history constrained by the ZFT and AFT literature data.

1. Geological setting

The studied samples were collected in the internal domain of the western Alps (Fig. 1A) that underlies the boundary between the European and African plates (e.g., Lemoine et al., 1986). This domain (Fig. 1B) derives from a part of the Tethyan ocean (Piedmont zone) and its northwestern European margin (Briançonnais zone). In the study area, the Piedmont zone is composed of the Schistes lustrés units and the Monviso ophiolite, which rest on the internal crystalline massif of Dora Maira (Fig. 1C). These units were juxtaposed during subduction and collision processes in Late Cretaceous to Late Tertiary times. The Piedmont zone represents different levels of a paleo-subduction zone, preserving the low thermal gradient ($5-8^\circ\text{C}/\text{km}$) associated with the subduction dynamics (Schwartz et al., 2001; Agard et al., 2002). In this context, the Schistes lustrés units correspond to a fossiliferous sedimentary accretionary wedge metamorphosed under high pressure and low temperature (HP-LT) conditions during the late Cretaceous-early Eocene subduction of the Tethyan ocean (Lafay et al., 2013). This domain is derived from Mesozoic oceanic sediments that were originally composed of marls, clays, and limestones associated with fragments of oceanic lithosphere. These sediments were strongly deformed and metamorphosed during subduction, and they crop out today as foliated and polydeformed calc schists enclosing boudinaged meter- to kilometer-sized Jurassic ophiolites. The P-T conditions increase toward the east, from low-temperature blueschist (LT-BS, Fig. 1C) to high-temperature blueschist facies conditions (HT-BS, Fig. 1C) (Tricart and Schwartz, 2006). The blueschist domain is structurally located above the Monviso eclogitic ophiolite (Fig. 1C). In this massif, the metasedimentary component is small ($< 20 \text{ vol.}\%$) relative to the voluminous oceanic lithosphere (Schwartz et al., 2001).

The P-T evolutions of the Schistes lustrés units are well documented and show clockwise loop paths, keeping a record of the early prograde evolution, and the retrograde metamorphism stages have remained in the field typical of greenschist paragenesis (Fig. 1D), with no temperature increase (Tricart and Schwartz, 2006). For the studied Rocher Blanc ophiolite located in the central part of the Schistes lustrés units (Fig. 1C), the metamorphic peak conditions are estimated at $10 \pm 2 \text{ kbar}$ and $> 350^\circ\text{C}$ (Tricart and Schwartz, 2006; Schwartz et al., 2013), with laser probe Ar-Ar ages ranging from 62 to 55 Ma (Agard et al., 2002). The final exhumation is constrained by apatite and zircon fission track (AFT-ZFT) analysis (Schwartz et al., 2007) (Fig. 1C), which reveals a diachronous exhumation of the HP-LT metamorphic rocks from east to west during Oligocene to Miocene time. Taking into account the cooling rates from Schwartz et al. (2007), the Rocher Blanc ophiolite is considered to have passed through the $\sim 240-280^\circ\text{C}$ isotherm at $24.8 \pm 1.6 \text{ Ma}$ and the $\sim 110^\circ\text{C}$ isotherm at $12.3 \pm 2.0 \text{ Ma}$ (Fig. 1C).

2. Samples and methods

2.1. Sampling and petrologic characterization

Sample RB1 was collected from the Rocher Blanc massif (RB; WGS84 UTM31N, $6^\circ 57' 08.01''\text{E}$, $44^\circ 39' 53.25''\text{N}$; elevation: 2810 m a.s.l.) that corresponds to a km-scale ophiolitic body composed of mafic and ultramafic rocks embedded in the Schistes lustrés units (Fig. 1C) that record middle-temperature blueschist facies conditions (MT-BS) (Pognante and Kienast, 1986; Tricart and Schwartz, 2006). The high-pressure blueschist paragenesis in mafic rocks

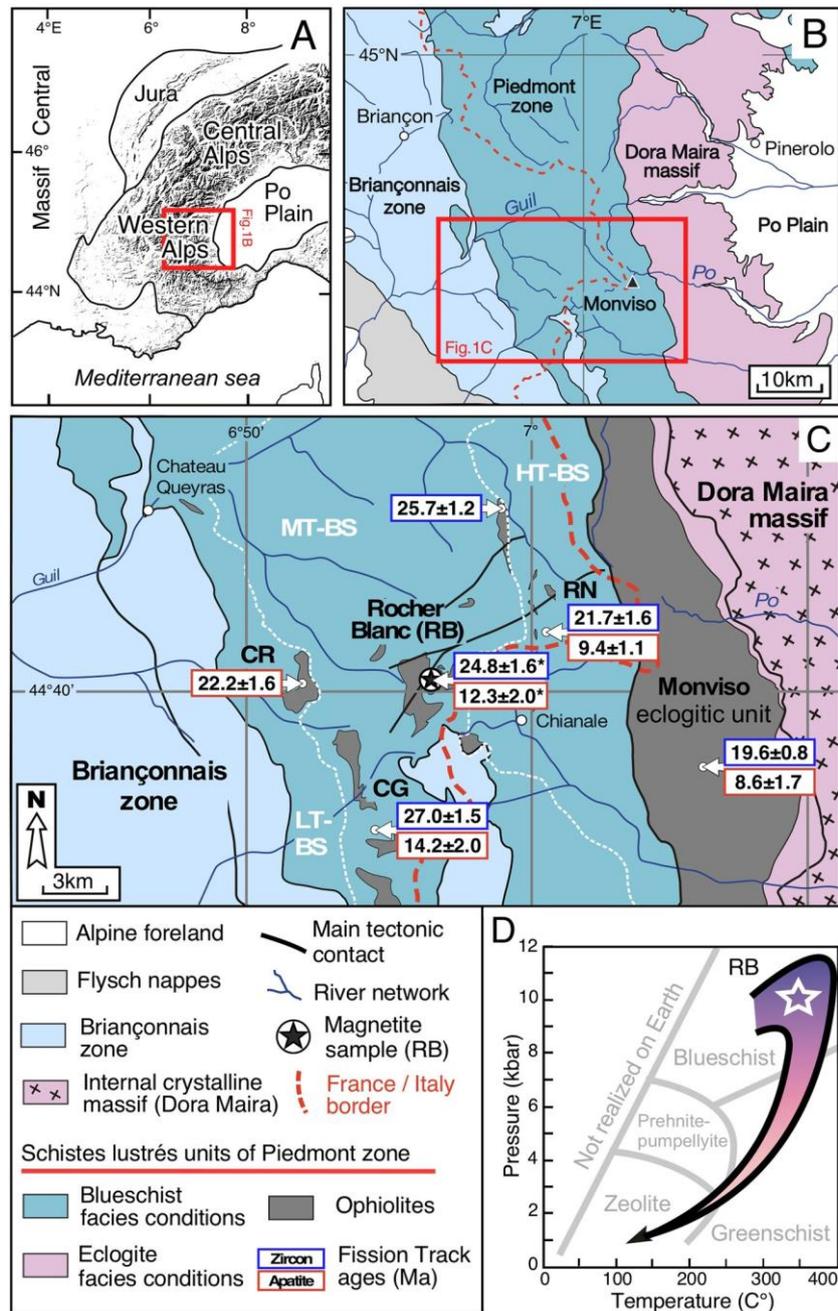


Fig. 1. (A) Geographical setting of the Alps showing the location of Fig. 1B. (B) Simplified structural and geological map of the Western Alps between France and Italy, with location of Fig. 1C. (C) Structural sketch-map of the Schistes Lustrés units of Piedmont zone, with published apatite and fission tracks ages (modified from Schwartz et al., 2007) and location of the Rocher Blanc ophiolite massif (RB), with extrapolated AFT and ZFT ages (in *). The location of CG (Cirque de la Gavie) and RN (Rocca Nera) are also indicated. (D) Pressure-Temperature path from the Rocher Blanc ophiolite (modified from Schwartz et al., 2009).

(glaucophane, zoisite) has been partially to totally retrogressed at greenschist facies conditions (chlorite, titanite and augite-aegirine). In ultramafic rocks, high pressure is characterized by the presence of antigorite (Schwartz et al., 2013). The studied sample (RB1) corresponds to a magnetite-bearing chloritized Fe-Ti meta-gabbro (chloritoschist), some tens of centimeters thick, located at the interface between meter-size lenses of Fe-Ti gabbro and serpentinite (Fig. 2A). The sample contains visible mm-scale euhedral magnetite crystals as shown in Fig. 2B, which are superimposed over the main schistosity defined by the chlorite - titanite assemblage (Fig. 2C).

1.1. Mineralogical and geochemical analysis

The chemistry of both euhedral and pseudo-euhedral magnetite crystals of the RB1 sample were characterized at the microscale. Semi-quantitative analyses and imaging of five magnetite and their inclusions were performed with quantitative analyses and mapping of minor and trace elements in magnetite (Si, Ti, Cr, V, Mn and Mg). Several SEM images are shown in Figs. 2D, E, F, and concentrations of Si, Ti, Sr, V, Mn, and Mg obtained on magnetite crystals are reported in Table 1. Fig. 3 presents the Si and V contents of one euhedral and one pseudo-euhedral magnetite crystal identi-

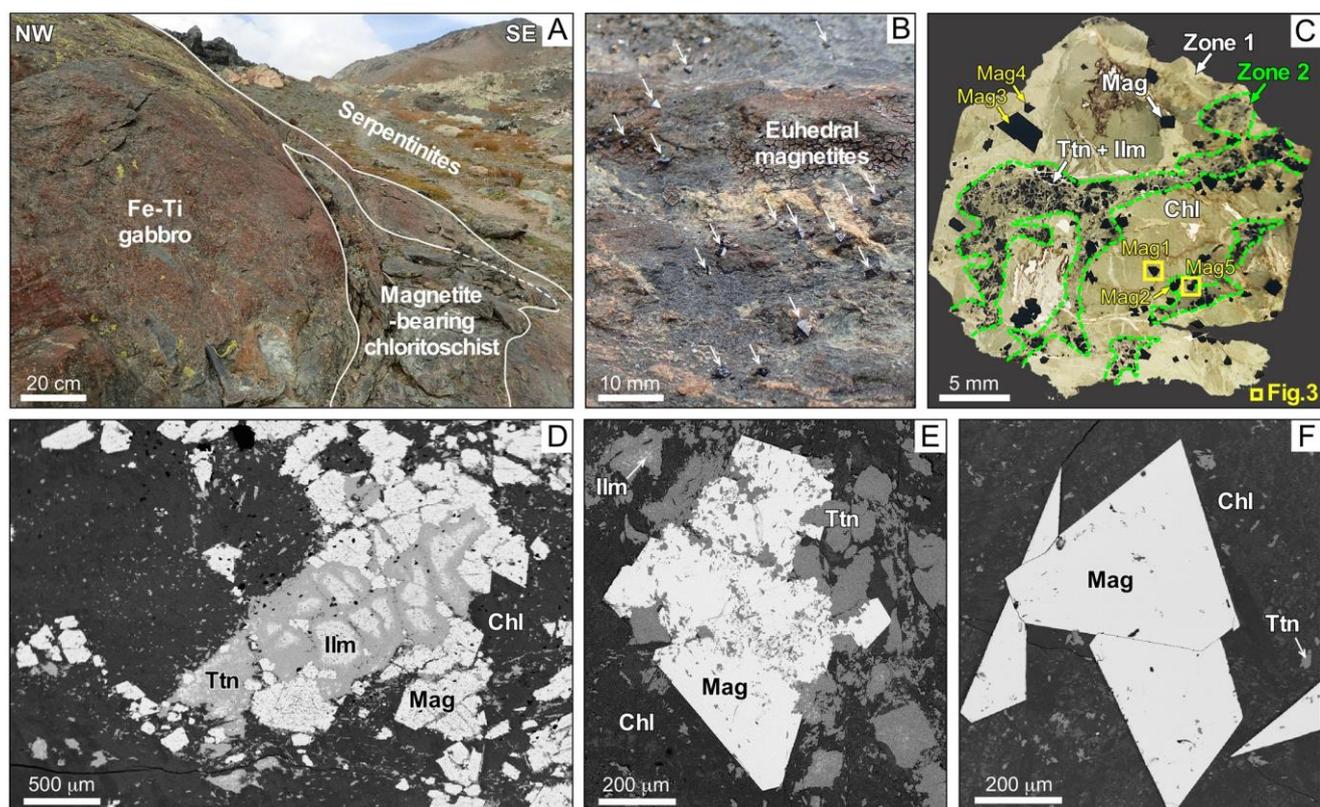


Fig. 2. Photographic views of the Rocher Blanc ophiolite massif, polished thin section of RB1 sample and SEM backscattered electron images. **(A)** Fe-Ti gabbro embedded in serpentinite and developing magnetite-bearing chloritoschist at its interface. **(B)** Millimeter scale euhedral magnetite crystals visible on outcrop indicated by white arrows. **(C)** Thin-section of the RB1 magnetite-bearing chloritoschist sample. The magnetite crystal analyzed is presented in Fig. 3. **(D), (E)** and **(F)** are SEM-BSE images of the sample RB1. The sample presents two mineralogical zones (2 and 1), rich in titanite and ilmenite (D and E) and chlorite (F), respectively. Mag, Ttn, Ilm and Chl mean magnetite, titanite, ilmenite and chlorite.

Table 1

Elemental concentration in ppm obtained on representative magnetite crystals from zone 1 and zone 2 of the RB1 sample.

Element	Si	Ti	Cr	V	Mn	Mg
Detection Limit (ppm)	24	30	30	30	35	25
Euhedral magnetite						
RB1-Mag1 (n = 76) Size 500 μ m	680 \pm 474	138 \pm 102	55 \pm 11	2119 \pm 244	432 \pm 35	B.d.l.
Profile B - Fig. 3 RB1-Mag3 (n = 69) Size 650 μ m	1019 \pm 638	72 \pm 48	48 \pm 10	1669 \pm 267	420 \pm 24	B.d.l.
RB1-Mag4 (n = 61) Size 600 μ m	744 \pm 349	60 \pm 38	45 \pm 10	1802 \pm 230	429 \pm 19	B.d.l.
Pseudo-euhedral magnetite						
RB1-Mag2 (n = 53) Size 550 μ m	993 \pm 650	59 \pm 31	43 \pm 11	1653 \pm 329	418 \pm 34	B.d.l.
RB1-Mag5 (n = 42) 480 μ m Profile F - Fig. 3	608 \pm 456	n.a.	n.a.	1863 \pm 257	n.a.	n.a.
RB1 (n = 301)	809 \pm 513	82 \pm 55	48 \pm 10	1821 \pm 265	425 \pm 28	B.d.l.

B.d.l.: Below detection limits.
n.a. not analyzed.

fied also in Fig. 2C. Additional information can be found in the supplementary section.

In-situ uranium and thorium concentrations in chlorites, titanites and magnetites from sample RB1 were quantified by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS). Results are presented in Table 2 and on Fig. 4. Nevertheless, 2σ internal errors are reported in Table 2 and additional details can be found in the supplementary section.

1.1. Crystal selection using CT scanning

Magnetite grains scans were performed following guidelines by Cooperdock and Stockli (2016, 2018), and additional details can be found in the supplementary section. The blob3D software (Ketcham, 2005a; Cooperdock et al., 2019) was used to determine precisely the volume, surface/volume ratio, sphere-equivalent radius and alpha-ejection factor F_T (Ketcham et al., 2011) for

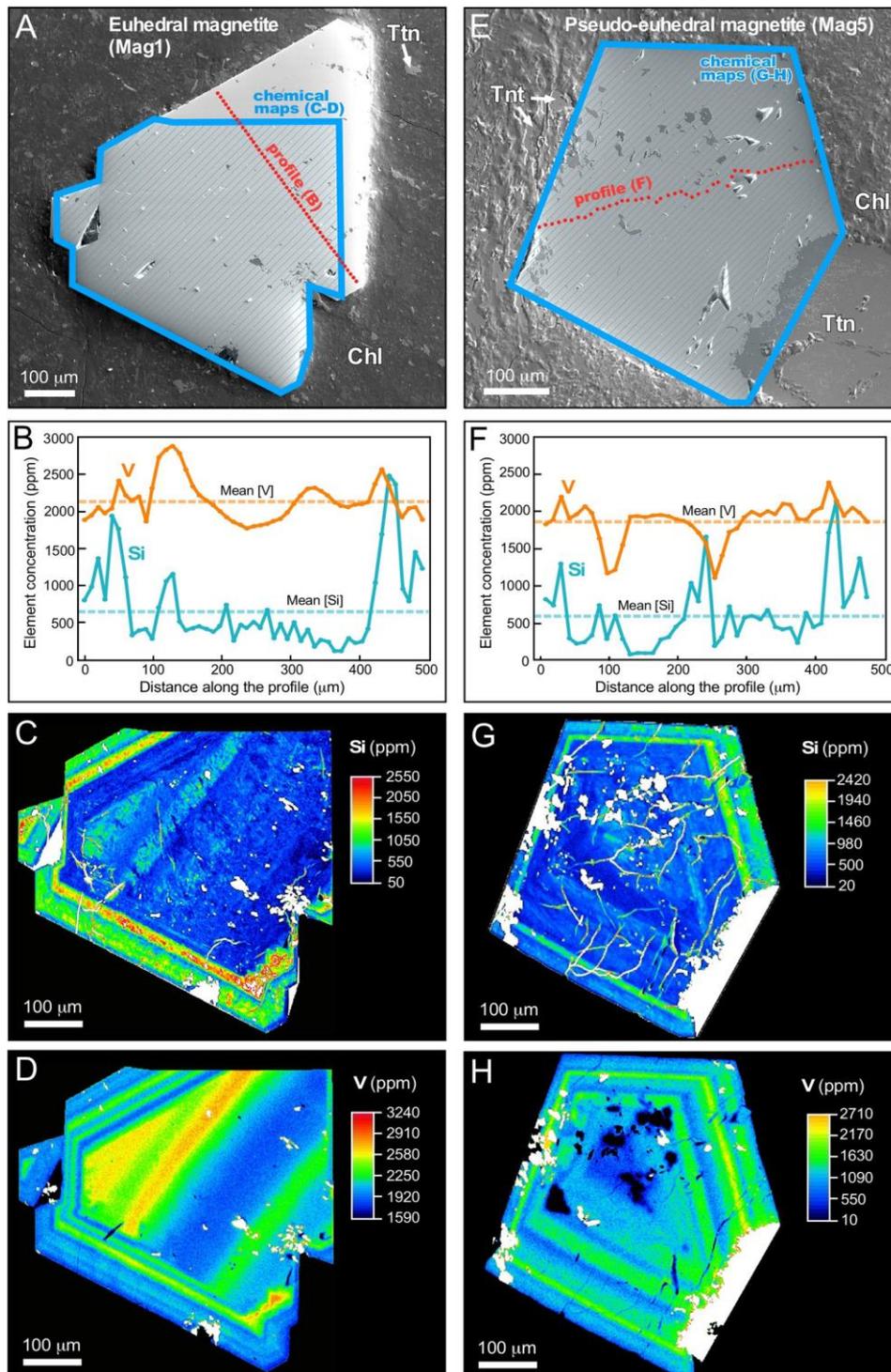


Fig. 3. Geochemical characterization of magnetite crystal from the chlorite-rich Zone 1 and titanite-rich Zone 2 shown in Fig. 2C (RB1-Mag1 and RB1-Mag5, Table 1). **(A,E)** EMP-SE image of the magnetite crystal with EMP elemental X-ray maps (1 μm beam size, 1.5 μm step size and 1 s dwell time) and profile. **(B,F)** Si and V concentration in ppm along the profile. **(C,G)** and **(D,H)** map of the Si and V concentration in ppm. Inclusions of silicate minerals appear in white on the chemical maps.

each grain, and the presence of large inclusions (>5 μm). 3D images of the magnetite crystals were generated to aid in selecting crystals for (U-Th-Sm)/He dating and documenting their euhedral and pseudo-euhedral shapes. 3D grain shape images of MgHe-analyzed magnetite crystals are reported in Figs. 5A and B.

1.1. (U-Th-Sm)/He on magnetite

Non-abraded single mm-size euhedral and pseudo-euhedral magnetite crystals were degassed under-vacuum in order to determine the He content using the protocol described in Allard et al. (2018). He content is corrected from the blank level, which is

Table 2

In-situ U and Th concentrations obtained by LA-ICP-MS in sample RB1 (thick section).

Magnetite	M1	M2	M3	M4c ^s	M4r ^s	M5c	M6c	M6r
	Zone 1 - euhedral mag.					Zone 2 - pseudo euhedral mag.		
U $\pm 2\sigma$ (ppb)	15 \pm 2	5 \pm 0.4	17 \pm 4	8 \pm 2	21 \pm 2	7 \pm 1	7 \pm 3	24 \pm 16
Th $\pm 2\sigma$ (ppb)	3 \pm 3	bdl	6 \pm 3	1 \pm 0.7	6 \pm 9	3 \pm 0.6	4 \pm 1	bdl
Titanite	T1	T2	T3	T7	T8	T4*	T5*	T6*
	Zone 2							
U $\pm 2\sigma$ (ppb)	94 \pm 8	1569 \pm 141	704 \pm 56	217 \pm 72	111 \pm 9	27 \pm 5	194 \pm 16	38 \pm 6
Th $\pm 2\sigma$ (ppb)	28 \pm 22	628 \pm 546	109 \pm 9	163 \pm 11	7 \pm 1	4 \pm 1	36 \pm 3	6 \pm 1
Chlorite	C4	C5	C1	C2	C3			
	Zone 1		Zone 2					
U $\pm 2\sigma$ (ppb)	16 \pm 8	15 \pm 7	61 \pm 6	42 \pm 5	68 \pm 10			
Th $\pm 2\sigma$ (ppb)	5 \pm 1	13 \pm 5	7 \pm 1	13 \pm 3	17 \pm 12			

c^s and r^s mean magnetite core and rim.

* Mn-rich titanite.

bdl = below detection limit.

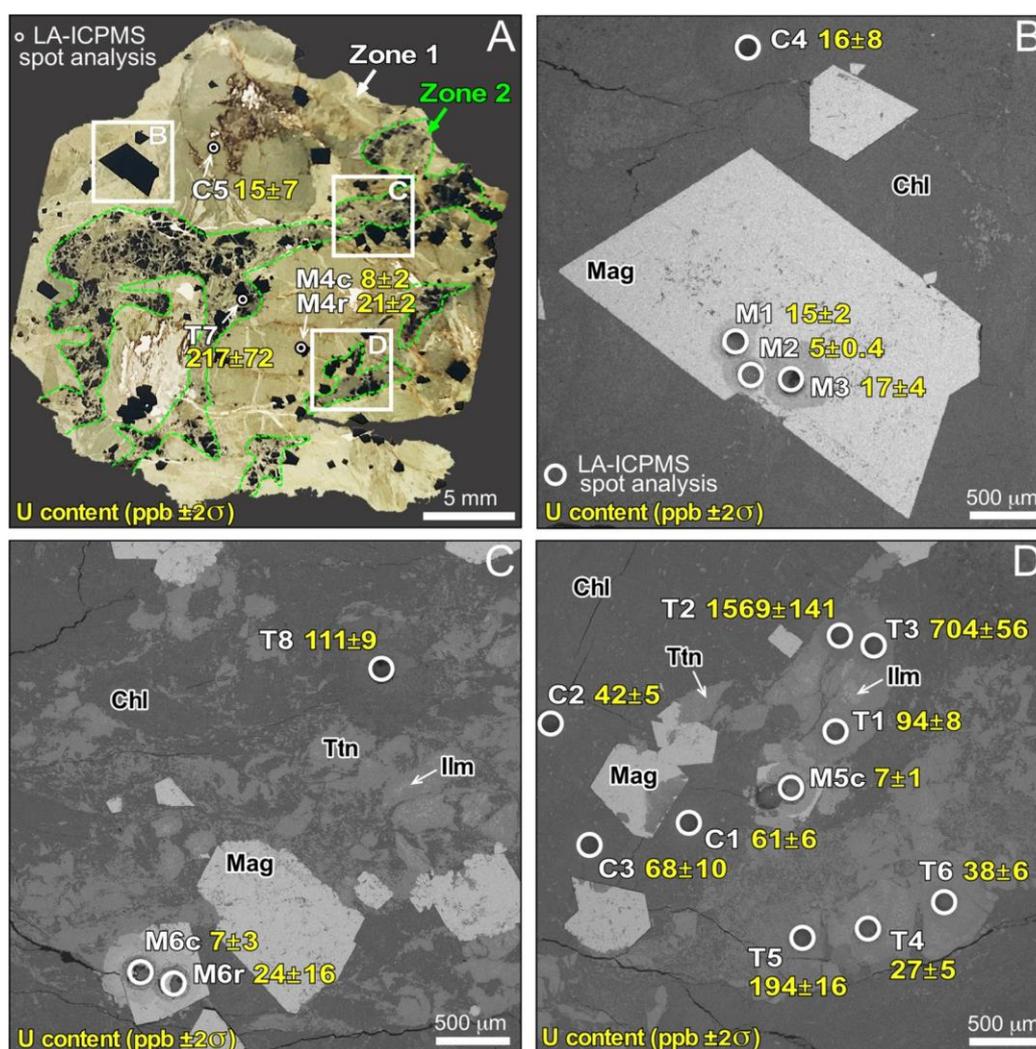


Fig. 4. In-situ U concentration of magnetite, chlorite and titanite from Zone 1 and Zone 2. (A) Thin-section of the RB1 magnetite-bearing chloritochist sample, with location of the U analysis zones (B), (C) and (D). Zoom of the (B), (C) and (D) areas and U content in ppb.

from 40 to 160 times lower than the He signal. Helium content error is estimated to 2% accordingly. The wet chemistry digestion protocol was adapted from Blackburn et al. (2007) allowing the

determination of the ^{238}U , ^{232}Th , ^{147}Sm content. Additional details are placed in the supplementary section. Analytical uncertainties in the U, Th and Sm content translate into a 15% error on alpha-

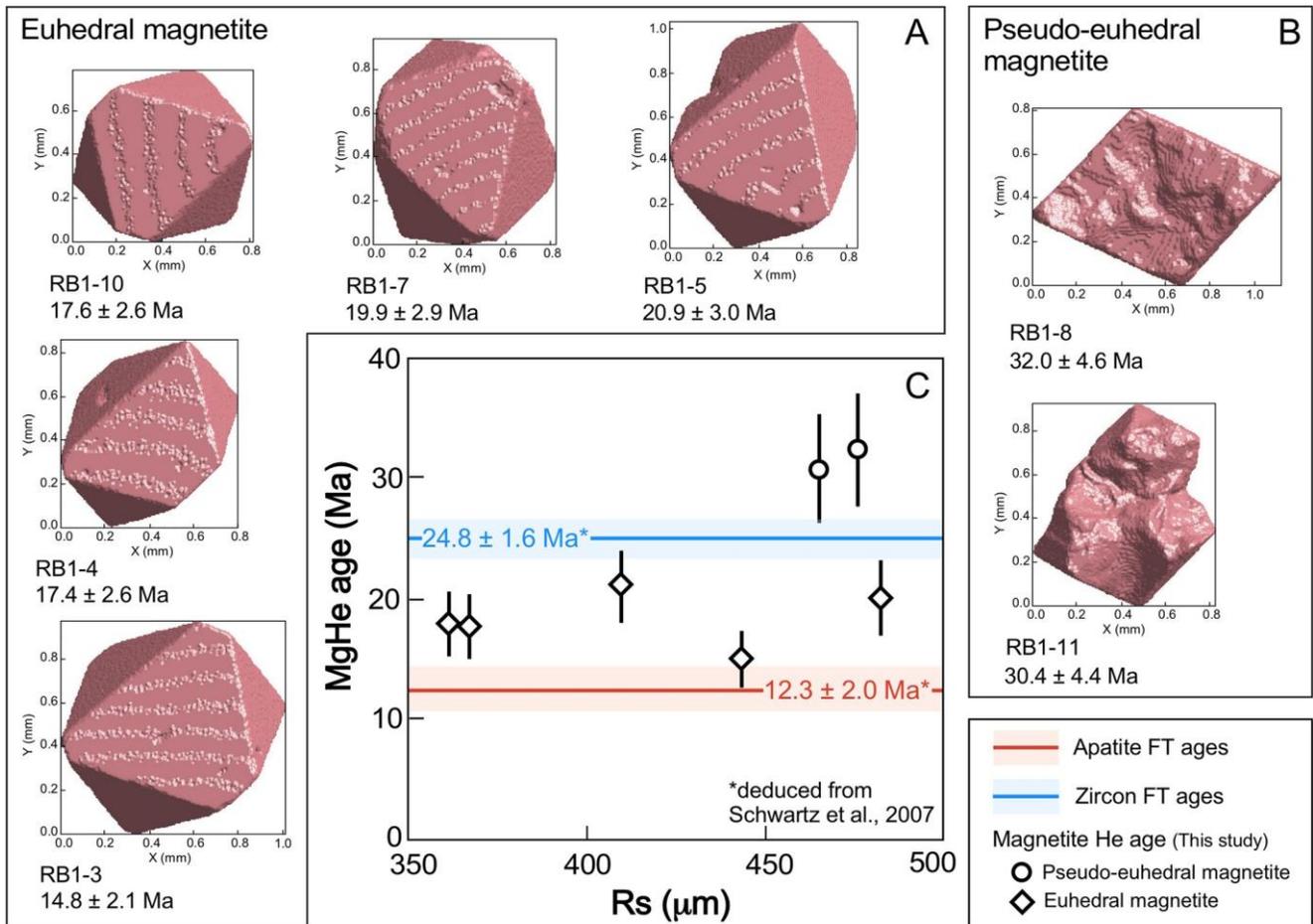


Fig. 5. Magnetite (U-Th-Sm)/He ages from Rocher Blanc ophiolite. (A) and (B) are 3D reconstructions from CT-scan images of each euhedral and pseudo-euhedral crystals. (C) MgHe age as a function of the sphere equivalent radius (R_s) estimated from CT-scan analysis (Ketchum, 2005a; Cooperdock et al., 2019). The AFT and ZFT age ranges from Schwartz et al. (2007) and shown in Fig. 1C are shown.

ejection-corrected MgHe ages. Sample mass, volume, He, U, Th, Sm content, raw and alpha-ejection-corrected (U-Th-Sm)/He ages are reported in Table 3.

1. Results

1.1. Magnetite phase relationships and chemical composition

At the thin section scale, magnetite crystallizes in two zones of distinct mineralogy, which are likely inherited from the initial distribution of magmatic minerals in the Fe-Ti gabbro (Fig. 2C). The mineralogy of these two zones is either dominated by a + chlorite magnetite relict magmatic pyroxene (Zone 1) or + titanite magnetite chlorite relict magmatic ilmenite (Zone 2) assemblages. In Zone 1, the augite-aegirine pyroxene may stably coexist with titanite and chlorite contains a 10-20% jadeitic component. In Zone 2, titanite, magnetite and chlorite appear texturally as destabilization products of magmatic ilmenite and generates local reaction coronas (Fig. 2D). Plagioclase has not been identified in either of the two zones. Magnetite crystal habits differ between the two zones. In Zone 2, magnetite is pseudo-euhedral to anhedral, possibly polycrystalline, and contains numerous inclusions (Fig. 2D-E) of titanite and chlorite. In Zone 1, magnetite is euhedral, and can form larger grains exceeding 500 μm with rare inclusions (Fig. 2F) of augite-aegirine, chlorite and titanite.

In Zone 1, the augite-aegirine pyroxene may stably coexist with titanite and chlorite contains a 10-20% jadeitic component. In Zone 2, titanite, magnetite and chlorite appear texturally as destabilization products of magmatic ilmenite and generates local reaction coronas (Fig. 2D). Plagioclase has not been identified in either of the two zones. Magnetite crystal habits differ between the two zones. In Zone 2, magnetite is pseudo-euhedral to anhedral, possibly polycrystalline, and contains numerous inclusions (Fig. 2D-E) of titanite and chlorite. In Zone 1, magnetite is euhedral, and can form larger grains exceeding 500 μm with rare inclusions (Fig. 2F) of augite-aegirine, chlorite and titanite.

Chemical characterization of euhedral magnetite crystals from Zone 1 and pseudo-euhedral magnetite crystals from Zone 2 are reported in Table 1. Significant Mn, Cr and Ti contents are present but remain below 500 ppm (Table 1). Mg is below detection limit (i.e., <25 ppm), while Si and V are the two most concentrated cations after Fe, with mean concentrations of 809, 513 and 1821, 265 ppm, respectively (Table 1). The Si and V distribution patterns are the same in euhedral and in pseudo-euhedral magnetite grains indicating similar growth process and history. It is characterized by oscillatory zoning with a relatively good correlation between Si and V-rich growth zones (Fig. 3), although vanadium zoning is sharper. The nature of the inclusions and their distribution seem independent of the chemical variations recorded by these two elements.

1.2. Magnetite, chlorite and titanite in-situ U content

The U content of magnetite derived from laser ablation ranges from 5.0 to 24.16 ppb and is five times higher in the rim compared to the core (Table 2, Fig. 4). In addition, the U content is similar to the U value obtained by wet chemistry for the dated crystals with value of 8.1 to 29.2 ppb (Table 3). The U content is also similar between magnetite from Zone 1 (euhedral) and Zone 2 (pseudo-euhedral) (Table 2 and 3). The U content in chlorite from Zone 1 of 16 ± 8 ppb is lower than the content in chlorite from Zone 2 which ranges from 42 ± 5 to 68 ± 10 ppb (Table 2, Fig. 4).

Table 3
CT-scan and (U-Th-Sm)/He results of the magnetite-bearing chloritochist RB1 sample.

Aliquot	Volume (mm ³)	Surface area (mm ²)	Rs (µm)	F	T	Mass (mg)	⁴ He (pmol)	²³⁸ U (ng)	²³² Th (ng)	¹⁴⁷ Sm (ng)	⁴ He ± s (pmol/g)	²³⁸ U (ppb)	²³² Th (ppb)	¹⁴⁷ Sm (ppb)	eU (ppb)	Th/U (Ma)	Raw date (Ma)	Corrected date ± s (Ma)
Euhedral magnetite																		
RB1-3	0.29	2.72	444	0.98	0.98	1.54	2.33	0.025	0.020	0.018	1.49 ± 0.03	16.2	13.0	11.7	19	0.8	14.4 ± 2.2	14.8 ± 2.1
RB1-4	0.16	1.82	368	0.97	0.84	0.84	1.85	0.019	0.007	0.021	2.18 ± 0.04	22.7	8.4	25.1	25	0.4	16.9 ± 2.5	17.4 ± 2.6
RB1-5	0.21	2.28	410	0.97	1.12	1.12	1.16	0.009	0.007	0.015	0.88 ± 0.02	7.8	6.5	13.3	9	0.8	20.4 ± 3.1	20.9 ± 3.1
RB1-7	0.25	2.46	483	0.98	1.32	1.32	4.71	0.038	0.027	0.075	1.85 ± 0.04	28.7	20.2	56.9	34	0.7	19.5 ± 2.9	19.9 ± 2.9
RB1-10	0.16	1.82	362	0.97	0.85	0.85	2.03	0.020	0.009	0.015	2.31 ± 0.05	23.2	11.2	17.5	26	0.5	17.1 ± 2.6	17.6 ± 2.6
Pseudo-euhedral magnetite																		
RB1-8	0.18	2.12	477	0.98	0.94	0.94	3.23	0.016	0.012	0.020	3.26 ± 0.07	17.3	12.3	21.9	20	0.7	31.3 ± 4.7	32.0 ± 4.8
RB1-11	0.13	1.80	466	0.98	0.71	0.71	1.60	0.008	0.007	0.004	2.39 ± 0.05	11.7	9.7	6.2	14	0.8	29.7 ± 4.5	30.4 ± 4.6

Rs and F_T are the sphere equivalent radius and alpha ejection factor. (U-Th-Sm)/He date has been corrected from alpha ejection factor (F_T) (Ketchum et al., 2011).

Although variable, the U content of titanite is by far the highest with values ranging from 27 ± 5 to 1569 ± 141 ppb. In the RB1 sample titanite is the U-bearing phase.

4.3. Magnetite (U-Th-Sm)/He

Five euhedral magnetite crystals (Fig. 5A) and two pseudo-euhedral grains (Fig. 5B) were selected for MgHe dating, utilizing the CT scan data to select grains with the fewest (for pseudo-euhedral magnetite) or no inclusions. The selected crystals have equivalent-sphere radii (Rs) ranging from 362 to 483 µm (Table 3). Helium content of these seven magnetite grains ranges from 0.9 to 3.3 pmol/g and effective uranium ($U + 0.234 \times Th$) ranges from 9 to 34 ppb (Table 3). Ejection-corrected MgHe ages for euhedral and pseudo-euhedral grains range from 14.8 ± 2.1 to 20.9 ± 3.0 Ma and 30.4 ± 4.4 to 32.0 ± 4.6 Ma, respectively (Fig. 5C).

5. Discussion

5.1. Conditions of magnetite formation

Magnetite is a common mineral in ultramafic and mafic rocks and appears over a large range of P-T and fO₂ conditions (Nadoll et al., 2014). In the case of magnetite created during the oceanic serpentinization process, it is classically assumed to form at temperatures above ≈ 200 °C (e.g., Alt et al., 2013; Klein et al., 2013, 2014), even if magnetite could potentially crystallize at temperatures even below 120 °C (Alt et al., 2013). In the case of subducted ophiolites (serpentinite and gabbro lithologies), magnetite is observed from eclogite paragenesis (Li et al., 2004; Debret et al., 2014) up to greenschist facies conditions related to the retrograde stage for temperatures ranging from 550 to 250 °C (Schwartz et al., 2013).

The petrological and geochemical studies of the RB1 sample indicate that the euhedral and pseudo-euhedral magnetite grains crystallized during the retrograde path under greenschist facies conditions assisted by metamorphic hydrothermal fluids and are not derived from magmatic origin. Indeed, the Ti content of magnetite crystals is under 100 ppm (Table 1), too low to be of magmatic origin (Nadoll et al., 2014), and the host inclusions (titanite, chlorite, augite-aegirine) that are representative of HP-LT paragenesis demonstrate that magnetite grains crystallized during the greenschist retrograde path. In this context, the oscillatory V and Si chemical zoning, with a Si-richer rim observed for euhedral and pseudo-euhedral magnetite grains (Fig. 3) record the changing conditions and compositions of the metamorphic fluid related to magnetite growth (Dare et al., 2014). The Si and V are the main minor elements at the ≈ 1000 to 2000 ppm level, compared to Ti, Cr, Mn, and Mg (Table 1); these Si and V contents reveal high solubility indicating crystallization from a high temperature fluid (Dare et al., 2014). Such high Si content has already been encountered in hydrothermal systems (skarns, metamorphic veins; e.g., Shimazaki, 1998) and Si oscillatory zoning has been described in hydrothermal magnetite (Deditius et al., 2018). Hydrothermal conditions (250-350 °C, Fig. 6A) in the fluid-circulation zone marked by the magnetite-bearing chloritochists may have favored Si and V incorporation, the latter element being supplied locally by the Fe-Ti gabbro itself.

Based on previous thermobarometric studies of the host metamorphic Fe-Ti gabbro (e.g., Pognante and Kienast, 1986), and petrological investigation in this study, the magnetite begins to crystallize most probably near the blueschist – greenschist transition, as residual augite-aegirine is found in inclusions, and magnetite crystallization continues during the entire greenschist retrograde path (Fig. 6B).

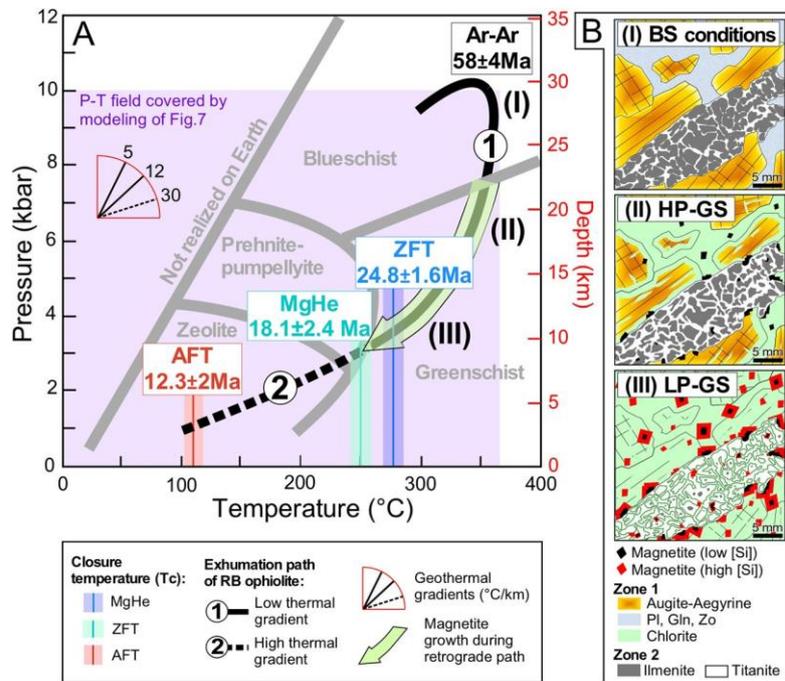


Fig. 6. Pressure-temperature-time pathway record by the RB ophiolite and magnetite growth condition. **(A)** Pressure-Temperature-time path of the HP-LT Rocher Blanc ophiolite modified from Schwartz et al. (2009, 2013). The AFT and ZFT estimated ages from RB (Fig. 1C), MgHe ages from euhedral magnetites are reported for their associated closure temperature condition (Blackburn et al., 2007; Gallagher et al., 1998; Ketcham, 2019). The age of HP conditions are taken from Agard et al. (2002). **(B)** Sketch of magnetite crystals growth during the retrograde pathway in three main steps, from (I) blueschist conditions (BS), (II) High-Pressure greenschist (HP-GS) and (III) Low-Pressure greenschist (LP-GS) conditions. Zones 1 and 2 refer to the initial magmatic sites with augite-plagioclase and Fe-Ti oxide (ilmenite) respectively. (I) The HP blueschist conditions are marked by the partial mineralogical transformation of augite to aegirine, and the development of glaucophane and zoisite in the plagioclase site (Pognante and Kienast, 1986). In Zone 2, ilmenite is progressively transformed to titanite. (II) The HP greenschist conditions are marked by the progressive destabilization of augite-aegirine, glaucophane, and zoisite to chlorite and magnetite in Zone 1, whereas, ilmenite continues to be destabilized in titanite and magnetite and chlorite. The magnetite grains show low Si content whatever the considered zones. (III) Finally, the LP greenschist facies conditions, show the pervasive development of the chlorite and magnetite in the two zones. In the zone 2, only relics of ilmenite remain locally in the core of titanite crystals. The magnetites present higher Si content.

1.1. Magnetite He age distribution

The MgHe ages for all crystals are younger than the high-pressure ages recorded for the Schistes lustrés units (62-54 Ma; Agard et al., 2002), and potentially represent exhumation ages, i.e., related to the retrograde path. Interestingly, the euhedral grains are quite homogeneous with a mean age of 18.1 ± 2.4 Ma that falls between the AFT and ZFT ages as deduced from Schwartz et al. (2007) for the Rocher Blanc area (Fig. 5C), and are thus compatible with cooling ages associated with the exhumation history of the area. Indeed, the MgHe ages are younger than ZFT ages, and older than AFT ages, in agreement with the published thermal sensitivity of MgHe (250 ± 50 °C; Blackburn et al., 2007), ZFT (240 ± 50 °C, Gallagher et al., 1998; ~ 281 °C, Ketcham, 2019) and AFT (110 ± 10 °C, Gallagher et al., 1998). Conversely, the ages obtained on pseudo-euhedral crystals are significantly older than the euhedral crystal and ZFT ages (Fig. 5C). This is not consistent with petrological data which show that euhedral and pseudo-euhedral magnetite all crystallized simultaneously under greenschist conditions at $T > 250$ °C. Thus, we interpret these ages as related to the presence of excess He compared to euhedral crystals with similar size and eU content (Table 3); they cannot be considered as cooling ages. Excess of He may be due to (i) the impact of alpha implantation from neighboring minerals or circulating rich U-Th fluids, and/or (ii) the impact of inclusions with higher U-Th content on the global He budget of magnetite.

Alpha implantation has been frequently observed or modeled for the (U-Th)/He method, especially for apatite (e.g., Spiegel et al., 2009; Gautheron et al., 2012) and magnetite (Blackburn et al., 2007; Cooperdock and Stockli, 2016). When minerals contain lower

or equivalent U and Th content compared to neighboring phases, the alpha implantation effect can be significant. This is particularly the case for magnetite, which typically contains low U-Th content (<30 ppb) compared to minerals with high U-Th content of >100 ppb like titanite in the present case (Table 2). In Zone 1, magnetite is embedded in chlorite which is U-poor with contents ~ 15 ppb. It must be noted that the higher U content in Zone 2 results in a higher U content, from 40 to 60 ppb, in chlorite as well (Table 2, Fig. 4). In the RB1 sample, for the chlorite area (Zone 1) alpha implantation in magnetite should be negligible whereas in the titanite area (Zone 2) alpha implantation in magnetite could be significant. As the RB1 grains are large ($R_s > 400$ μm) with small alpha ejection corrections ($F_T > 0.97$; Ketcham et al., 2011), a 20-40 ppb matrix would simply cancel out the F_T correction, and only thousands of ppb U-Th will have an age effect approaching 10% (Gautheron et al., 2012). For euhedral magnetite, MgHe ages younger than ZFT imply no significant alpha implantation and reinforce the hypothesis that euhedral magnetites crystallized in Zone 1 (chlorite-rich environment). Similarly, MgHe ages older than ZFT observed for the pseudo-euhedral magnetite may reflect implantation from U-Th-rich neighboring minerals such as titanite, consistent with the pseudo-euhedral magnetites crystallizing in Zone 2, in agreement with petrological observations.

Inclusions richer in U-Th than the host minerals can also impact (U-Th)/He ages by adding He to the crystal lattice, as already reported for apatite (Farley, 2002) and magnetite (Blackburn et al., 2007; Cooperdock and Stockli, 2016). An excess of He can occur if the total U-Th content of host mineral and inclusions is incompletely retrieved by the chemical digestion protocol that is usually designed to target the host mineral. For magnetite, the digestion

protocol is not adapted to dissolve completely silicates (e.g., chlorite, titanite, zircon) or other oxide minerals (e.g., titanite). A small fraction of the U-Th budget coming from inclusions may be retrieved, but the total U-Th budget is incomplete, leading to spuriously older MgHe ages with no geological significance. For the two pseudo-euhedral magnetites from RB1, the MgHe ages older than the euhedral magnetites with similar U-Th content (Table 2) would be consistent with the absence of U-Th-rich inclusions in the euhedral crystals. However, because the CT scan analysis indicated minimal detectable inclusions, and because the primary U-Th-bearing phase, titanite, has eU compositions only 100x higher than the magnetite (Table 2, 3), we do not believe inclusions can explain the magnitude of excess He. We thus interpret that MgHe ages older than ZFT reflect implantation across large areas of grain boundaries shared with titanite (Fig. 4D), and for the rest of the discussion we do not use or further discuss the two pseudo-euhedral crystals, as their measured ages are not geologically meaningful. However, we can conclude that the MgHe ages from the euhedral crystals of the RB1 sample are not significantly impacted by implantation and reflect cooling due to exhumation along the retrograde path.

Finally, the results of this study give some methodological insight into MgHe dating. First, CT imaging is essential for detecting the presence of mineral inclusions larger than 5 μm , as already stated by Cooperdock and Stockli (2016). Comparison of U-Th content for crystals with older MgHe ages can provide indirect evidence of the impact of rich U-Th inclusions below the CT-scan detection limit (<1 μm). Second, the removal of the 20 μm outer margin of the magnetite crystals, as recommended by Blackburn et al. (2007), is not always necessary. In fact, the result of this study shows that implantation is not always significant and depends on the petrological environment of magnetite (i.e. chlorite versus titanite zones), as well as the size of the crystal. Furthermore, alpha implantation along long grain boundaries shared with titanite, as documented in our zone 2 non-euhedral magnetites, if combined with diffusional migration of helium into the magnetite grain (Gautheron et al., 2012) may render abrasion an insufficient remedy, depending on cooling history. Thorough petrological characterization of mineral textures and compositions thus appears to be a necessary step of the MgHe method.

1.1. Origin of MgHe age dispersion

Significant MgHe age dispersion is encountered for euhedral RB1 magnetites (MgHe age $18.1 \pm 2.4 \text{ Ma}$, 13% at 1σ). MgHe age dispersion has also been reported in previous work in the HP-LT subduction complex on the island of Syros, Greece (Cooperdock and Stockli, 2016). This age dispersion is higher than typical analytical error (i.e. 5-10% for apatite and zircon) but similar or lower than frequently found in practice for apatite or zircon (U-Th)/He methods (e.g., Ault et al., 2019; Ketcham et al., 2018). Using investigations already published on the origin of apatite or zircon (U-Th)/He age dispersion, some factors affecting MgHe ages related to the impact of (i) U-Th zonation, (ii) slight alpha-implantation, or (iii) crystal-dependent He diffusion coefficient can be anticipated.

First, a slight impact of alpha-implantation could affect the MgHe age, as the U-Th content of the neighboring minerals could be slightly different. For example, U and Th content for chlorite of ~15 ppb has been determined for Zone 1 (Table 2), but slightly higher U-Th values are possible (Table 2). However, the large crystal size of the magnetite from this study reduces the impact of implantation. Nevertheless, other parameters can account for dispersion. For instance, Cooperdock and Stockli (2016) found similar MgHe age dispersion on abraded crystals (i.e. mechanical removal of the 20 μm border of the crystal that can have been affected by alpha implantation).

Second, due to the low U-Th content, analytical determination of zoning is difficult, and up to a 4x higher U concentration in the rim has been measured for three magnetite crystals (Table 2). Because the ablation spot is large (150 μm), the exact size of the U-Th-enriched rim is not known but can be similar to the one observed by Si-V analysis, i.e. 100- μm (Fig. 3). In this case, the presence of a 100 μm enriched U-Th rim will not have much impact on the ejection factor as it is much larger than the mean stopping distance (15 μm). If finer zoning exists, modeling can be performed (e.g., Farley et al., 1996; Gautheron et al., 2012) assuming that U-Th zoning follows Si and V zoning (Fig. 3C and D). Using the Monte Carlo code associated with Gautheron et al. (2012), we modeled a 400 μm radius sphere with a 50 μm rim depleted or enriched in U-Th by 50%, and as a worst-case scenario a rim containing all of the crystal's U-Th (i.e., no U-Th in the core). We obtained F_r ejection factors of 0.99, 0.96, and 0.76, respectively, implying a 25% MgHe age difference for the worst case. However, in comparing our bulk and in situ core and rim analyses we find no evidence of such severe zoning in U-Th, and we can estimate a maximum MgHe age dispersion component of only up to a few percent. Given that implantation can be from minerals with much more than 50% higher eU, it is likely to be a source of equal or greater dispersion.

Third, a defect- and/or composition-dependent He diffusion coefficient could also be invoked to explain age dispersion, as has been proposed and modeled for other minerals such as apatite and zircon (Gautheron et al., 2009; Flowers et al., 2009; Guenther et al., 2013). Indeed, damage due to radioactivity, and also crystal defects could trap or facilitate He diffusion within the crystal structure. A damage content of some 5% would be required to change the He diffusion coefficient significantly, as modeled for apatite (e.g., Gerin et al., 2017), which is unlikely given the low eU content of magnetite (1%). Alternatively, substitution by minor or trace elements could deform the crystal structure and thus modify He diffusion, as shown in apatite at the atomic scale (Djimbi et al., 2015). The magnetite crystals from RB1 have 0.5 wt% of minor elements, and if we assume similar effect as for apatite (Djimbi et al., 2015), no significant change in the closure temperature compared to pure magnetite is expected. This is highly speculative, as the composition of the volcanic magnetite used by Blackburn et al. (2007) is not known. The effect of minor elements in magnetite on He volume diffusion still needs to be investigated. It is also possible that fluid inclusions can act as traps for He, as has been proposed for apatite and zircon (Zeitler et al., 2017; Danišket al., 2017); this possibility could be further pursued with higher-resolution imaging and/or ramped heating experiments (McDannell et al., 2018).

Finally, we stress that there is currently only one experimental study documenting He diffusion kinetics in magnetite (Blackburn et al., 2007), and even that data set shows signs of complex release behavior. Further data are certainly required to build a more robust database of kinetic parameters and explore possible anomalous behaviors.

1.2. MgHe data inversion: resolving exhumation rate from the Rocher Blanc ophiolite

The petrological and geochemical arguments deduced from the RB1 sample analysis indicate that magnetite crystallized at $T > 250^\circ\text{C}$, as illustrated in Fig. 6, at temperature higher than the

MgHe closure temperature (T_c), and thus that MgHe ages obtained from euhedral magnetite of ca. $18.1 \pm 2.4 \text{ Ma}$ correspond to cooling ages of the Rocher Blanc ophiolite (Fig. 6). Specifically, for the dated RB1 magnetites, which all have similar sizes (Table 3), T_c ranges from 242 to 248 $^\circ\text{C}$ for sphere-equivalent radii of 362 to 483 μm and a cooling rate of 10 $^\circ\text{C}/\text{Ma}$. MgHe ages derived from

Table 4
Thermal history inverse modeling parameters.

1. Thermochronologic data	
Samples and data used	AFT and ZFT data from Schwartz et al. (2007) MgHe data from this paper: Table 2, samples RB1-3, 4, 5, 7, and 10
Data treatment: Dates, uncertainties, and other relevant constraints	
<u>AFT data</u>	Kinetics: Apatite assumed to have $Cl = 0$ apfu Uncertainty model: Asymmetric 95% bounds
<u>ZFT data</u>	Initial mean track length: N/A; no track length data available Uncertainty model: Asymmetric 95% bounds
<u>MgHe data</u>	Uncertainty model: Uniform 15% (1SE) uncertainty
2. Additional geologic information and constraint placement	
Present-day temperature	20 °C
Initial constraint	Assumed peak HP-LT conditions: 350 ± 20 °C at 58 ± 4 Ma
T-t path complexity	HeFTy code E3/50: Paths episodic, halved 3 times, with maximum cooling rate 50 °C/m.y.
3. System- and model-specific parameters	
AFT annealing model:	Ketcham et al. (1999)
ZFT annealing model:	Ketcham (2019)
MgHe diffusion parameters:	Blackburn et al. (2007)
Modeling code:	HeFTy v1.9.3
Statistical fitting criteria:	HeFTy default
Ending condition:	Models run until 50 good fits found

are sandwiched between ZFT and AFT ages as expected by their thermal sensitivity, and in fact shed further light on the thermal sensitivity of the ZFT method, supporting a ZFT $T_c > 260$ °C. Fig. 6

summarizes the P-T path for RB1 sample, including the magnetite growth field during the retrograde path and the time constraint obtained from AFT, ZFT and MgHe ages.

5.4.1. MgHe data inversion

The thermal history of the studied area was retrieved using the HeFTy software (Ketcham, 2005b) by inverse modeling of MgHe, AFT and ZFT low temperature thermochronometric data. HeFTy uses a constrained Monte Carlo scheme that poses a large number of candidate time-temperature (t-T) paths, and retains those that fit the thermochronometric data to a “good” (closer than statistical expectation for a random sample) or “acceptable” (does not fail a 95% confidence test) extent. For the inversions the fission-track annealing models by Ketcham et al. (1999) and Ketcham (2019) were used for AFT and ZFT data, respectively. For MgHe ages, the sphere-equivalent radii (R_s) of each crystal and He diffusion parameters from Blackburn et al. (2007) were used. In detail, the HeFTy software models (i) the fission-track production and annealing in apatite and zircon, and (ii) helium production, taking into account ejection and diffusion, in magnetite. In this way, the data inversion identifies a family of potential cooling histories by using 17 t-T nodes randomly placed to define a cooling-only path with a maximum allowed cooling rate of 50 °C/m.y. over any segment. In addition to the MgHe, AFT and ZFT data, the peak HP-LT metamorphic conditions for the Rocher Blanc ophiolite massif as reported in Fig. 6, estimated to be 350 ± 20 °C at 58 ± 4 Ma (Agard et al., 2002) is used as a starting point. Further model inputs are listed in Table 4.

Thermal history modeling was performed with AFT-ZFT alone, with MgHe data alone and with all three combined (AFT-ZFT and MgHe). First, modeling was done with interpolated AFT and ZFT ages for RB1 sample assuming that ages vary linearly with the sample position on a W-E transect (Schwartz et al., 2007) (Fig. 1), and with and without MgHe data. Second, inversions were also performed with AFT and ZFT data from RN and CG samples, that represent the available data geographically framing the RB ophiolite (Fig. 1C), and with and without MgHe data. Finally, for comparison, the AFT-ZFT data and the MgHe data separately for RB1 sample were inverted. For modeling of MgHe data, all euhedral grains were individually included. The computed thermal histories

are reported on Fig. 7. In the on-line supplement, Fig. S1 presents the modeling inversion results obtained for AFT and ZFT data of CG and RN samples.

5.4.2. Thermal history modeling

The inversion of the MgHe data alone or with the AFT and ZFT literature data allows us to refine the final t-T exhumation history of the Rocher Blanc ophiolite massif, while also verifying good consistency with AFT and ZFT data. First, model outputs showing the set of good and acceptable fits, and their weighted mean, demonstrate that the MgHe data provide time constraints at ca. 230-240 °C (Fig. 7A) whereas ZFT and AFT ages put constraints on the Rocher Blanc ophiolite cooling history at 280- and 100-°C (Fig. 7B) respectively. In particular, the MgHe data refine the thermal history by requiring that the rapid phase of cooling did not commence until after 20 Ma (Fig. 7C). The three systems are thus complementary with respect to the temperature range that they cover. The apparent consistency between MgHe, AFT and ZFT cooling ages suggests that the He diffusion data obtained at 1 bar by diffusion experiments in vacuum at temperatures between 350 and 620 °C over several days by Blackburn et al. (2007) can be extended to geological conditions and timescales. As the AFT and ZFT data for RB1 sample are extrapolated from a different locality, we also ran models with AFT and ZFT ages from samples CG and RN (Fig. S1). The resulting cooling histories only slightly differ from those obtained with the extrapolated Rocher Blanc ophiolite ages (Fig. S1) supporting the relevance of this thermal modeling approach.

1.2. Final exhumation of the Rocher Blanc ophiolite: geodynamic implications

The thermal history obtained using the combination of thermochronometric methods (AFT-ZFT and MgHe data) brings strong constraint on the final exhumation of the Rocher Blanc ophiolite and also on the Schistes lustrés units of the Piedmont zone (Western Alps). Our thermal modeling reveals that the RB1 sample has undergone nonlinear cooling and records a major change in the thermal pathway at 20 Ma (Fig. 7C). During the first exhumation stage, from 55 to 20 Ma, the sample recorded slow cooling from 350 to 300 °C associated with an extensive exhumation from 30 to 10 km (Fig. 6). The exhumation of 20-km of rocks from the Alpine orogenic wedge cannot be accounted for by sur-

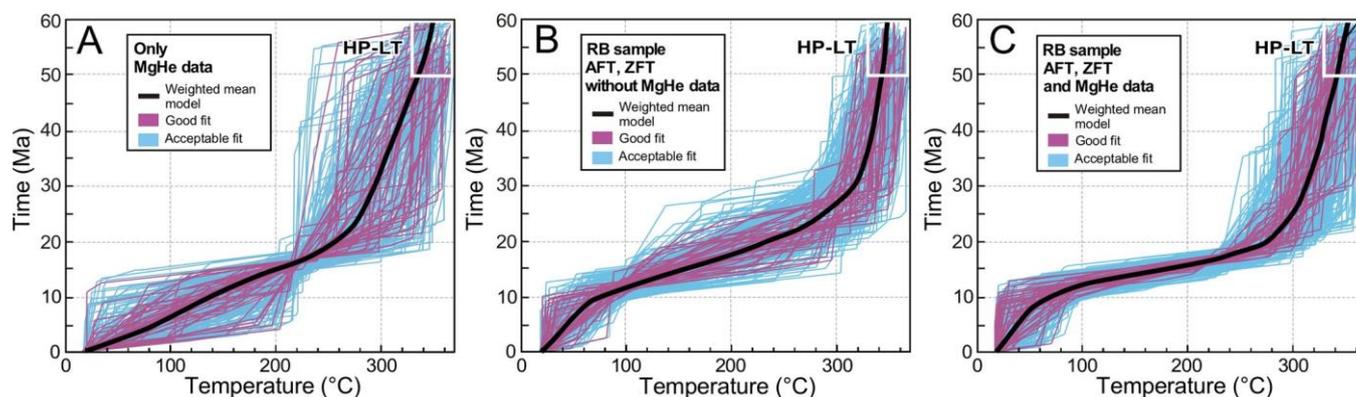


Fig. 7. Thermochronological data inversion modeling of the HP-LT Rocher Blanc RB ophiolite using HeFTy software (Ketcham, 2005). **(A)** T-t pathways obtained for MgHe data inversion only. **(B)** T-t pathways obtained for AFT and ZFT data inversion only. **(C)** T-t paths obtained for joint AFT, ZFT and MgHe data inversion.

face denudation (i.e. erosion) only. Large exhumation with limited cooling rather corresponds to exhumation in ductile conditions related to subduction dynamics and underplating processes (Agard et al., 2001). During ductile exhumation the sample passes from blueschist to greenschist conditions with a mean exhumation rate lower than 1 mm/yr, calculated using the depth and time constraints (Fig. 6A and 7). Over the second exhumation stage, from 20 Ma to 10 Ma, the RB1 sample records rapid cooling from 300 to 100 °C (Fig. 7) associated with an exhumation from 10 to 3 km (Fig. 6A). This exhumation and strong change of cooling rate reflect denudation in the brittle conditions. A mean exhumation rate of 0.7 mm/yr can be deduced (Fig. 6A and 7). The last information of the thermal history is given by the final exhumation stage recorded by AFT data and an exhumation of 3 km over 10 Ma leading to a mean lower exhumation rate of 0.3 mm/yr (Fig. 7). Interestingly, the sample records similar exhumation rate in ductile and brittle domains around <1 mm/yr, but significant cooling rate variations. The change at 20 Ma corresponds to the passage of the Rocher Blanc ophiolite below the transition from ductile to brittle conditions in the lower grade of the greenschist facies conditions (~250 °C) during the retrograde path.

The final exhumation recorded by the thermal history reflects denudation at brittle conditions (Fig. 7), where denudation is related to erosion linked to relief creation. The relief creation is associated to a westward tilting of the Schistes lustrés units (Tricart et al., 2004; Schwartz et al., 2009), as a response to the upward indentation of the Dora Maira massif. Indeed, the crustal scale geometry of the internal zone is characterized by the presence of Apulian mantle in a superficial position (Fig. 8), at 12 kilometers below the Dora Maira massif (Lardeaux et al., 2006; Zhao et al., 2015). This portion of cold and rigid mantle acts as an indenter that allowed the deformation of the thinned Briançonnais margin by crustal underthrust process constituting a continental subduction wedge that forms the current basement of the Piedmont zone (oceanic subduction wedge in Fig. 8). This continental subduction wedge was overthrust on the European crust by the activation of the crustal Penninic Frontal Thrust (PFT in Fig. 8) at 34 Ma (Dumont et al., 2012).

Taking in consideration the MgHe data of this study, the AFT-ZFT data of Piedmont zone (Schwartz et al., 2007) and AFT data of the internal crystalline Massif of Dora Maira (Beucher et al., 2012), we can illustrate the evolution of the area with their respective positions through time in the orogenic wedge (Fig. 8). At present-day, all samples crop out at similar elevations (>2000 m a.s.l.) for the Piedmont zone and at lower elevation (<1500 m a.s.l.) for Dora Maira. At present-day the global shortening affects the front of the European foreland (Schwartz et al., 2017), and allows the uplift and

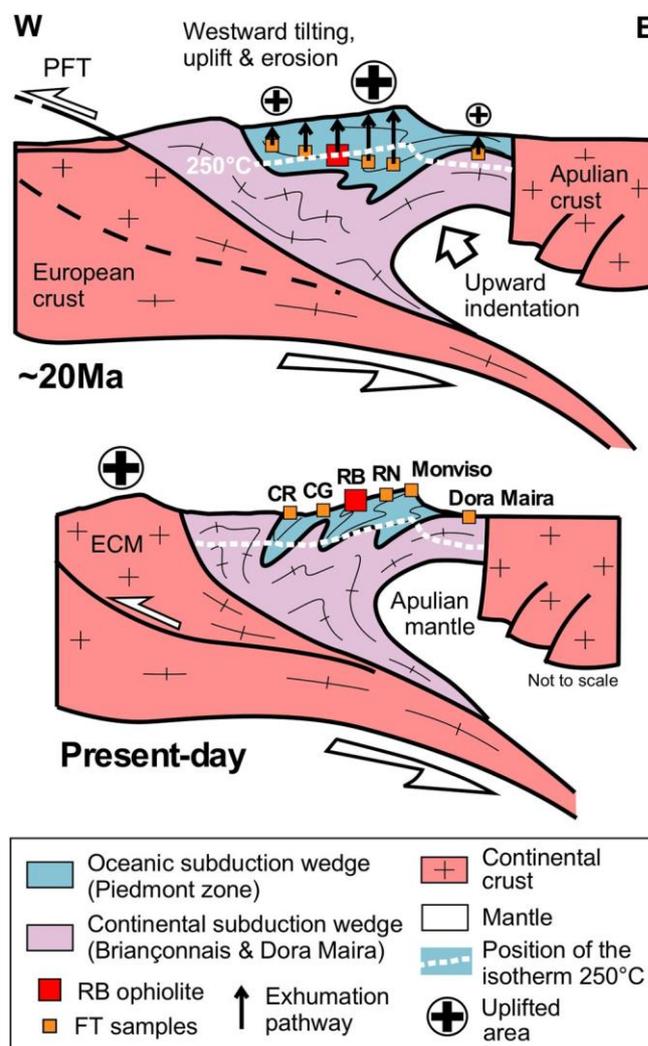


Fig. 8. Schematic evolution of the Western Alps between France and Italy 20 Ma ago and at present-day. At 20 Ma, the Penninic Frontal Thrust (PFT) is already active since 10 Myr associated with the mantle upward indentation, and the AFT-ZFT and MgHe dated samples have started to be exhumed in the brittle condition (above 250 °C). The samples record differential exhumation related with the westward tilting and uplift. One representative sample from Dora Maira massif is represented, where AFT ages of 20-25 Ma have recorded by Beucher et al. (2012).

exhumation of the external crystalline massifs (Pelvoux, Beucher et al., 2012) (Fig. 8). Using the AFT-ZFT and MgHe ages and thermal sensitivity of the thermochronometric systems for all the samples, we can reconstruct their position at depth 20 Ma ago. Firstly, the samples CR from Schistes lustrés and from Dora Maira present AFT age of 20–25 Ma indicating a shallow position around 3 km (assuming an AFT closure temperature of 100 °C and a thermal gradient of 25 °C). The position at depth for the other samples from the Piedmont zone need to be progressively deeper from east to west (Fig. 8). RB1 sample was passing the 250 °C isotherm 20 Ma based on the thermal history obtained in this study (Fig. 7). From 20 Ma to present-day, the Piedmont zone has recorded a differential exhumation with a westward tilting and uplift that is recorded by the youngest ages to the east in the Monviso (Fig. 8).

This exhumation is controlled by the upward indentation of the Apulian mantle producing the global tilting of the Piedmont zone (Fig. 8).

1. Conclusions

This study contributes to the understanding of the formation conditions of magnetite in HP-LT ophiolite and to the use of magnetite (U-Th-Sm)/He as a thermochronometer to quantify the exhumation history. We demonstrate that a comprehensive characterization of magnetite crystals and crystallization environment is needed in conjunction with MgHe dating in order to interpret the age data.

We specifically focused on one sample (RB1) from the Rocher Blanc massif that is an ophiolitic body embedded in the Schistes lustrés units (Western Alps, France), which contains abundant magnetite. This sample recorded middle-temperature blueschist facies conditions and was overprinted by greenschist conditions during exhumation. We show that for the RB1 sample, magnetite crystallized in two zones of distinct chemistry, that originated from magmatic relictual zones, with euhedral and pseudo-euhedral grains with a dominant chlorite or titanite mineralogy, respectively. In addition, the petrological and magnetite geochemical analyses (e.g. V and Si) indicate that magnetite crystallized during the retrograde metamorphic path under greenschist conditions ($T > 250$ °C). The Si and V zoning observed in euhedral and pseudo-euhedral magnetite grains reinforce the fact that both type of magnetite crystallized under same physical conditions. The pseudo-euhedral magnetite, crystallizing in dominant titanite mineralogy, present older MgHe ages compared to euhedral magnetite. The old MgHe ages are interpreted by the impact of alpha-implantation from U-Th-rich neighbor minerals (e.g., titanite). On the contrary, alpha-implantation in euhedral magnetite crystallizing in chlorite dominant zone is insignificant, as chlorite contain similar U-Th content than magnetite. The MgHe ages derived from euhedral magnetite range from 14.8 \pm 2.1 to 20.9 \pm 3.0 Ma, sandwiched between ZFT and AFT ages as expected. The MgHe data along with AFT and ZFT data were inverted for the first time to refine the local thermal history. The MgHe data suggest that fast cooling was delayed until 20 Ma, as opposed to the less constrained 26 Ma that would be inferred from the ZFT and AFT ages alone. The MgHe data suggest that the RB1 sample has undergone an exhumation in ductile conditions related to subduction dynamics and underplating processes, followed by an exhumation reflecting denudation by erosion at brittle conditions. Considering all thermochronometric data along the Western Alps, we propose that the exhumation is controlled by the upward indentation of the Apulian mantle producing the global tilting of area and associated erosion.

Additional work on U-Th zoning in magnetite and He diffusion

in magnetite will be necessary in the future, as the thermal inversion interpretation is contingent on the Blackburn et al. (2007)

kinetic parameters being correct. Nevertheless, the present study further demonstrates that MgHe can be used as a low-temperature thermochronometer to date HP ultramafic final exhumation and the ductile-brittle transition opening new avenues of research. This method effectively complements the available thermochronological tools, making it a powerful tool for emerging applications.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work has been funded thanks to TelluS-SYSTER INSU 2016 project and CNRS Delegation of S. Schwartz. The UTCT lab is supported by NSF-EAR-IF grant EAR-1762458 to R. Ketcham. Jessie Maisano is thanked for her help during CT scanning. V. Batanova, V. Magnien and N. Findling are thanked for the technical support of microprobe and SEM analysis. B. Guéguen is warmly thanked for her help during the magnetite chemical dissolution part. The three anonymous reviewers and An Yin editor are warmly thanked for their constructive reviews.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found on-line at <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116359>.

References

- Agard, P., Jolivet, L., Goffé, B., 2001. Tectonometamorphic evolution of the Schistes Lustrés complex: implications for the exhumation of HP and UHP rocks in the Western Alps. *Bull. Soc. Géol. Fr.* 172, 617–636.
- Agard, P., Monié, P., Jolivet, L., Goffé, B., 2002. Exhumation of the Schistes Lustrés complex: in situ laser probe $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ constraints and implications for the Western Alps. *J. Metamorph. Geol.* 20, 599–618.
- Allard, T., Gautheron, C., Bressan-Riffel, S., Balan, E., Selo, M., Fernandes, B.S., Pinna-Jamme, R., Derycke, A., Morin, G., Taitson Bueno, G., Do Nascimento, N.R., 2018. Combined dating of goethites and kaolinites from ferruginous duricrusts. Deciphering the Late Neogene erosion history of Central Amazonia. *Chem. Geol.* 479, 136–150.
- Alt, J.C., Schwarzenbach, E.M., Früh-Green, G.L., Shanks III, W.C., Bernasconi, S.M., Garrido, C.J., Crispini, L., Gaggero, L., Padron-Navarta, J.A., Marchesi, C., 2013. The role of serpentinites in cycling of carbon and sulfur: seafloor serpentinization and subduction metamorphism. *Lithos* 178, 40–54.
- Ault, A.K., Gautheron, C., King, G.E., 2019. Innovations in (U-Th)/He, fission-track, and trapped-charge thermochronometry with applications to earthquakes, weathering, surface-mantle connections, and the growth and decay of mountains. *Tectonics*. <https://doi.org/10.1029/2018TC005312>.
- Beucher, R., van der Beek, P., Braun, J., Batt, G.E., 2012. Exhumation and relief development in the Pelvoux and Dora-Maira analysis and inversion of thermochronological age transects. *J. Geophys. Res.* 117, F03030.
- Blackburn, T.J., Stockli, D.F., Walker, J.D., 2007. Magnetite (U-Th)/He dating and its application to the geochronology of intermediate to mafic volcanic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* 259, 360–371.
- Brunet, F., 2019. Hydrothermal production of H_2 and magnetite from steel slags: a geo-inspired approach based on olivine serpentinization. *Front. Earth Sci.* 7. <https://doi.org/10.3389/feart.2019.00017>.
- Cooperdock, E.H., Stockli, D.F., 2016. Unraveling alteration histories in serpentinites and associated ultramafic rocks with magnetite (U-Th)/He geochronology. *Geology* 44, 967–970.
- Cooperdock, E.H., Stockli, D.F., 2018. Dating exhumed peridotite with spinel (U-Th)/He chronometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 489, 219–227.
- Cooperdock, E.H., Ketcham, R.A., Stockli, D.F., 2019. Resolving the effects of 2D versus 3D grain measurements on (U-Th)/He age data and reproducibility. *Geochronology* 1, 17–41.
- Danišik, M., McInne, B.I.A., Kirkland, C.L., McDonald, B.J., Evans, N.J., Becker, T., 2017. Seeing is believing: visualization of He distribution in zircon and implications for thermal history reconstruction on single crystals. *Sci. Adv.* 3, e1601121. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601121>.

- Dare, S.A.S., Barnes, S.J., Beaudouin, G., Méric, J., Boutroy, E., Potvin-Doucet, C., 2014. Trace elements in magnetite as petrogenic indicators. *Miner. Depos.* 49, 785–796.
- Debret, B., Andreani, M., Munoz, M., Bolfan, N., Carlut, J., Nicollet, C., Schwartz, S., Trcera, N., 2014. Iron oxidation state in serpentine during subduction: implications on the nature of the released fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* 400, 206–218.
- Deditius, A.P., Reich, M., Simon, A.C., Suvorova, A., Knipping, J., Roberts, M.P., Rubanov, S., Dodd, A., Saunders, M., 2018. Nanogeochimistry of hydrothermal magnetite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 173, 46. <https://doi.org/10.1007/s00410-018-1474-1>.
- Djimbi, D.M., Gautheron, C., Roques, J., Tassan-Got, L., Gerin, C., Simoni, E., 2015. Impact of apatite chemical composition on (U-Th)/He thermochronometry: an atomistic point of view. *Geochim. Cosmochim. Acta* 167, 162–176.
- Dodson, M.H., 1973. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* 40, 259–274.
- Dumont, T., Schwartz, S., Guillot, S., Simon-Labrie, T., Tricart, P., Jourdan, S., 2012. Structural and sedimentary records of the Oligocene revolution in the Western Alps. *J. Geodyn.* 56–57, 18–38.
- Fanale, F.P., Kulp, J.L., 1962. The helium method and the age of the Cornwall Pennsylvania magnetite. *Econ. Geol.* 57, 735–746.
- Farley, K.A., Wolf, R.A., Silver, L.T., 1996. The effects of long alpha-stopping on (U-Th)/He ages. *Geochim. Cosmochim. Acta* 21, 4223–4229.
- Farley, K., 2002. (U-Th)/He dating: techniques, calibrations, and applications. In: *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry*. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, pp. 819–844.
- Flowers, R., Ketcham, R.A., Shuster, D., Farley, K.A., 2009. Apatite (U-Th)/He thermochronology using a radiation damage accumulation and annealing model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2347–2365.
- Gallagher, K., Brown, R., Johnson, C., 1998. Fission track analysis and its applications to geological problems. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 26, 519–572.
- Gautheron, C., Tassan-Got, L., Barbarand, J., Pagel, M., 2009. Effect of alpha-damage annealing on apatite (U-Th)/He thermochronology. *Chem. Geol.* 266, 166–179.
- Gautheron, C., Tassan-Got, L., Ketcham, R.A., Dobson, K.J., 2012. Accounting for long alpha-particle stopping distances in (U-Th-Sm)/He geochronology. 3D modeling of diffusion, zoning, implantation, and abrasion. *Geochim. Cosmochim. Acta* 96, 44–56.
- Gerin, C., Gautheron, C., Oliviero, E., Bachelet, C., Djimbi, D.M., Seydoux-Guillaume, A.M., Tassan-Got, L., Sarda, P., Roques, J., Garrido, F., 2017. Influence of vacancy damage on He diffusion in apatite investigated at atomic to mineralogical scales. *Geochim. Cosmochim. Acta* 197, 87–103.
- Guenther, W., Reiners, P.W., Ketcham, R., Nasdala, L., Giester, G., 2013. Helium diffusion in natural zircon: radiation damage, anisotropy, and the interpretation of zircon (U-Th)/He thermochronology. *Am. J. Sci.* 313, 145–198.
- Guillot, S., Schwartz, S., Reynard, B., Agard, P., Prigent, C., 2015. Tectonic significance of serpentinites. *Tectonophysics* 646, 1–19.
- Ketcham, R.A., Donelick, R.A., Carlson, W.D., 1999. Variability of apatite fission-track annealing kinetics III: extrapolation to geological time scales. *Am. Mineral.* 84, 1235–1255.
- Ketcham, R.A., 2005a. Computational methods for quantitative analysis of three-dimensional features in geological specimens. *Geosphere* 1, 32–41.
- Ketcham, R.A., 2005b. Forward and inverse modeling of low-temperature thermochronometry data. *Rev. Mineral. Geochem.* 58, 275–314.
- Ketcham, R.A., Gautheron, C., Tassan-Got, L., 2011. Accounting for long alpha-particle stopping distances in (U-Th-Sm)/He geochronology: refinement of the baseline case. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 7779–7791.
- Ketcham, R.A., van der Beek, P., Barbarand, J., Bernet, M., Gautheron, C., 2018. Reproducibility of thermal history reconstruction from apatite fission-track and (U-Th)/He data. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 19, 2411–2436.
- Ketcham, R.A., 2019. Fission track annealing: from geologic observations to thermal modeling. In: *Fitzgerald, P., Malusa, M. (Eds.), Fission Track Thermochronology and Its Application to Geology*. In: *Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment*. Springer, pp. 49–75.
- Klein, F., Bach, W., McCollom, T.M., 2013. Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Lithos* 178, 55–69.
- Klein, F., Bach, W., Humphris, S., Kahl, W.A., Jöns, N., Moskowitz, B., Berquó, T., 2014. Magnetite in seafloor serpentinite – some like it hot. *Geology* 42, 135–138.
- Lafay, R., Deschamps, F., Schwartz, S., Guillot, S., Godard, M., Debret, B., Nicollet, C., 2013. High-pressure serpentinites, a trap-and-release system controlled by metamorphic conditions: example from the Piedmont zone of the western Alps. *Chem. Geol.* 343, 38–54.
- Lardeaux, J.M., Schwartz, S., Tricart, P., Paul, A., Guillot, S., Béthoux, N., Masson, F., 2006. A crustal-scale cross-section of the southwestern Alps combining geo-physical and geological imagery. *Terra Nova* 18 (6), 412–422.
- Lemoine, M., Bas, T., Arnaud-Vanneau, A., Arnaud, H., Dumont, T., Gidon, M., Bourbon, M., de Graciansky, P.C., Rudkiewicz, J.L., Megard-Galli, J., Tricart, P., 1986. The continental margin of the Mesozoic Tethys in the Western Alps. *Mar. Pet. Geol.* 3, 179–199.
- Li, X.P., Rahn, M., Bucher, K., 2004. Serpentinites of the Zermatt-Saas ophiolite complex and their texture evolution. *J. Metamorph. Geol.* 22, 159–177.
- McDannell, K.T., Zeitler, P.K., Janes, D.J., Idleman, B.D., Fayon, A.K., 2018. Screening apatites for (U-Th)/He thermochronometry via continuous ramped heating: He age components and implications for age dispersion. *Geochim. Cosmochim. Acta* 223, 90–106.
- Merkulova, M.V., Muñoz, M., Brunet, F., Vidal, O., Hattori, K., Vantelon, D., Trcera, N., Huthvelker, T., 2017. Experimental insight into redox transfer by iron- and sulfur-bearing serpentinite dehydration in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* 479, 133–143.
- Murakami, M., Yamada, R., Tagami, T., 2006. Short-term annealing characteristics of spontaneous fission tracks in zircon: a qualitative description. *Chem. Geol.* 227, 214–222.
- Nadoll, P., Angerer, T., Mauk, J.L., French, D., Walshe, J., 2014. The chemistry of hydrothermal magnetite: a review. *Ore Geol. Rev.* 16, 1–32.
- Pognante, U., Kienast, J.R., 1986. Blueschist and eclogite transformations in Fe-Ti gabbros. A case from the Western Alps ophiolites. *J. Petrol.* 28, 271–292.
- Rahn, M.K., Brandon, M., Batt, G.E., Garver, J., 2004. A zero-damage model for fission-track annealing in zircon. *Am. Mineral.* 89, 473–484.
- Spiegel, C., Kohn, B., Belton, D., Berner, Z., Gleadow, A., 2009. Apatite (U-Th-Sm)/He thermochronology of rapidly cooled samples: the effect of He implantation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 285, 105–114.
- Schwartz, S., Allemand, P., Guillot, S., 2001. Numerical model of the effect of serpentinites on the exhumation of eclogitic rocks: insights from the Monviso ophiolitic massif (western Alps). *Tectonophysics* 342, 193–206.
- Schwartz, S., Gautheron, C., Audin, L., Dumont, T., Nomade, J., Barbarand, J., Pinna-Jamme, R., van der Beek, P., 2017. Foreland exhumation controlled by crustal thickening in the Western Alps. *Geology* 45, 139–142.
- Schwartz, S., Lardeaux, J.M., Tricart, P., Guillot, S., Labrin, E., 2007. Diachronous exhumation of HP-LT metamorphic rocks from south-western Alps: evidence from fission-track analysis. *Terra Nova* 19, 133–140.
- Schwartz, S., Tricart, P., Lardeaux, J.M., Guillot, S., Vidal, O., 2009. Late tectonic and metamorphic evolution of the Piedmont accretionary wedge (Queyras Schistes lustrés, western Alps): evidences for tilting during Alpine collision. *Geol. Soc. Am. Bull.* 121, 502–518.
- 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.
- Shimazaki, H., 1998. On the occurrence of silician magnetites. *Resour. Geol.* 48, 23–29.
- Tricart, P., Schwartz, S., Sue, C., Lardeaux, J.M., 2004. Evidence of synextension tilting and doming during final exhumation from analysis of multistage faults (Queyras Schistes lustrés, Western Alps). *J. Struct. Geol.* 26, 1633–1645.
- Tricart, P., Schwartz, S., 2006. A north - south section across the Queyras Schistes lustrés (Piedmont zone, Western Alps): synclinal refolding of a subduction wedge. *Eclogae Geol. Helv.* 99, 429–442.
- Zhao, L., Paul, A., Solarino, S., Guillot, S., Malusà, M., Zheng, T., Aubert, C., Salimbeni, S., Dumont, T., Schwartz, S., Pondrelli, S., Zhu, R., Wang, Q., 2015. First seismic evidence for continental subduction beneath the Western Alps. *Geology* 43, 815–818. <https://doi.org/10.1130/G36833.1>.
- Zeitler, P.K., Enkelmann, E., Thomas, J.B., Watson, E.B., Ancuta, L.D., Idleman, B.D., 2017. Solubility and trapping of helium in apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 209, 1–8.

A1.2. Role of Defects and Radiation Damage on He Diffusion in Magnetite:
Implication for (U-Th)/He Thermochronology; Minerals, Bassal et al. (2022)

Article

Role of Defects and Radiation Damage on He Diffusion in Magnetite: Implication for (U-Th)/He Thermochronology

Fadel Bassal ¹, Jérôme Roques ¹, Marianna Corre ², Fabrice Brunet ², Richard Ketcham ³ , Stéphane Schwartz ² , Laurent Tassan-Got ¹ and Cécile Gautheron ^{4,*}

¹ IJCLab, Université Paris-Saclay, CNRS/IN2P3, 91405 Orsay, France; fadel.bassal@live.fr (F.B.); jerome.roques@universite-paris-saclay.fr (J.R.); tassango@ijclab.in2p3.fr (L.T.-G.)

² ISTERre, Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, Université Gustave Eiffel, 38000 Grenoble, France; marianna.corre@univ-grenoble-alpes.fr (M.C.); fabrice.brunet@univ-grenoble-alpes.fr (F.B.); stephane.schwartz@univ-grenoble-alpes.fr (S.S.)

³ Jackson School of Geosciences, The University of Texas at Austin, Austin, TX 78712, USA; ketcham@jsg.utexas.edu

⁴ Geosciences Paris Saclay (GEOPS), Université Paris Saclay, 91404 Orsay, France

* Correspondence: cecile.gautheron@universite-paris-saclay.fr

Abstract: The discovery of He retentivity in magnetite has opened up the use of the magnetite (U-Th)/He method as a thermochronometer to date the exhumation of mafic and ultramafic rocks, and also as a chronometer to date magnetite crystallization during serpentinization. However, published He diffusion data reveal more complex behavior than expected. To resolve this issue and generalize the understanding of He retention in magnetite, we conducted a multiscale theoretical study. We investigated the impact of natural point-defects (i.e., vacancies unrelated to radiation damage) and defects associated with radiation damage (i.e., vacancies and recoil damage that form amorphous zones) on He diffusion in magnetite. The theoretical results show that He diffusion is purely isotropic, and that defect-free magnetite is more He diffusive than indicated by experimental data on natural specimen. Interestingly, the obtained theoretical trapping energy of vacancies and recoil damage are very similar to those obtained from experimental diffusion data. These results suggest that He diffusion in magnetite is strongly controlled by the presence of vacancies and radiation damage, even at very low damage dose. We propose that, when using magnetite (U-Th)/He thermochronometry, the impact of vacancies and radiation damage on He retention behavior should be integrated.

Keywords: magnetite; (U-Th)/He; geochronology; thermochronology; Density Functional Theory; He diffusion



Citation: Bassal, F.; Roques, J.; Corre, M.; Brunet, F.; Ketcham, R.; Schwartz, S.; Tassan-Got, L.; Gautheron, C. Role of Defects and Radiation Damage on He Diffusion in Magnetite: Implication for (U-Th)/He Thermochronology. *Minerals* **2022**, *12*, 590. <https://doi.org/10.3390/min12050590>

Academic Editor: Jim Lee

Received: 9 March 2022

Accepted: 2 May 2022

Published: 6 May 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Magnetite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) crystallizes in a wide variety of geological environments through magmatic and hydrothermal processes, and can also be found as a detrital or authigenic mineral in sedimentary rocks [1,2]. It is a common accessory mineral in magmatic Ni–Cu–Platinum-Group Element (PGE) sulfide deposits from massive sulfide ores [3,4]. Hydrothermal magnetite is found in porphyry Cu–Mo–Au deposits [5,6]. Magnetite is also a primary constituent of iron oxide–apatite (IOA) deposits, or Kiruna-type, for which a magmatic versus hydrothermal origin is still debated (e.g., [7,8]). In addition to the interest in magnetite as a petrogenetic indicator for ore deposits [4,6,9,10], magnetite has also received a lot of attention as a product of serpentinization of the lithospheric mantle at slow-spreading ridges owing to its remarkable physical [11,12] and chemical properties [13–16].

Due to the petrological importance of magnetite, during the last fifteen years special attention has been devoted to the development and application of the magnetite (U-Th)/He thermo-geochronology method (e.g., [17–21]). Knowledge of helium diffusivity in magnetite is a prerequisite for the geological interpretation of magnetite (U-Th)/He data. The

first and only He diffusion dataset was obtained on a magnetite crystal from the Bala Cretaceous kimberlite [17] and revealed He retentive behavior, with a calculated closure temperature of ~ 250 °C assuming 10 °C/Myr cooling and a sphere equivalent radius of 250 μm . The discovery of such a high closure temperature has paved the way for research into the use of the magnetite (U-Th)/He method to date the exhumation of mafic and ultramafic rocks [19,21], which are characterized by a scarcity of minerals that can be analyzed with (U-Th)/He thermochronometers. This new tool has been used to constrain the timing and duration of fossil hydrothermal mineralization and on serpentinite exhumation in a subduction-collision zone [20,22], respectively. In combination with ^3He production data, the magnetite (U-Th)/He method has been used to access the cosmic-ray exposure ages of detrital magnetite [23].

However, the He diffusion dataset obtained on the Bala magnetite also revealed a complex He diffusion pattern at low temperatures, with a few percent of the He released at a lower temperature than expected [17]. In order to understand this unexpected behavior and to better constrain the diffusion and thus the retention of He in magnetite, we have developed a theoretical approach to model He diffusion in magnetite. With this approach, we can probe the effect of crystal defects on He diffusivity, which may actually account for the low temperature He diffusion behavior observed by Blackburn et al. [17]. We used the multiscale theoretical approach developed in our team, which was successfully used in previous works [24–29]. The combined theoretical and experimental data demonstrate that the impact of crystal defects (e.g., Frenkel pairs) and alpha recoil damage must be considered when characterizing He diffusive behavior over geological time scales.

1. Materials and Methods

1.1. Theoretical Multiscale He Diffusion Modeling

The multiscale approach combines periodic Density Functional Theory (DFT) calculations at the atomic scale [30,31] and Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations [26] at the macroscopic scale. DFT calculations were performed to characterize the interstitial and vacancy sites for He insertion into the magnetite crystal model. The minimum-energy pathway (MEP) of the He diffusion process between sites was characterized using the Nudged Elastic Band (NEB) method [32,33]. The migration energy between He sites was calculated, and KMC simulations were carried out to determine the He effective activation energy and diffusion coefficient.

1.1.1. Theoretical Computational Details

We first optimized a magnetite crystal cell starting from the chemical formula $[\text{Fe}^{3+}]^A[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]^B\text{O}_4$ where A corresponds to tetrahedral sites occupied by the Fe^{3+} and B corresponds to octahedral sites occupied by an equal number of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions [34]. Under geological conditions, Fe_3O_4 crystallizes in the spinel structure with a face-centered cubic (FCC) unit cell which is characterized by a lattice constant of 8.396 Å [35,36]. The cubic cell contains 32 O^{2-} anions, 16 Fe^{3+} cations and 8 Fe^{2+} cations. The FCC oxygen lattice defines 64 tetrahedral interstices and 32 octahedral ones. Fe^{3+} cations occupy 8 of the 64 tetrahedral sites, whereas the octahedral sites are occupied by 8 Fe^{2+} and 8 Fe^{3+} ions. Figure 1 shows the crystal structure of one cell used in this study, with tetrahedral and octahedral Fe sites.

In addition, as magnetite belongs to the class of ferrites, its ferrimagnetism properties were incorporated into the calculations. Magnetite lattice is composed of two magnetic ferromagnetic sub-lattices that are anti-ferromagnetically coupled together. The net magnetic moment of sub-lattice A is anti-parallel to the net magnetic moment of sub-lattice B. Spins of tetrahedral $[\text{Fe}^{3+}]^A$ and octahedral $[\text{Fe}^{3+}]^B$ cancel each other, and the ferrimagnetism properties of magnetite depend only on the octahedral $[\text{Fe}^{2+}]^B$. Unlike paramagnetic materials, ferrimagnetic substances such as magnetite are characterized by a net spin. To characterize the magnetic properties of magnetite, in particular for its iron atoms, we used spin-polarized DFT calculations. To be consistent with our previous studies [27–29], we chose the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) functional exchange correlation potential.

Structural, electronic and magnetic proprieties of pure magnetite cubic unit cell are first investigated and compared to literature results.

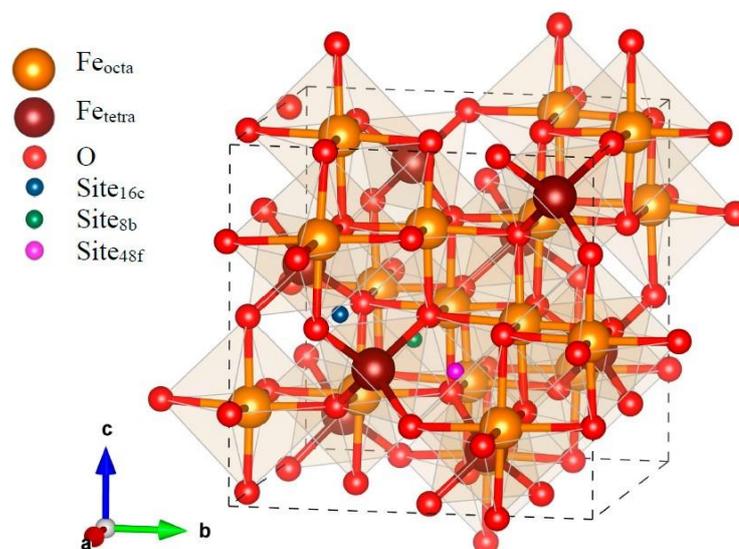


Figure 1. Magnetite unit-cell used in this study for DFT calculations, with the three possible He insertion sites (16c, 8b and 48f).

The cubic unit cell (Table 1 and Figure 1) has been considered as large enough to avoid a volume dilation of the system after He atom addition. Nevertheless, we performed numerous additional calculations with a super-cell characterized by a duplication along the a -axis ($2v_1 \times v_2 \times v_3$) to (i) confirm the calculation results obtained with the cubic unit-cell and thus confirm the potential of our model, and (ii) better investigate the He jump between adjacent sites with the Nudged Elastic Band (NEB) method.

Table 1. Structural properties of magnetite ($v_1 \times v_2 \times v_3$) and ($2v_1 \times v_2 \times v_3$) cubic-cell and He insertion energies for interstitial sites, from PBE+U Density Functional Theory simulations.

Defect-Free Crystal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$E_{insertion}$ (eV)		
				16c	8b	48f
Cubic cell ($v_1 \times v_2 \times v_3$)	8.49	8.49	8.49	1.13	3.96	unstable
Cubic cell ($2v_1 \times v_2 \times v_3$)	16.98	8.49	8.49	1.10	-	-

1.1.1. Atomic Scale

Periodic DFT [30,31] was used to perform geometrical optimizations and energy calculations over many configurations with different atom locations. Plane wave basis sets were used to solve the Kohn–Sham equations and to calculate the self-consistent total energy. The generalized gradient approximation (GGA) and, in particular, the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [37] functional exchange correlation potential, was used within the framework of the projector augmented wave method (PAW) [38,39]. For each atom, ionic cores were described with PAW pseudo-potentials, and valence electron configurations were defined as $3d^7 4s^1$ for Fe; $2s^2 2p^4$ for O. The magnetite structure used in this study was taken from the magnetite crystallographic information file by [35]. Simulations were carried out with the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [40,41].

Systems containing transition elements like iron are characterized by strong electronic correlations, in particular for the 3d correlated electrons [42–45]. Thus, according to our previous computational works [27–29], the addition of a corrected parameter (DFT+U [27–29]),

the so-called Hubbard parameter, was necessary for the Fe atom to improve the description of the electronic and magnetic properties of magnetite. The Dudarev approach [46] was chosen to correctly describe iron valence electrons, in particular, the 3d strong intra-atomic electronic correlations with the DFT method by adding an on-site Coulomb repulsion U and an on-site exchange interaction J to the DFT Hamiltonian. In this case, the Hubbard effective parameter U_{eff} is defined as $U_{\text{eff}} = U - J$. The value of $U_{\text{eff}} = 3.75$ eV ($U = 4.75$ eV and $J = 1.0$ eV) was optimized according to an analytical strategy that consisted of testing different U_{eff} values between 2 and 7 eV, that are in the range of literature values [47,48]. Results were compared to experimental data, such as experimental magnetic moments, structural parameters and density of states of magnetite lattice. We chose the U_{eff} value which gave the best agreement between computational and experimental results. This U_{eff} value is in good agreement with literature theoretical investigations, which provide values between 3.5 eV and 4 eV [48]. Calculation parameters were selected as described in our previous works [24–29]. A cutoff energy of 450 eV was used for the plane-wave expansion of the wave function to converge the relevant quantities. The integration over the Brillouin zone was performed using the Monkhorst–Pack scheme [49] with a mesh of $3 \times 3 \times 3$ k-points for the $(v_1 \times v_2 \times v_3)$ cubic unit-cell and $2 \times 1 \times 1$ for the $(2v_1 \times v_2 \times v_3)$ supercell.

However, since natural crystals contain crystal defects, such as point defects (i.e., vacancies) or damage associated with the radioactive decay of U and Th, we also studied the impact of these types of defects on the He behavior. The impact of point defects on He diffusion was analyzed by removing one tetrahedral Fe^{3+} from the supercell $(2v_1 \times v_2 \times v_3)$. Once all possible interstitial sites were identified for the considered cubic unit cell for a defect-free magnetite structure (Figure 2) and for the magnetic structure containing a defect (Figure 3), simulations based on the NEB method [33] were carried out to determine migration energy ($E_{\text{mig}}^{\text{ij}}$) for each possible jump between 16c sites, points defects and recoil damage (Table 2, Figures 2 and 3).

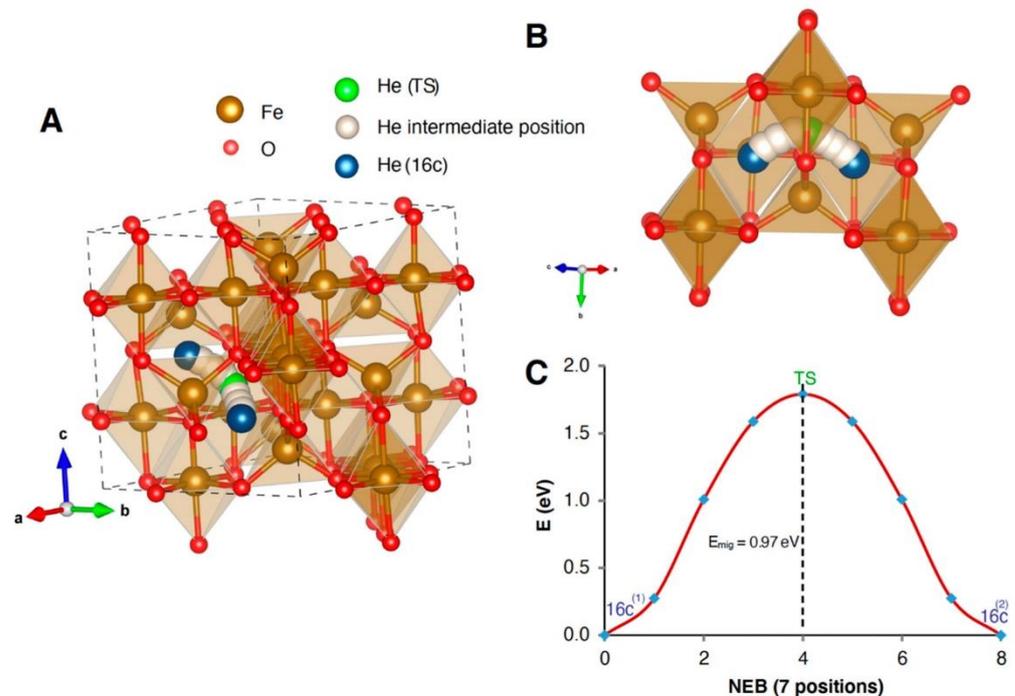


Figure 2. Migration energy pathway between two 16c interstitial sites. (A,B) view the NEB migration pathway along two different perspectives. (C) Evolution of the He energy between the interstitial sites 16c passing through the Transition State point (TS).

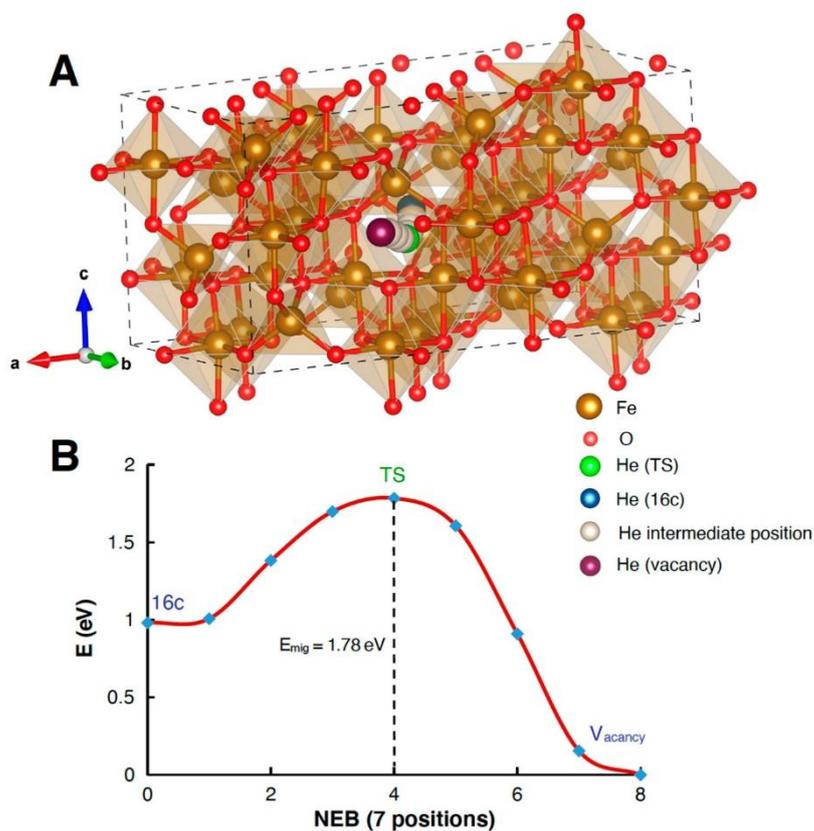


Figure 3. Crystallographic Fe³⁺ point defect in the (2 \times v_1 \times v_2 \times v_3) cell. (A) view of the NEB migration pathway. (B) Evolution of the He energy between the interstitial site 16c and the vacancy site, passing through the transition state (TS).

Table 2. Theoretical He diffusion data for magnetite.

	$E_{\text{insertion}}$ (eV)	E_{mig} (eV)	E_a (eV)	D_o (cm ² /s)	T_c ($^{\circ}$ C) * Rs = 250 μ m	T_c ($^{\circ}$ C) * Rs = 500 μ m
Theoretical study						
Defect-free crystal ($v_1 \times v_2 \times v_3$)	1.13	0.97	0.97	3.07×10^{-3}	35	47
Defect-free crystal ($2v_1 \times v_2 \times v_3$)	1.10	0.99	0.99	3.07×10^{-3}	-	-
Crystallographic Fe ³⁺ point defect **	0.50	1.78	-	-	-	-
Recoil damage	0	2.1 to 2.28	-	-	-	-
Experimental study						
Cubic cell (2 \times $v_1 \times v_2 \times v_3$)	16.98	8.49	8.49	-	250	262

* The closure temperature (T_c) is computed for two crystal sizes and a cooling rate of 10 $^{\circ}$ C/Myr. ** in the (2 \times $v_2 \times v_3$) cell.

2.1.3. Macroscopic Scale

Finally, DFT results were used as the basis for Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations to simulate the effective activation energy and pre-exponential factor for He diffusion in magnetite. The KMC method [50] simulates the time-dependent trajectories of the He

atom diffusion in the free space using transition rates that depend on the migration energy barriers, E_{mig}^{ij} , to jump from initial to final states. According to Transition State Theory (TST) [50,51], the thermal jumping process of an He atom can be described using the probability of jumps (Γ^{ij}). Γ^{ij} is characterized by an attempt frequency (ν_0) and depends exponentially on the temperature (T). The attempt frequency, ν_0 , can be defined using the Vineyard approximation [50], based on the harmonic frequencies of the He atom at the initial ground and transition states (see [27] for more details).

Afterward, the jump probabilities for all possible transitions $S_0 \rightarrow S_{1,2,3 \dots n}$ between an initial site S_0 and all neighboring sites $S_{1,2,3 \dots n}$ can be calculated. For each initial site, S_0 , the total jump probability, Γ^{Tot} , can be obtained as the sum of the jump probabilities to all neighbor sites. The residence time is calculated as the inverse of the total jump probability, corresponding to the time required for passing from the initial site to a neighboring one. Considering all the residence times for all the sites, the mean square displacement (MSD) of the He diffusion can be calculated. Thus, the diffusion coefficient, D_T , at temperature T for a He atom can be calculated based on Einstein's diffusion equation relating the spread of random trajectories to their duration [51]. More methodological details can be found in our previous works [24–29].

2.2. Theoretical Damage Quantification

Different types of defects can be present in the magnetite lattice, such as vacancies (Frenkel-pair defects) and recoil damage. They are produced mostly from U and Th alpha decay as Sm content is low in magnetite, but vacancies can also be present during magnetite crystallization. During alpha decay, atoms will be displaced during each decay event, and point-defect and recoil damage will be produced by the alpha particle and the recoil of the daughter element [52], respectively. We can quantify the amount of defects produced in magnetite associated with alpha decay using the SRIM "The Stopping and Range of Ions in Matter" software [53]. For the ^{238}U decay chain (mean energy of 5.36 MeV), 230 point-defects and 1600 displacements from recoil damage are produced per alpha decay. For the damage from each recoil, the vacancy density is 7 per angstrom, leading to a large damage zone, whereas the maximum density of each point defect caused by the alpha particle is 0.02 per angstrom, near the end of the alpha particle stopping range, where it reaches its maximum, low enough to keep point defects without extended crystal reconfiguration. When calculating damage fraction due to a given dose, in the following we assume that due to the high density of vacancies produced by recoil the lattice partially relaxes, creating amorphous domains in which He can be stored without energy cost (zero insertion energy) because they contain zones where atoms are far from each other, similar to cavities. The density of such domains is lower than the initial density of vacancies, by a factor g that can be estimated. For example, if a cluster of 10 point-defects is created along the recoil track, they collapse into a single amorphous domain, resulting in a g of 0.1. We leave it as a free parameter which gets a maximal theoretical value of 1. On the other hand, the vacancies created along the alpha particle survive due to their low density and they remain as point defects. We assume that most point defects are created along the alpha track, whereas the recoil produces recoil damage, as amorphous domains, having a density lower than the initial vacancy density by a factor g .

An important issue is the possible annealing of the defects. This annealing occurs in part immediately as a self-annealing due to the irradiation itself. It could apply to the point-defects which can be repaired by moving a single atom, but it is probably inefficient for recoil damage where the lattice has been eradicated. For lack of knowledge, we assume that there is no such annealing. Another possible process is thermal annealing acting over geological times and during the degassing experiments. In the former case we presume that the temperature needed to get a significant annealing is high (above 200 °C) and this is compatible with the age for the sample Rocher Blanc magnetite from the Schistes Lustrés (Western Alps) [21] (see below). During the degassing experiments, the annealing is usually negligible, although the temperature is high, due to the short dwelling time of the steps.

1. Results

The aim of simulations is to provide the distance and the hopping rate between sites, which are the main ingredients for the computation of the diffusion coefficient. The rates are not obtained from a dynamical simulation, but they derive instead from a statistical calculation of the thermal motion carried out by the TST. This latter calculation uses as input the energy landscape probed by the diffusing atom, in particular, the migration energies. The key role of the DFT is to provide this energy information, taking into account the quantum effects of electrons. The main limitation of this approach is that it relies on a static representation of the system, ignoring correlations in the thermal motion of atoms, like phonons which could be followed in a molecular dynamic simulation, but which would omit some quantum effects. Obviously, the rates depend on the energy depth of the sites, and this leads to an investigation of the different types of sites, particularly those created by crystal defects.

1.1. Defect-Free Magnetite Structure

Three insertion sites named 16c, 8b & 48f were identified in the magnetite cell ($v_1 \times v_2 \times v_3$) as displayed in Figure 1. The insertion energies range from 1.13 to 3.96 eV for the 16c and 8b sites, respectively, and cannot be calculated for the 48f site as it is unstable (Table 1). One can note that the insertion energy for the 8b site is more than three times higher than for the 16c site, making it unsuitable to host an He atom as the needed energy to occupy it is too high. There are four 16c sites in a cell of 56 atoms leading to 1.3×10^{21} sites/g. In addition, we repeated the same calculations (for the 16c site) by duplicating the cell (2x the cubic cell along the a-axis) to confirm the consistency of our cell model. No significant differences were found, as only a minor difference of 0.03 eV was obtained for the insertion energy (Table 1). The computed NEB migration energy between the 16c sites is 0.97 eV for a cubic cell or 0.99 eV in the case of a doubled cell (Table 2).

The energy path between 16c sites is presented in Figure 2, and each 16c site is surrounded by 12 identical ones, allowing as many possible jumps. The average coordinate variance of a jump is 7/24 times the square of the cell size (21.0 \AA^2) and it is identical for the three coordinates, so that the diffusion is purely isotropic. Finally, the KMC simulation using the approach described in [26] allows us to calculate a 3D activation energy E_a of 0.97 eV and a pre-exponential D_0 factor of $3.07 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ for He diffusion in a perfect magnetite lattice. Since He is found to only diffuse between 16c sites in the case of the perfect lattice, the activation energy is equal to the migration energy between those sites. The closure temperature (T_c) is 35 °C for a crystal size of 250 μm and a cooling rate of 10°C/Ma (Table 2) based on the equation of [54]. This result is different from measurements of natural magnetite, for which a T_c of 250 °C was obtained for the same radius and cooling rate ([17]; Table 2). Helium diffusion results obtained for a defect-free magnetite structure is reported in the Arrhenius diagram on Figure 4A, where experimental diffusion results from Blackburn et al. [17]; are plotted for comparison.

1.2. Magnetite Structure Containing Crystallographic Defect or Radiation Damage

When an atom is knocked out of place by an alpha particle or recoil nucleus, a vacancy is left, but the ejected atom can create an obstruction when deposited in a diffusion path. However, as the diffusion is isotropic, this obstruction effect can be neglected because the obstructing atom can be easily bypassed in 3D. Therefore, we will discard the obstruction mechanism and we will consider only the trapping effect of vacancies. To estimate the impact of a crystal defect such as a point defect on He diffusion, one Fe^{3+} tetrahedral atom was removed from the supercell ($2v_1 \times v_2 \times v_3$). The removal of one tetrahedral Fe-atom creates a vacancy which is characterized by an He insertion energy, E_{ins} , of 0.50 eV and a migration energy of 1.78 eV (Table 2 and Figure 3) to jump from the vacancy to the 16c interstitial site. Although other iron atoms, or oxygen atoms, can be knocked out, we assume that these energies are still representative. The evolution of D_0 as a function of the point-defect content has been modeled using Equation 1 from Gerin et al. [24], with

no annealing. The frequency factor \tilde{D}_0 of a crystal with defects becomes $D_0 \cong D_0/f$, with the defect fraction f ranging from 0 to 1. Using SRIM modeling, we estimated the amount of point defects associated with the alpha-decay for the Bala kimberlite magnetite used in the diffusion study of [17,18]. We calculate 1.82×10^{22} atoms per gram of magnetite. Using the magnetite (U-Th)/He age of 94 Ma, a mean U content of 0.2 ppm and a mean Th/U ratio of 0.2 [18], we modeled an alpha dose of 6.5×10^{13} alpha/g and a number of point-defects created by the α -particles of 1.5×10^{16} d/g, leading to a density (normalized to the number of sites) $f_{\text{point-defect}} = 1.1 \times 10^{-5}$. The associated \tilde{D}_0 is $2.7 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{s}$. For those values, a T_c of 144 °C is obtained for a crystal size of 250 μm and a cooling rate of 10 °C/Ma. This result is also reported in the Arrhenius diagram of Figure 4A. The diagram exhibits a pattern typical of multi-domain diffusion, with the small domain's contribution dominating at low temperature. Therefore, we will restrict the comparison to our calculation to the high temperature region, on the left side, where the data converge to a stable slope representative of the large domain. We see that the slope (activation energy) is a better match than the data.

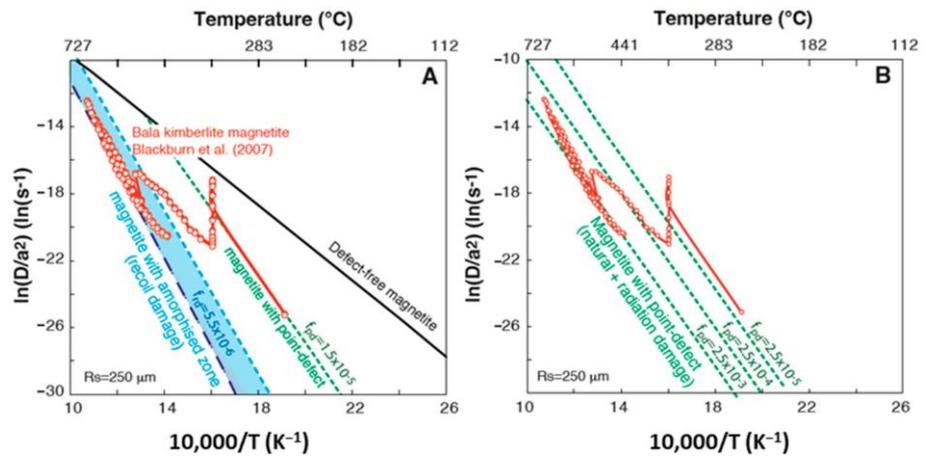


Figure 4. Arrhenius diagram ($\ln(D/a^2)$ vs. $10,000/T$) comparing He diffusion data obtained experimentally on a Bala Kimberlite magnetite grain [17] with the results of our calculations. (A) He diffusion properties obtained using DFT calculations, for a sphere equivalent radius of 250 μm , for defect-free magnetite (black line), and magnetite with point defect (green dashed line) and recoil damage ($E_a = 2.1 \text{ eV}$ (light blue dashed lines) and 2.28 eV (dark blue dashed lines), with a g factor of 0.023) concentrations estimated for Bala magnetite, \tilde{D}_0 using activation energies from Table 1 and frequency factors of 3.07×10^{-3} , 2.7×10^2 , and $1.8 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. (B) He diffusion properties obtained using DFT calculations, for a sphere equivalent radius of 250 μm , with different point defect fractions of 2.5×10^{-5} , 2.5×10^{-4} and 2.5×10^{-3} , that will be associated with the combination of radiation damage induced point defects and point defects formed during magnetite crystallization (named here natural point defects).

When comparing to experimental data, it is clear that not only are point defects involved, but recoil damage is also. In the case of recoil damage associated with alpha decay, we can assume as a first approximation that a free space will be created that is large enough to accommodate a He atom without any energy constraint or cost. That corresponds to an He insertion energy of 0 eV in the recoil damage cavity, compared to 1.13 eV for a pristine lattice or 0.50 eV for a point defect. Thus, the energy barrier (E_{mig}), in this case, will range from 2.10 eV ($1.13 + 0.97 \text{ eV}$) to 2.28 eV ($0.50 + 1.78 \text{ eV}$). This approach has already been applied to apatite and zircon and allows prediction of the maximum migration energy [24,25,55]. As for the point-defect case, a recoil damage amount ($f_{\text{recoil-damage}}$) is calculated for the Bala kimberlite magnetite which reaches 7.6×10^{-5} , if

we adopt the limiting value $g = 1$, with an associated D_0 of $40 \text{ cm}^2/\text{s}$. In that case, a T_c of 254–298 °C is obtained for a crystal size of 250 μm and a cooling rate of 10 °C/Ma. The activation energy (E_a) is almost identical to that of the high temperature data of natural magnetite [17]. However, the line is shifted downward, which is not surprising since we adopted a g parameter equal to its maximal theoretical value of 1. This value is unrealistic because we expect that if amorphization takes place, many point-defects will merge into a single amorphous domain. The amorphous zone would at least be on the order of the cell size, and we calculated the g value to be 0.023. We provide a complete and full description of the calculation in the supplementary section. In brief, the recoiling daughter produces 1600 point-defects over a range of 200–300 Å with a maximal linear density of 7 d/Å, meaning that along the track, the distance between defects is smaller than the inter-atomic distance. In such conditions, the crystal will locally collapse, producing an amorphous domain, then assuming that from the 1600 point-defects we are left with a single amorphous domain. The volume of the domain can be inferred approximatively from the number of displaced atoms. A crystal cell is a cube of length 8.5 Å containing 56 atoms, so that 1600 displacements involve $1600/56 = 28.6$ cells which collapse into disorder. The domain shape is likely an elongated cylinder, but for the sake of convenience and taking into account all the orientations, we represent it as a cube of size $28.6^{1/3} = 3.06$ units of cell size. As each cell intercepts four lines of a given direction (four sites per cell) the number of lines intercepted by the amorphous zone is $3.06^2 \times 4 = 37$. Therefore, we get $n = 37$ in Equation (12) of the supplementary section. As a conclusion from an initial point-defect number of 1600, we get an equivalent number of defects of 37, that when combined with the meaning that a factor $g = 37/1600 = 0.023$ that should be applied to the initial point defect density to get the equivalent density of the amorphization. Such a value would shift the $f_{\text{recoil-damage}}$ up to 1.8×10^{-6} leading to a D_0 value of $1748 \text{ cm}^2/\text{s}$ and a T_c of 215–257 °C, the considering is reported in Figure 4A.

1. Discussion

1.1. He Diffusion in Magnetite Structure

1.1.1. Theoretical Investigation of He Diffusion

The DFT theoretical approach reveals that He diffusion in magnetite is purely isotropic due to the cubic symmetry of the lattice, with a high He diffusion rate as illustrated by the computed closure temperature of 35 °C for a sphere radius of 250 μm . The computation indicates that helium diffusion in defect-free magnetite is much faster than in natural magnetite. The computed closure temperature for defect-free magnetite is 200 °C below that reported in the literature for natural magnetite [17,19,21].

The DFT approach shows however that if crystal defects and/or radiation damage are present in the magnetite lattice, He diffusion is significantly slowed down, and the retentive He behavior observed for natural magnetite can be reproduced by adjusting the amount of these defects in the magnetite lattice, as already demonstrated for zircon [25]. This would imply that He atoms are mostly trapped in defects and radiation damage which therefore control the diffusion kinetics. Since the migration energy of He from those defects and damage are different, as shown in Table 2, helium atoms are either located in an insertion site, a point defect or a recoil damage zone will require a different thermal energy to diffuse out of the grain. In other words, in the case of natural magnetite, both degassing behavior and inferred closure temperature will depend on the respective amount of these defects.

1.1.2. Defect and Damage Impact on He Diffusion

As already quantified using the DFT approach for other minerals such as apatite and zircon [24,25], defects and, more specifically, radiation damage act as traps [56,57] and strongly influence He retention in the crystal structure. It is interesting to note that the He diffusion data of Blackburn et al. [17] can be very well reproduced, as shown in Figure 4A, using the He diffusion damage model of Gerin et al. [24] and the irradiation dose calculated using a sphere equivalent radius (R_s), the U, Th content and crystallization age of the

Bala magnetite [18]. The conversion of the irradiation dose into amorphous zone volume indicates that this zone would be at least in the order of the cell size, and for this reason we used a g value of 0.02. More specifically, the experimental high temperature diffusion dataset of Blackburn et al. [17] ($T > 440$ °C), from which the authors calculated T_c , are well reproduced and similar activation energy and frequency factor are found (Figure 4A and Table 2). In addition, the activation energy of crystallographic defects is similar to that obtained from the lower temperature part of the Bala magnetite dataset ($T < 440$ °C). The experimental dataset can be partially reproduced using the crystallographic defect fraction produced during atomic displacements associated with radiation damage (Figure 4 and Table 2). However, a higher atomic fraction of defects, in the $2.5 \cdot 10^{-3}$ to $1.5 \cdot 10^{-2}$ range (or 0.25 to 0.0015 %) allows us to reproduce the experimental data, as illustrated in Figure 4B. Having a higher crystallographic defect dose in a natural crystal is not surprising, as the calculated defect fraction only represented the defects produced during alpha decay. In natural magnetite, crystallographic defects associated with crystal growth and chemical substitutions are naturally present and will then increase the defect fraction. This value is difficult to quantify and will be variable for each magnetite crystal. However, the iron tetrahedral and octahedral sites' occupations and vacancies formation have been already investigated. At low temperatures, magnetite crystallizes with the inverse spinel structure with half of the Fe^{3+} in the tetrahedral site (A) and with Fe^{2+} and half of the Fe^{3+} in the octahedral sites. This trivalent divalent distribution evolves progressively with increasing temperature towards the normal spinel structure, i.e., with all Fe^{2+} in tetrahedral sites and Fe^{3+} in octahedral sites. Simulation of magnetite site occupancy by Hallström et al. [58] using the thermochemical dataset by Sundman [59] shows that between 400 and 600 °C, divalent Fe occupies between 5 and 10 % of the tetrahedral sites. In addition to this temperature dependency of site occupancy, which leads to a deviation from the normal spinel end-member structure, magnetite can also exhibit non-stoichiometry.

In addition, depending on oxygen fugacity and temperature, the iron/oxygen ratio can depart from $3/4$ and magnetite becomes $Fe_{(3-d)}O_4$, with d being positive at high fO_2 and negative towards low fO_2 [60]. Under high fO_2 conditions, iron deficiency is accounted for by formation of octahedral vacancies, whereas under reducing conditions, excess Fe^{2+} enters vacant octahedral sites [59]. Under the fO_2 of natural magnetite formation (e.g., below the magnetite/hematite buffer), and based on the dataset of Sandman [59], interstitial Fe^{2+} is actually more likely than octahedral vacancies. Another alternative to produce octahedral vacancies is the formation of iron Frenkel pairs corresponding to the formation of an octahedral vacancy along with an interstitial iron atom, the stability of which in the stoichiometric magnetite structure has been investigated by Arras et al. [61] using the DFT + U method. The number of iron Frenkel pairs in stoichiometric magnetite ($d = 0$) has been evaluated to 10^{-5} per lattice molecule at 800–900 °C [60]. Additionally, octahedral iron vacancies can be created when minor (i.e., silicon, [62]) and trace (i.e., uranium, [63]) elements are incorporated into the magnetite structure. As a result, the number of defects in a crystal will exceed those formed during alpha decay, depending on the crystallization temperature, impurity content, and fO_2 .

1.1. Implication for Magnetite (U-Th)/He Thermo-Geo-Chronometer

Computed He diffusion simulations using the DFT approach show that He retention in natural magnetite is controlled, in the first place, by the concentration of radiation damage and, in the second place, by the concentration of point defects. Based on the obtained activation energy of 2.1 and 2.28 eV and frequency factor in this study, we modeled the evolution of the closure temperature in magnetite as a function of the defect/damage fraction. The results are reported in Figure 5, in addition to the closure temperature obtained on the Bala kimberlite magnetite [17] and expected for the Rocher Blanc magnetite, that comes from a mid-Tertiary exhumed high-pressure ophiolite from the Western Alps (France) [21] using the age, U and Th content and equivalent radius of those samples. The DFT modeling accounts for the increase in the closure temperature with the damage

dose, and confirms the previous closure temperatures proposed for natural magnetite [17]. The results for natural magnetite samples [17,21] are in addition better explained with the activation energy of 2.28 eV in comparison with the value of 2.1 eV (Table 2), using the calculated frequency factor for amorphous zone production with a g factor of 0.02. This confirms that large defect zones are created during alpha decay with amorphous cores where He atoms are trapped.

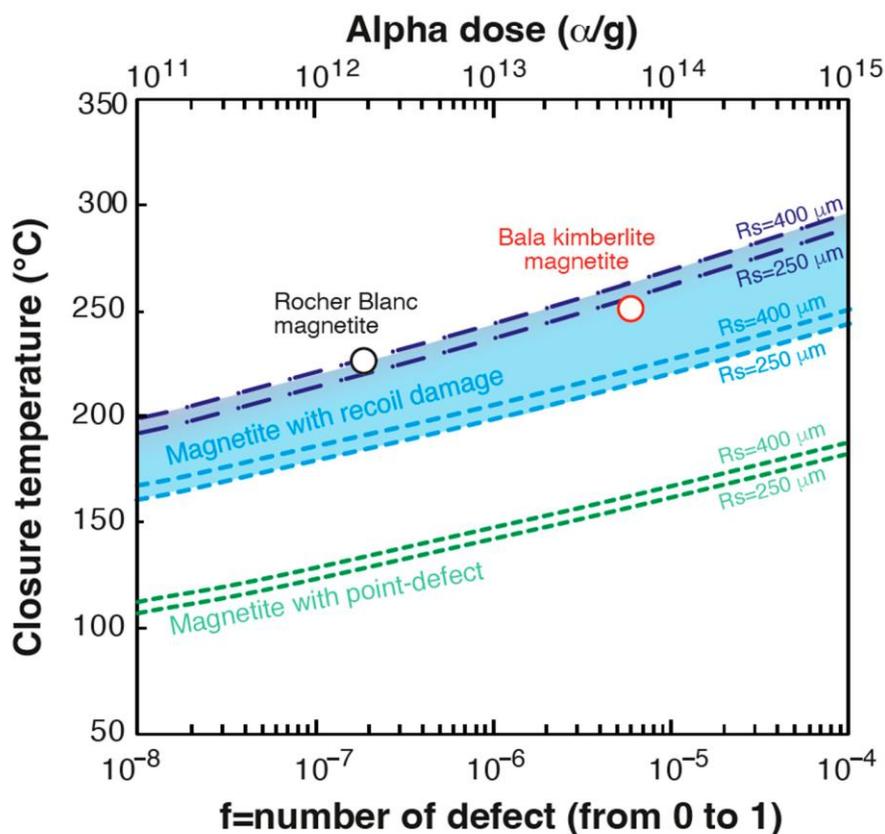


Figure 5. Evolution of closure temperature (T_c) as a function of defect fraction (from 10^{-8} to 10^{-4}) and alpha dose (10^{11} to 10^{15} alpha/g), for a magnetite with point defects and with recoil damage ($E_a = 2.1$ eV (light blue dashed lines) and 2.28 eV (dark blue dashed lines), with a g factor of 0.023). Calculations have been done for magnetite crystals of 250 and 400 μm size radius. Data for Bala kimberlite magnetite [17] and Rocher Blanc ophiolite magnetite [21] are reported.

These results have important implications for the interpretation of magnetite (U-Th)/He thermo-geo-chronological data. First, they show that He is very well retained in magnetite, even in young crystals with low damage dose, with $T_c > 150^\circ\text{C}$, and that the (U-Th)/He method applied to magnetite (MgHe) can be used as a geochronometer for magnetite which crystallizes at low temperature ($<150^\circ\text{C}$). Second, the results demonstrate that He retention evolves with the damage dose, and the MgHe method can be used as a thermochronometer, with a typical T_c of 220–280 $^\circ\text{C}$, as already demonstrated by Cooperdock et al. [19] and Schwartz et al. [21], who inverted MgHe data to infer a thermal history. However, consideration of the damage dose is essential to properly interpret MgHe ages and quantify the thermal history. Interestingly, based on studies conducted to date, the U and Th content of natural magnetite is relatively constant (e.g., [17,21]), in the order of a dozen ppb, and we can deduce that He retention and, consequently, T_c will be similar for each geological case. Low dispersion in MgHe ages, i.e., within the analytical dispersion,

should be expected for magnetite with similar diffusion domains, as the He retention behavior in magnetite should be similar for grains with the same geological history.

1. Conclusions

This study has explored He diffusion in magnetite for the purpose of understanding the (U-Th)/He thermochronometer and geochronometer. Employing a multi-scale theoretical approach, we compute the impact of two different types of defects (i.e., point defects and recoil damage) on He diffusion. We find that He diffusion in magnetite is purely isotropic and that He is retained in defect-free magnetite, but not at the same level inferred from experimental study. However, the obtained theoretical trapping energy of vacancies and recoil damage are very similar to those obtained from experimental diffusion data, showing that defect and damage strongly traps He atoms and alters He diffusion in magnetite. Using a damage model, we can predict the amount of displaced atoms during radioactive U-Th alpha decay and the point-defect and recoil damage dose. Using such a model, experimental diffusion data from the literature are well reproduced. We show that point defects and recoil damage control He retention in magnetite, even at very low damage dose. Closure temperature can vary by more than 50 °C, with T_c ranging from 200 to 280 °C, depending on the damage dose and crystal size. From these results, and typical U and Th contents encountered in magnetite, one can anticipate low MgHe age dispersion for most geological cases. The consideration of the damage dose is required to properly interpret MgHe ages and derive meaningful thermal histories.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/min12050590/s1>, Text: Diffusion coefficient in presence of defects and amorphous zones.

Author Contributions: Conceptualization, F.B. (Fadel Bassal), J.R. and C.G.; methodology, F.B. (Fabrice Brunet) and J.R.; resources, J.R.; writing—original draft preparation, F.B. (Fadel Bassal) and J.R.; writing—review and editing, F.B. (Fadel Bassal), J.R., M.C., F.B. (Fabrice Brunet), S.S., R.K., L.T.-G. and C.G.; visualization, F.B. (Fadel Bassal) and C.G.; funding acquisition, C.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research and F. Bassal salary has been funded by the Agence National de la Recherche—grant no. ANR-17-CE01-0012—RECA: Relation entre le Changement climatique et formation des latérites.

Acknowledgments: We would like to thank Christophe Diarra for his precious help in managing the IPNO cluster (GRIF).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study, in the collection, analyses, or interpretation of data, in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

References

1. Miller, D.N.; Folk, R.L. Occurrence of detrital magnetite and ilmenite in red sediments: New approach to significance of redbeds: Geological notes. *AAPG Bull.* **1995**, *39*, 338–345.
2. Phillips, S.C.; Johnson, J.E.; Clyde, W.C.; Setera, J.; Maxbauer, D.P.; Severmann, S.; Riedinger, N. Rock magnetic and geochemical evidence for authigenic magnetite formation via iron reduction in coal-bearing sediments offshore Shimokita Peninsula, Japan (IODP Site C0020): Authigenic magnetite offshore Shimokita. *Geochem. Geophys. Geosystems* **2017**, *18*, 2076–2098. [[CrossRef](#)]
3. Boutroy, E.; Dare, S.A.; Beaudoin, G.; Barnes, S.-J.; Lightfoot, P.C. Magnetite composition in Ni-Cu-PGE deposits worldwide: Application to mineral exploration. *J. Geochem. Explor.* **2014**, *145*, 64–81. [[CrossRef](#)]
4. Ward, L.A.; Holwell, D.A.; Barry, T.L.; Blanks, D.E.; Graham, S.D. The use of magnetite as a geochemical indicator in the exploration for magmatic Ni-Cu-PGE sulfide deposits: A case study from Munali, Zambia. *J. Geochem. Explor.* **2018**, *188*, 172–184. [[CrossRef](#)]
5. Canil, D.; Grondahl, C.; Lacourse, T.; Pisiak, L.K. Trace elements in magnetite from porphyry Cu–Mo–Au deposits in British Columbia, Canada. *Ore Geol. Rev.* **2016**, *72*, 1116–1128. [[CrossRef](#)]
6. Nadoll, P.; Angerer, T.; Mauk, J.; French, D.; Walshe, J. The chemistry of hydrothermal magnetite: A review. *Ore Geol. Rev.* **2014**, *61*, 1–32. [[CrossRef](#)]

1. Knipping, J.L.; Bilenker, L.D.; Simon, A.; Reich, M.; Barra, F.; Deditius, A.; Wäle, M.; Heinrich, C.; Holtz, F.; Munizaga, R. Trace elements in magnetite from massive iron oxide-apatite deposits indicate a combined formation by igneous and magmatic-hydrothermal processes. *Geochim. Cosmoch. Acta* **2015**, *171*, 15–38. [[CrossRef](#)]
2. Nyström, J.O.; Billström, K.; Henríquez, F.; Fallick, A.E.; Naslund, H.R. Oxygen isotope composition of magnetite in iron ores of the Kiruna type in Chile and Sweden. *GFF* **2008**, *130*, 177–188. [[CrossRef](#)]
3. Dare, S.A.S.; Barnes, S.-J.; Beaudoin, G.; Méric, J.; Boutroy, E.; Potvin-Doucet, C. Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators. *Miner. Depos.* **2014**, *49*, 785–796. [[CrossRef](#)]
4. Huang, X.-W.; Sappin, A.-A.; Boutroy, E.; Beaudoin, G.; Makvandi, S. Trace Element Composition of Igneous and Hydrothermal Magnetite from Porphyry Deposits: Relationship to Deposit Subtypes and Magmatic Affinity. *Econ. Geol.* **2019**, *114*, 917–952. [[CrossRef](#)]
5. Maffione, M.; Morris, A.; Plümper, O.; Van Hinsbergen, D.J.J. Magnetic properties of variably serpentinized peridotites and their implication for the evolution of oceanic core complexes. *Geochem. Geophys. Geosystems* **2014**, *15*, 923–944. [[CrossRef](#)]
6. Oufi, O. Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites. *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*, 2095. [[CrossRef](#)]
7. Brunet, F. Hydrothermal Production of H₂ and Magnetite From Steel Slags: A Geo-Inspired Approach Based on Olivine Serpentinization. *Front. Earth Sci.* **2019**, *7*, 17. [[CrossRef](#)]
8. Klein, F.; Bach, W.; McCollom, T.M. Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Lithos* **2013**, *178*, 55–69. [[CrossRef](#)]
9. Klein, F.; Bach, W.; Humphris, S.E.; Kahl, W.-A.; Jöns, N.; Moskowicz, B.; Berquó, T.S. Magnetite in seafloor serpentinite—Some like it hot. *Geology* **2014**, *42*, 135–138. [[CrossRef](#)]
10. McCollom, T.M.; Seewald, J.S. Serpentinites, Hydrogen, and Life. *Elements* **2013**, *9*, 129–134. [[CrossRef](#)]
11. Blackburn, T.J.; Stockli, D.F.; Walker, J.D. Magnetite (U-Th)/He dating and its application to the geochronology of intermediate to mafic volcanic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2007**, *259*, 360–371. [[CrossRef](#)]
12. Blackburn, T.J.; Stockli, D.F.; Carlson, R.W.; Berendsen, P. (U-Th)/He dating of kimberlites—A case study from north-eastern Kansas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2008**, *275*, 111–120. [[CrossRef](#)]
13. Cooperdock, E.H.; Stockli, D.F. Unraveling alteration histories in serpentinites and associated ultramafic rocks with magnetite (U-Th)/He geochronology. *Geology* **2016**, *44*, 967–970. [[CrossRef](#)]
14. Cooperdock, E.H.G.; Stockli, D.F.; Kelemen, P.B.; de Obeso, J.C. Timing of magnetite growth associated with peridotite-hosted carbonate veins in the SE Samail ophiolite, Wadi fins, Oman. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **2020**, *125*, e2019JB018632. [[CrossRef](#)]
15. Schwartz, S.; Gautheron, C.; Ketcham, R.; Brunet, F.; Corre, M.; Agranier, A.; Pinna-Jamme, R.; Haurine, F.; Monvoïn, G.; Riel, N. Unraveling the exhumation history of high-pressure ophiolites using magnetite (U-Th-Sm)/He thermochronometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2020**, *543*, 116359. [[CrossRef](#)]
16. Lazar, C.; Cooperdock, E.H.G.; Seymour, B.H.T. A continental forearc serpentinite diapir with deep origins: Elemental signatures of slab-derived fluids and a mantle wedge protolith at New Idria, California. *Lithos* **2021**, *398–399*, 106252. [[CrossRef](#)]
17. Hofmann, F.; Cooperdock, E.H.G.; West, A.J.; Hildebrandt, D.; Strößner, K.; Farley, K.A. Exposure dating of detrital magnetite using ³He enabled by microCT and calibration of the cosmogenic ³He production rate in magnetite. *Geochronol. Discuss.* **2021**, *3*, 395–414. [[CrossRef](#)]
18. Gerin, C.; Gautheron, C.; Oliviero, E.; Bachelet, C.; Djimbi, D.M.; Seydoux-Guillaume, A.-M.; Tassan-Got, L.; Sarda, P.; Roques, J.; Garrido, F. Influence of vacancy damage on He diffusion in apatite investigated at atomic to mineralogical scales. *Geochim. Cosmoch. Acta* **2017**, *197*, 87–103. [[CrossRef](#)]
19. Gautheron, C.; Djimbi, D.M.; Roques, J.; Balout, H.; Ketcham, R.A.; Simoni, E.; Pik, R.; Seydoux-Guillaume, A.-M.; Tassan-Got, L. A multi-method, multi-scale theoretical study of He and Ne diffusion in zircon. *Geochim. Cosmoch. Acta* **2020**, *268*, 348–367. [[CrossRef](#)]
20. Djimbi, D.M.; Gautheron, C.; Roques, J.; Tassan-Got, L.; Gerin, C.; Simoni, E. Impact of apatite chemical composition on (U-Th)/He thermochronometry: An atomistic point of view. *Geochim. Et Cosmochim. Acta* **2015**, *167*, 162–176. [[CrossRef](#)]
21. Bassal, F.; Roques, J.; Gautheron, C. Neon diffusion in goethite, α -FeO(OH): A theoretical multi-scale study. *Phys. Chem. Miner.* **2020**, *47*, 14. [[CrossRef](#)]
22. Balout, H.; Roques, J.; Gautheron, C.; Tassan-Got, L.; Mbongo-Djimbi, D. Helium diffusion in pure hematite (α -Fe₂O₃) for thermochronometric applications: A theoretical multi-scale study. *Comput. Theor. Chem.* **2017**, *1099*, 21–28. [[CrossRef](#)]
23. Balout, H.; Roques, J.; Gautheron, C.; Tassan-Got, L. Computational investigation of the interstitial neon diffusion in pure hematite, α -Fe₂O₃. *Comput. Mater. Sci.* **2017**, *128*, 67–74. [[CrossRef](#)]
24. Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871. [[CrossRef](#)]
25. Kohn, W.; Sham, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138. [[CrossRef](#)]
26. Mills, G.; Jónsson, H.; Schenter, G.K. Reversible work transition state theory: Application to dissociative adsorption of hydrogen. *Surf. Sci.* **1995**, *324*, 305–337. [[CrossRef](#)]
27. Jónsson, H.; Mills, G.; Jacobsen, K.W. Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions. In *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*; Berne, J.B., Ciccotti, C., Coker, D.F., Eds.; World Scientific: Singapore, 1998; p. 385.
28. Fleet, M.E. The structure of magnetite. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 917–920. [[CrossRef](#)]

1. Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Second Edition*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2004.
2. Wright, J.P.; Attfield, J.P.; Radaelli, P.G. Charge ordered structure of magnetite Fe₃O₄ below the Verwey transition. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 214422. [[CrossRef](#)]
3. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868. [[CrossRef](#)]
4. Blöchl, P.E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775. [[CrossRef](#)]
6. Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Phys. Rev. B* **1994**, *48*, 13115. [[CrossRef](#)]
7. Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169. [[CrossRef](#)]
8. Guo, H.; Barnard, A.S. Thermodynamic modelling of nanomorphologies of hematite and goethite. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11566–11577. [[CrossRef](#)]
9. Rohrbach, A.; Hafner, J.; Kresse, G. Electronic correlation effects in transition-metal sulfides. *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, 979. [[CrossRef](#)]
10. Rollmann, G.; Rohrbach, A.; Entel, P.; Hafner, J. First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite. *Physical Review B* **2004**, *69*, 165107. [[CrossRef](#)]
11. Yin, S.; Ellis, D.E. DFT studies of Cr(VI) complex adsorption on hydroxylated hematite (1102) surfaces. *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 736–746. [[CrossRef](#)]
12. Dudarev, S.L.; Liechtenstein, A.I.; Castell, M.R.; Briggs, G.A.D.; Sutton, A.P. Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 4900–4908. [[CrossRef](#)]
13. Roldan, A.; Santos-Carballal, D.; de Leeuw, N.H. A comparative DFT study of the mechanical and electronic properties of greigite Fe₃S₄ and magnetite Fe₃O₄. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 204712. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Santos-Carballal, D.; Roldan, A.; Grau-Crespo, R.; de Leeuw, N.H. A DFT study of the structures, stabilities and redox behaviour of the major surfaces of magnetite Fe₃O₄. *Chem. Phys.* **2014**, *16*, 21082–21097. [[CrossRef](#)]
15. Monkhorst, H.J.; Pack, J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192. [[CrossRef](#)]
16. Bortz, A.B.; Kalos, M.H.; Lebowitz, J.L. A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems. *J. Comput. Phys.* **1975**, *17*, 10–18. [[CrossRef](#)]
17. Einstein, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 549–560. [[CrossRef](#)]
18. Ziegler, J.F. *Helium Stopping Powers and Ranges in All Elements*; Pergamon Press: Oxford, UK, 1977; Volume 4.
19. Ziegler, J.F. *SRIM-2008 The Stopping Range of Ions in Matter*; United States Naval Academy: Annapolis, MD, USA, 2008.
20. Dodson, M.H. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1973**, *40*, 259–274. [[CrossRef](#)]
21. Recanatì, A.; Gautheron, C.; Barbarand, J.; Missenard, B.; Pinna-Jamme, R.; Tassan-Got, L.; Carter, A.; Douville, E.; Bordier, L.; Pagel, M.; et al. Helium trapping in apatite damage: Insights from (U-Th-Sm)/He dating of different granitoid lithologies. *Chem. Geol.* **2017**, *470*, 116–131. [[CrossRef](#)]
22. Shuster, D.; Flowers, R.; Farley, K.A. The influence of natural radiation damage on helium diffusion kinetics in apatite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2006**, *249*, 148–161. [[CrossRef](#)]
23. Farley, K.A. Helium diffusion from apatite: General behavior as illustrated by Durango fluorapatite. *J. Geophys. Res.* **2000**, *105*, 2903–2914. [[CrossRef](#)]
24. Hallström, S.; Höglund, L.; Ågren, J. Modeling of iron diffusion in the iron oxides magnetite and hematite with variable stoichiometry. *Acta Mater.* **2011**, *59*, 53–60. [[CrossRef](#)]
25. Sundman, B. An assessment of the Fe-O system. *J. Phase Equilibria* **1991**, *12*, 127–140. [[CrossRef](#)]
26. Dieckmann, R. Defects and Cation Diffusion in Magnetite (IV): Nonstoichiometry and Point Defect Structure of Magnetite (Fe_{3-δ}O₄). *Ber. Der Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1982**, *86*, 112–118. [[CrossRef](#)]
27. Arras, R.; Warot-Fonrose, B.; Calmels, L. Electronic structure near cationic defects in magnetite. *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, *25*, 256002. [[CrossRef](#)]
28. Xu, H.; Shen, Z.; Konishi, H. Si-magnetite nano-precipitates in silician magnetite from banded iron formation: Z-contrast imaging and ab initio study. *Am. Mineral.* **2014**, *99*, 2196–2202. [[CrossRef](#)]
29. Bender, W.M.; Becker, U. Quantum-Mechanical Investigation of the Structures and Energetics of Uranium and Plutonium Incorporated into the Magnetite (Fe₃O₄) Lattice. *ACS Earth Space Chem.* **2019**, *3*, 637–651. [[CrossRef](#)]

A.2. Compositions élémentaires des étalons standards en verre silicaté

Le BHVO-2g (Basalte Hawaiian Volcanic Observatory) est composé de lave pahoehoe du cratère hawaïen Halemaumau en 1919 (Gao et al., 2002). Cette lave est homogénéisée par fonte et refroidie pour en faire un verre.

Le BIR-1 (Basalte islandais doléritique) (Flanagan, 1984) est composé de basalte d'Islande. De la lave, prélevée dans l'une des coulées basaltiques de Reykjavik, a été réduite en poudre et fondue afin d'homogénéiser les éléments, puis a été refroidie pour obtenir un verre.

Le BCR-2 (Basalte Colombia River, Gao et al. 2002 et Jochum et al., 2016) est un basalte provenant de la carrière de Bridal Veil Flow au nord-ouest de l'Oregon (USA). Comme pour le BIR-1 et le BHVO-2g, les basaltes prélevés sont réduits en poudre, fondus et refroidis instantanément afin d'obtenir un verre homogène en éléments.

Ces trois basaltes sont certifiés par l'U.S Geological Survey depuis 1996.

Le NIST 160 est un verre synthétique silicaté ($\text{SiO}_2 = 70\%$) de concentration élémentaire homogène certifié par l'institut National des Standards et de la Technologie dans les années 1970 (Kane, 1995, Pearce et al., 1997).

Tableau S0.1. Composition en poids oxydes de BHVO-2g, BCR-2g, BIR-1 et du NIST-160.

Oxydes	BHVO-2g	BCR-2 (wt. %) ^a	BIR-1 (wt. %) ^a	NIST-160 (wt. %) ^b
Na_2O	$2,4 \pm 0,1$	$3,23 \pm 0,07$	$1,85 \pm 0,07$	$13,83 \pm 0,09$
MgO	$7,13 \pm 0,02$	$3,56 \pm 0,09$	$9,4 \pm 0,1$	$0,067 \pm 0,012$
Al_2O_3	$13,6 \pm 0,1$	$13,4 \pm 0,4$	$15,5 \pm 0,2$	$1,94 \pm 0,03$
SiO_2	$49,3 \pm 0,1$	$54,4 \pm 0,4$	$47,5 \pm 0,2$	$69,9 \pm 0,2$
P_2O_5	$0,29 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,01$	$0,027 \pm 0,003$	-
K_2O	$0,51 \pm 0,02$	$1,74 \pm 0,04$	$0,03 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$
CaO	$11,4 \pm 0,1$	$7,06 \pm 0,11$	$13,3 \pm 0,2$	$11,4 \pm 0,08$
MnO	$0,17 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,03$
FeO (t)	$11,3 \pm 0,1$	$13,9 \pm 0,1$	$10,4 \pm 0,1$	$0,06 \pm 0,02$
TiO_2	$2,79 \pm 0,02$	$2,27 \pm 0,04$	$1,04 \pm 0,07$	$0,07 \pm 0,03$

^a d'après Jochum et al. (2016), ^b d'après Pearce et al. (1997)

Tableau S0.2. Concentration des éléments en trace dans les étalons de verre silicaté

Éléments	BHVO-2g	BCR-2 (wt. %) ^a	BIR-1 (wt. %) ^a	NIST-160
Li	4,4 ± 0,8	9 ± 1	3 ± 0,7	536,3 ± 12,5
Be	1,3 ± 0,2	2,3 ± 0,4	-	481,4 ± 12,9
B	13,6 ± 0,2	6 ± 1	-	-
Sc	33 ± 2	32 ± 2	43 ± 3	445,4 ± 14,1
V	308 ± 19	425 ± 18	326 ± 32	448,6 ± 18,5
Cr	293 ± 12	17 ± 2	392 ± 24	381,1 ± 15,6
Co	44 ± 2	38 ± 2	52 ± 5	422,2 ± 9,1
Cu	127 ± 11	21 ± 4	119 ± 12	350,2 ± 12,0
Zn	102 ± 6	125 ± 6	78 ± 17	411,3 ± 8,2
Ni	116 ± 7	13 ± 2	178 ± 18	445,7 ± 15,4
Ga	22 ± 3	22 ± 1	15 ± 2	436,5 ± 15,6
Rb	9,2 ± 0,1	47 ± 0,5	0,19 ± 0,01	423,8 ± 6,6
Sr	396 ± 1	342 ± 4	109 ± 2	491,9 ± 14,7
Y	26 ± 2	35 ± 3	14,3 ± 1,4	469,6 ± 8,8
Zr	170 ± 7	184 ± 15	14 ± 1,2	381,3 ± 14,6
Nb	18,3 ± 0,8	12 ± 1	0,52 ± 0,04	248,5 ± 81,3
Mo	3,8 ± 0,2	270 ± 20	0,08 ± 0,01	407,5 ± 3,1
Sn	2,6 ± 0,6	2,5 ± 0,4	2,3 ± 1,3	309,4 ± 43,6
Sb	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	340,4 ± 18,6
Cs	0,09 ± 0,02	1,2 ± 0,1	0,007 ± 0,002	320,3 ± 4,0
Ba	131 ± 2	683 ± 7	6,5 ± 0,1	411,2 ± 3,2
La	15,2 ± 0,2	24,7 ± 0,3	0,61 ± 0,02	432,5 ± 1,4
Ce	37,6 ± 0,2	53,3 ± 0,5	1,89 ± 0,04	430,3 ± 2,0
Pr	5,4 ± 0,2	6,7 ± 0,4	0,37 ± 0,02	462,9 ± 2,9
Nd	24,5 ± 0,2	28,9 ± 0,3	2,37 ± 0,03	426,1 ± 1,5
Sm	6,1 ± 0,1	6,6 ± 0,1	1,09 ± 0,02	449,4 ± 2,0
Eu	2,07 ± 0,01	1,97 ± 0,02	0,52 ± 0,05	442,7 ± 3,1
Tb	0,92 ± 0,04	1,0 ± 0,1	0,35 ± 0,04	454,8 ± 3,2
Gd	6,16 ± 0,05	6,7 ± 0,1	1,85 ± 0,02	425,2 ± 2,5
Dy	5,28 ± 0,05	6,4 ± 0,1	2,55 ± 0,02	439,0 ± 1,6
Ho	0,98 ± 0,04	1,3 ± 0,1	0,56 ± 0,03	460,3 ± 3,1
Er	2,56 ± 0,02	3,72 ± 0,04	1,69 ± 0,02	439,2 ± 2,2
Tm	0,34 ± 0,02	0,51 ± 0,04	0,24 ± 0,03	422,6 ± 2,3
Yb	2,01 ± 0,02	3,39 ± 0,03	1,64 ± 0,03	450,6 ± 2,1
Lu	0,279 ± 0,03	0,50 ± 0,01	0,25 ± 0,01	439,7 ± 2,5
Hf	4,32 ± 0,18	4,8 ± 0,3	0,57 ± 0,03	312,7 ± 20,4
Ta	1,15 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,03 ± 0,01	293,1 ± 120,0

Pb	$1,7 \pm 0,2$	11 ± 1	$3,7 \pm 0,3$	$389,0 \pm 7,0$
Th	$1,22 \pm 0,05$	$5,8 \pm 0,3$	$0,029 \pm 0,002$	$527,6 \pm 2,5$
U	$0,403 \pm 0,03$	$1,7 \pm 0,1$	$0,023 \pm 0,006$	$513,3 \pm 0,9$

^a d'après Jochum et al. (2016), ^b d'après Pearce et al. (1997)

A.3. Expérience de diffusion de l'He dans le Durango

Tableau S0.3. Résultats de l'expérience de diffusion de l'He dans un fragment d'apatite Durango de 825 μm de diamètre

Palier n°	Tension lampe (mV)	Temperature K	Temps cumulé s	^4He mV	^4He (corrigé blanc) mV	F cumul.	$\ln(D/a^2)$
1	0,1	313	2700	8,27E-14			
2	0,12	336	5400	8,34E-14			
3	0,14	352	8100	8,22E-14			
4	0,16	374	10800	8,45E-14			
5	0,16	375	13500	8,51E-14			
6	0,16	375	16200	8,01E-14			
7	0,16	375	18900	7,61E-14			
8	0,18	387	21600	7,60E-14			
9	0,2	406	24300	8,25E-14			
10	0,21	416	27000	7,76E-14			
11	0,22	427	29700	7,45E-14			
12	0,23	438	32400	8,33E-14			
13	0,24	447	35100	7,79E-14			
14	0,25	456	37800	8,43E-14			
15	0,26	463	40500	7,85E-14			
16	0,27	475	43200	8,00E-14			
17	0,28	481	45900	8,82E-14			
18	0,29	490	48600	7,61E-14			
19	0,3	498	51300	8,02E-14			
20	0,31	507	54000	8,36E-14			
21	0,32	514	56700	8,72E-14			
22	0,33	521	59400	9,51E-14			
23	0,34	531	62100	8,86E-14			

24	0,35	538	64800	9,52E-14			
25	0,36	546	67500	9,57E-14			
28	0,37	554	70200	1,02E-13	1,90E-14	0,005	-21,0
29	0,38	560	72900	1,01E-13	2,23E-14	0,011	-19,4
30	0,39	569	75600	1,08E-13	3,12E-14	0,019	-18,3
31	0,4	578	78300	1,12E-13	3,25E-14	0,027	-17,6
32	0,41	585	81000	1,16E-13	3,96E-14	0,037	-16,9
33	0,42	593	83700	1,32E-13	5,58E-14	0,052	-16,3
34	0,43	599	86400	1,40E-13	6,14E-14	0,067	-15,7
35	0,44	607	89100	1,55E-13	6,97E-14	0,085	-15,3
37	0,45	613	91800	1,62E-13	8,19E-14	0,106	-15,8
38	0,46	621	94500	1,76E-13	9,47E-14	0,131	-15,4
39	0,47	628	97200	1,84E-13	1,06E-13	0,158	-15,1
40	0,48	634	99900	2,00E-13	1,19E-13	0,189	-14,7
41	0,49	641	102600	2,10E-13	1,32E-13	0,223	-14,4
43	0,5	649	105300	2,17E-13	1,41E-13	0,259	-14,2
44	0,51	654	108000	2,34E-13	1,58E-13	0,299	-13,9
45	0,52	662	110700	2,48E-13	1,65E-13	0,342	-13,6
46	0,53	667	113400	2,54E-13	1,73E-13	0,386	-13,4
47	0,54	674	116100	2,63E-13	1,68E-13	0,429	-13,3
49	0,55	680	118800	2,73E-13	1,95E-13	0,480	-13,0
50	0,56	687	121500	2,77E-13	2,01E-13	0,531	-12,7
51	0,57	693	124200	2,82E-13	2,00E-13	0,583	-12,6
52	0,58	700	126900	2,78E-13	1,97E-13	0,634	-12,4
53	0,59	705	129600	2,81E-13	1,96E-13	0,684	-12,2
55	0,6	712	132300	2,65E-13	1,86E-13	0,732	-12,1
56	0,61	716	135000	2,61E-13	1,76E-13	0,777	-11,9
57	0,62	720	137700	2,39E-13	1,60E-13	0,818	-11,8

ANNEXES

58	0,63	729	140400	2,22E-13	1,44E-13	0,855	-11,7
59	0,64	735	143100	2,12E-13	1,30E-13	0,889	-11,5
61	0,65	741	145800	1,87E-13	1,07E-13	0,916	-11,5
62	0,66	747	148500	1,70E-13	8,40E-14	0,938	-11,4
63	0,67	752	151200	1,54E-13	7,48E-14	0,957	-11,2
64	0,68	758	153900	1,38E-13	5,34E-14	0,971	-11,1
65	0,69	764	156600	1,19E-13	3,95E-14	0,981	-11,0
67	0,7	769	159300	1,10E-13	2,67E-14	0,988	-11,0
68	0,71	773	162000	9,87E-14	1,89E-14	0,993	-10,9
69	0,72	780	164700	9,85E-14	1,62E-14	0,997	-10,4
70	0,73	786	167400	9,04E-14	9,82E-15	0,999	-9,7
71	0,74	791	170100	8,73E-14	1,55E-15	1,000	-10,1
72	0,75	795	172800	8,15E-14	8,19E-16	1,000	

A.4. Expériences de diffusion de l'He dans la magnétite

Tableau S0.4. Expérience de diffusion de l'He dans la magnétite 1 (#Mag 1 : diamètre moyen de 1515 μm).

Palier n°	Tension lampe (mV)	Temperature °C	Temps cumulé s	⁴ He mV	⁴ He (corrigé blanc) mV	F cumul.	ln(D/a ²)
1	0,20	102	3600	1,60E-10	1,60E-10	0,053	-16,5
2	0,25	144	7200	6,26E-11	6,25E-11	0,073	-15,9
3	0,32	192	10800	2,82E-10	2,82E-10	0,166	-14,3
4	0,45	269	14400	1,57E-10	1,57E-10	0,217	-14,4
5	0,46	280	18000	8,83E-11	8,82E-11	0,246	-14,7
6	0,46	287	21600	5,25E-11	5,24E-11	0,264	-15,1
7	0,47	292	28800	6,40E-11	6,39E-11	0,285	-15,5

8	0,47	296	36000	4,24E-11	4,23E-11	0,299	-15,9
9	0,47	296	46800	4,85E-11	4,84E-11	0,314	-16,1
10	0,47	297	57600	2,96E-11	2,95E-11	0,324	-16,5
11	0,47	297	68400	2,84E-11	2,83E-11	0,333	-16,5
12	0,47	298	79200	3,07E-11	3,06E-11	0,344	-16,4
13	0,47	298	90000	1,64E-11	1,63E-11	0,349	-17,0
14	0,47	299	100800	1,25E-11	1,24E-11	0,353	-17,2
15	0,47	299	123600	1,91E-11	1,90E-11	0,359	-17,5
16	0,50	314	138000	2,21E-11	2,20E-11	0,366	-16,9
18	0,51	320	152400	1,98E-11	1,97E-11	0,373	-17,0
19	0,53	330	166800	3,16E-11	3,15E-11	0,383	-16,5
20	0,55	341	181200	2,25E-11	2,24E-11	0,391	-16,8
21	0,57	352	192000	2,41E-11	2,40E-11	0,399	-16,4
22	0,59	362	202800	4,78E-11	4,77E-11	0,414	-15,7
23	0,60	368	210000	4,49E-11	4,48E-11	0,429	-15,3
24	0,62	378	217200	3,46E-11	3,45E-11	0,440	-15,5
25	0,64	388	224400	1,85E-11	1,84E-11	0,446	-16,1
26	0,66	398	228000	1,83E-11	1,82E-11	0,452	-15,4
27	0,68	408	231600	4,28E-11	4,27E-11	0,466	-14,5
28	0,70	417	235200	3,64E-11	3,63E-11	0,478	-14,6
29	0,72	427	238800	4,12E-11	4,11E-11	0,492	-14,4
30	0,74	435	242400	6,07E-11	6,06E-11	0,512	-14,0
31	0,76	442	246000	6,00E-11	5,99E-11	0,532	-13,9
32	0,78	458	249600	9,00E-11	8,99E-11	0,561	-13,4
33	0,80	465	256740	5,57E-11	5,56E-11	0,579	-14,5
34	0,82	474	260340	4,60E-11	4,59E-11	0,594	-14,0
35	0,84	482	263940	5,43E-11	5,42E-11	0,612	-13,7
36	0,86	483	267540	4,26E-11	4,25E-11	0,626	-13,9

ANNEXES

37	0,88	497	271140	3,98E-11	3,97E-11	0,639	-14,0
38	0,90	505	274740	3,93E-11	3,92E-11	0,652	-13,9
39	0,92	510	278340	4,09E-11	4,08E-11	0,666	-13,8
40	0,94	512	281940	3,95E-11	3,94E-11	0,679	-13,8
41	0,96	516	285540	3,48E-11	3,47E-11	0,690	-13,9
42	0,98	507	289140	5,68E-11	5,67E-11	0,709	-13,3
43	1,00	514	296340	3,74E-11	3,73E-11	0,721	-14,4
44	1,02	517	299940	3,05E-11	3,04E-11	0,731	-13,9
45	1,04	514	303540	2,27E-11	2,26E-11	0,738	-14,1
46	1,06	517	307140	2,03E-11	2,02E-11	0,745	-14,2
47	1,08	514	310740	2,45E-11	2,44E-11	0,753	-14,0
48	1,10	520	316140	2,44E-11	2,43E-11	0,761	-14,3
49	1,12	516	321540	7,87E-12	7,79E-12	0,764	-15,5
50	1,14	482	326940	3,31E-12	3,31E-12	0,765	-16,3
laser	15%	>1000	+ 30 min	5,44E-12	5,36E-12		
laser	15%	>1000	+ 30 min	3,28E-12	3,20E-12		
laser	15%	>1000	+ 30 min	4,27E-12	4,19E-12		
laser	15%	>1000	+ 30 min	1,81E-11	1,80E-11		
laser	15%	>1000	+ 30 min	1,30E-11	1,30E-11		
laser	15%	>1000	+ 30 min	7,51E-12	7,43E-12		
laser	15%	>1000	+ 30 min	7,85E-12	7,77E-12		
laser	15%	>1000	+ 30 min	5,73E-12	5,65E-12		
laser	15%	>1000	+ 30 min	5,38E-12	5,29E-12		
laser	15%	>1000	+ 30 min	4,13E-12	4,04E-12		
laser	15%	>1000	+ 30 min	1,41E-10	1,41E-10		
laser	15%	>1000	+ 30 min	5,56E-11	5,55E-11		
laser	15%	>1000	+ 30 min	4,19E-11	4,18E-11		
laser	15%	>1000	+ 30 min	3,11E-11	3,10E-11		

laser	15%	>1000	+ 30 min	2,76E-11	2,75E-11
laser	15%	>1000	+ 30 min	2,08E-11	2,07E-11
laser	15%	>1000	+ 30 min	1,57E-11	1,56E-11
laser	15%	>1000	+ 30 min	1,46E-12	1,38E-12
laser	15%	>1000	+ 30 min	1,37E-12	1,29E-12
laser	15%	>1000	+ 30 min	1,46E-11	1,45E-11
laser	15%	>1000	+ 30 min	5,92E-11	5,91E-11
laser	15%	>1000	+ 30 min	3,48E-11	3,47E-11
laser	15%	>1000	+ 30 min	2,60E-11	2,59E-11
laser	15%	>1000	+ 30 min	6,24E-11	6,24E-11
laser	15%	>1000	+ 30 min	1,93E-11	1,92E-11
laser	15%	>1000	+ 30 min	1,31E-11	1,30E-11
laser	15%	>1000	+ 30 min	1,43E-11	1,42E-11
laser	15%	>1000	+ 30 min	7,40E-12	7,32E-12
laser	15%	>1000	+ 30 min	4,80E-12	4,72E-12
laser	15%	>1000	+ 30 min	4,70E-13	3,85E-13
laser	15%	>1000	+ 30 min	5,80E-13	4,95E-13
laser	15%	>1000	+ 30 min	6,80E-13	5,95E-13
laser	15%	>1000	+ 30 min	8,00E-14	-4,73E-15
laser	15%	>1000	+ 30 min	7,20E-13	6,35E-13
laser	15%	>1000	+ 30 min	9,10E-13	8,25E-13
laser	15%	>1000	+ 30 min	7,60E-13	6,75E-13
laser	15%	>1000	+ 30 min	7,70E-13	6,85E-13
laser	15%	>1000	+ 30 min	8,00E-14	-4,73E-15
laser	15%	>1000	+ 30 min	8,00E-14	-4,73E-15
laser	15%	>1000	+ 30 min	7,00E-13	6,15E-13
laser	15%	>1000	+ 30 min	6,50E-13	5,65E-13
laser	15%	>1000	+ 30 min	6,50E-13	5,65E-13

ANNEXES

laser	15%	>1000	+ 30 min	6,50E-13	5,65E-13
laser	15%	>1000	+ 30 min	6,30E-13	5,45E-13
laser	15%	>1000	+ 30 min	2,00E-12	1,92E-12
laser	15%	>1000	+ 30 min	1,50E-12	1,42E-12
laser	15%	>1000	+ 30 min	1,70E-12	1,62E-12
laser	15%	>1000	+ 30 min	2,90E-12	2,82E-12
laser	15%	>1000	+ 30 min	1,76E-12	1,68E-12
laser	15%	>1000	+ 30 min	2,10E-11	2,09E-11
laser	15%	>1000	+ 30 min	5,40E-12	5,32E-12
laser	15%	>1000	+ 30 min	2,80E-12	2,72E-12
laser	15%	>1000	+ 30 min	1,90E-12	1,82E-12
laser	15%	>1000	+ 30 min	8,00E-14	-4,73E-15
laser	15%	>1000	+ 30 min	8,00E-14	-4,73E-15
laser	15%	>1000	+ 30 min	1,40E-12	1,32E-12
laser	15%	>1000	+ 30 min	8,30E-13	7,45E-13
laser	15%	>1000	+ 30 min	8,40E-13	7,55E-13
laser	15%	>1000	+ 30 min	8,00E-13	7,15E-13

Tableau S0.5. Expérience de diffusion de l'He dans la magnétite 2 (#Mag 2 : diamètre moyen de 1283 μm).

Palier n°	Tension lampe (mV)	Température °C	Temps cumulé s	⁴ He mV	⁴ He (corrigé blanc) mV	F cumul.	ln(D/a ²)
1	0,10	37	2700	7,79E-13	6,95E-13	0,0003	-26,7
2	0,12	54	5400	6,10E-13	5,27E-13	0,0005	-25,6
3	0,14	69	8100	7,78E-13	6,95E-13	0,0008	-24,7
4	0,16	85	10800	1,27E-12	1,19E-12	0,0013	-23,7
5	0,18	104	13500	2,95E-12	2,87E-12	0,0024	-22,4

ANNEXES

6	0,20	122	16200	4,37E-12	4,28E-12	0,0042	-21,3
7	0,21	136	18900	5,93E-12	5,85E-12	0,0065	-20,4
8	0,22	144	21600	7,74E-12	7,66E-12	0,0096	-19,6
9	0,23	151	24300	7,31E-12	7,22E-12	0,0126	-19,1
10	0,24	158	27000	7,78E-12	7,69E-12	0,0157	-18,6
11	0,25	167	29700	1,11E-11	1,10E-11	0,0202	-18,1
12	0,26	175	32400	1,48E-11	1,47E-11	0,0261	-17,6
13	0,27	183	35100	1,34E-11	1,33E-11	0,0315	-17,3
14	0,28	199	37800	3,65E-11	3,64E-11	0,0463	-16,5
15	0,29	206	40500	4,87E-11	4,86E-11	0,0660	-15,8
16	0,30	215	43200	2,86E-11	2,86E-11	0,0776	-15,5
17	0,31	223	45900	2,28E-11	2,27E-11	0,0868	-15,2
18	0,32	231	48600	2,12E-11	2,11E-11	0,0953	-15,0
19	0,33	238	51300	1,98E-11	1,97E-11	0,1033	-16,7
20	0,34	246	54000	2,48E-11	2,47E-11	0,1134	-16,4
21	0,35	254	56700	2,24E-11	2,24E-11	0,1224	-16,4
22	0,36	261	59400	2,08E-11	2,07E-11	0,1308	-16,4
23	0,37	269	62100	1,94E-11	1,93E-11	0,1387	-16,4
24	0,38	276	64800	2,16E-11	2,15E-11	0,1474	-16,2
25	0,39	283	67500	2,04E-11	2,04E-11	0,1557	-16,2
26	0,40	290	70200	1,81E-11	1,80E-11	0,1630	-16,3
27	0,41	299	72900	2,62E-11	2,61E-11	0,1736	-15,8
28	0,42	306	75600	2,37E-11	2,36E-11	0,1831	-15,9
29	0,43	312	78300	2,87E-11	2,86E-11	0,1947	-15,6
30	0,44	319	81000	3,91E-11	3,90E-11	0,2106	-15,2
31	0,45	326	83700	3,80E-11	3,79E-11	0,2260	-15,2
32	0,46	331	86400	4,32E-11	4,31E-11	0,2434	-14,9
33	0,47	338	89100	2,05E-11	2,04E-11	0,2517	-15,6

ANNEXES

34	0,48	344	91800	1,37E-11	1,36E-11	0,2572	-16,0
35	0,49	350	94500	1,11E-11	1,10E-11	0,2617	-16,2
36	0,50	356	97200	1,62E-11	1,61E-11	0,2682	-15,8
37	0,51	361	99900	1,30E-11	1,29E-11	0,2735	-16,0
38	0,52	366	102600	1,90E-11	1,89E-11	0,2812	-15,5
39	0,53	372	105300	1,86E-11	1,85E-11	0,2887	-15,5
40	0,54	377	108000	1,10E-11	1,09E-11	0,2931	-16,0
41	0,55	382	110700	9,65E-12	9,57E-12	0,2970	-16,1
42	0,56	388	113400	1,02E-11	1,01E-11	0,3011	-16,1
43	0,57	394	116100	1,75E-11	1,74E-11	0,3081	-15,5
44	0,58	400	118800	1,16E-11	1,15E-11	0,3128	-15,9
45	0,59	405	121500	1,01E-11	1,00E-11	0,3169	-16,0
46	0,60	411	124200	1,28E-11	1,27E-11	0,3220	-15,8
47	0,61	417	126900	1,47E-11	1,46E-11	0,3280	-15,6
48	0,62	423	129600	1,14E-11	1,13E-11	0,3326	-15,8
49	0,63	428	132300	2,46E-11	2,46E-11	0,3425	-15,0
50	0,64	434	135000	2,19E-11	2,18E-11	0,3514	-15,1
51	0,65	439	137700	1,66E-11	1,65E-11	0,3581	-15,3
52	0,66	445	140400	4,38E-11	4,38E-11	0,3758	-14,3
53	0,67	450	143100	2,91E-11	2,90E-11	0,3876	-14,7
54	0,68	455	145800	3,36E-11	3,35E-11	0,4012	-14,5
55	0,69	460	148500	2,61E-11	2,60E-11	0,4117	-14,7
56	0,70	465	151200	2,79E-11	2,78E-11	0,4230	-14,6
57	0,71	470	153900	3,10E-11	3,09E-11	0,4356	-14,4
58	0,72	471	156600	3,33E-11	3,32E-11	0,4490	-14,3
59	0,73	477	159300	3,88E-11	3,87E-11	0,4647	-14,1
60	0,74	482	162000	3,84E-11	3,83E-11	0,4803	-14,1
61	0,75	485	164700	5,39E-11	5,38E-11	0,5021	-13,7

ANNEXES

62	0,76	490	167400	3,15E-11	3,14E-11	0,5149	-14,1
63	0,77	495	170100	3,40E-11	3,40E-11	0,5286	-14,0
64	0,78	501	172800	2,46E-11	2,45E-11	0,5386	-14,3
65	0,79	506	175500	2,58E-11	2,57E-11	0,5490	-14,2
66	0,80	511	178200	5,42E-11	5,41E-11	0,5710	-13,4
67	0,81	515	180900	2,94E-11	2,93E-11	0,5829	-14,0
68	0,82	520	183600	2,91E-11	2,91E-11	0,5946	-13,9
69	0,83	524	186300	3,33E-11	3,32E-11	0,6081	-13,7
70	0,84	528	189000	2,47E-11	2,46E-11	0,6181	-14,0
71	0,85	532	191700	2,74E-11	2,73E-11	0,6292	-13,9
72	0,86	536	194400	3,75E-11	3,74E-11	0,6443	-13,5
73	0,87	540	197100	2,76E-11	2,75E-11	0,6555	-13,8
74	0,88	544	199800	3,15E-11	3,14E-11	0,6682	-13,6
75	0,89	548	202500	2,45E-11	2,44E-11	0,6781	-13,8
76	0,90	551	205200	2,45E-11	2,44E-11	0,6880	-13,7
77	0,91	555	207900	2,34E-11	2,33E-11	0,6975	-13,8
78	0,92	558	210600	2,24E-11	2,23E-11	0,7066	-13,8
79	0,93	561	213300	2,30E-11	2,30E-11	0,7159	-13,7
80	0,94	565	216000	1,97E-11	1,97E-11	0,7238	-13,8
81	0,95	567	218700	2,44E-11	2,43E-11	0,7337	-13,6
82	0,70	455	221400	1,83E-11	1,83E-11	0,7411	-13,8
83	0,50	358	224100	4,84E-12	4,75E-12	0,7430	-15,1
84	0,40	297	226800	1,15E-12	1,07E-12	0,7435	-16,6
85	0,30	230	229500	4,04E-13	3,17E-13	0,7436	-17,8
86	0,10	112	232200	3,03E-13	2,17E-13	0,7437	-18,2
laser	15%	>1000		2,71E-13	1,91E-13		
laser	15%	>1000		1,08E-13	2,48E-14		
laser	15%	>1000		9,82E-14	1,51E-14		

ANNEXES

laser	15%	>1000	3,44E-13	2,58E-13
laser	15%	>1000	1,69E-13	8,42E-14
laser	15%	>1000	1,96E-13	1,13E-13
laser	15%	>1000	1,03E-12	9,49E-13
laser	15%	>1000	3,71E-12	3,62E-12
laser	15%	>1000	5,78E-12	5,70E-12
laser	15%	>1000	5,38E-12	5,30E-12
laser	15%	>1000	4,79E-12	4,71E-12
laser	15%	>1000	4,03E-12	3,94E-12
laser	15%	>1000	3,98E-12	3,90E-12
laser	15%	>1000	3,93E-12	3,85E-12
laser	15%	>1000	4,52E-12	4,44E-12
laser	15%	>1000	3,86E-12	3,78E-12
laser	15%	>1000	3,91E-12	3,83E-12
laser	15%	>1000	3,81E-12	3,73E-12
laser	15%	>1000	4,33E-12	4,24E-12
laser	15%	>1000	4,21E-12	4,13E-12
laser	15%	>1000	3,82E-12	3,73E-12
laser	15%	>1000	3,88E-12	3,80E-12
laser	15%	>1000	3,68E-12	3,59E-12
laser	15%	>1000	2,08E-12	2,00E-12
laser	15%	>1000	3,47E-12	3,39E-12
laser	15%	>1000	3,92E-13	3,09E-13
laser	15%	>1000	3,07E-10	3,07E-10
laser	15%	>1000	5,06E-11	5,05E-11
laser	15%	>1000	3,59E-11	3,58E-11
laser	15%	>1000	2,27E-11	2,27E-11
laser	15%	>1000	1,71E-11	1,70E-11

laser	15%	>1000	1,64E-11	1,63E-11
laser	15%	>1000	7,70E-12	7,61E-12
laser	15%	>1000	3,30E-12	3,21E-12
laser	15%	>1000	3,50E-12	3,41E-12
laser	15%	>1000	5,10E-11	5,09E-11
laser	15%	>1000	6,20E-12	6,11E-12
laser	15%	>1000	5,10E-12	5,01E-12
laser	15%	>1000	3,70E-12	3,61E-12
laser	15%	>1000	3,10E-12	3,01E-12
laser	15%	>1000	3,00E-12	2,91E-12
laser	15%	>1000	2,50E-12	2,41E-12
laser	15%	>1000	2,10E-12	2,01E-12
laser	15%	>1000	1,92E-12	1,83E-12
laser	15%	>1000	1,96E-12	1,87E-12
laser	15%	>1000	1,70E-12	1,61E-12
laser	15%	>1000	1,25E-12	1,16E-12
laser	15%	>1000	2,50E-12	2,41E-12
laser	15%	>1000	2,10E-12	2,01E-12
laser	15%	>1000	1,92E-12	1,83E-12
laser	15%	>1000	1,96E-12	1,87E-12
laser	15%	>1000	1,40E-12	1,31E-12
laser	15%	>1000	8,10E-13	7,20E-13
laser	15%	>1000	5,60E-13	4,70E-13
laser	15%	>1000	4,90E-13	4,00E-13
laser	15%	>1000	7,70E-13	6,80E-13
laser	15%	>1000	2,36E-13	1,46E-13
laser	15%	>1000	3,40E-13	2,50E-13
laser	15%	>1000	2,60E-13	1,70E-13

ANNEXES

laser	15%	>1000	2,50E-13	1,60E-13
laser	15%	>1000	2,50E-13	1,60E-13

Tableau S0.6. Expérience de diffusion de l'He dans la magnétite 4 (#Mag 4 : diamètre moyen de 1483 μm).

Palier n°	Tension lampe mV	Température °C	Temps cumulé s	⁴ He mV	⁴ He (corrigé blanc) mV	F cumul.	ln(D/a ²)
1	0,10	54	2700	9,29E-13	8,47E-13	0,0004	-26,2
2	0,12	68	5400	8,43E-13	7,60E-13	0,0007	-24,9
3	0,14	78	8100	4,77E-13	3,95E-13	0,0008	-24,5
4	0,16	87	10800	1,76E-12	1,67E-12	0,0015	-23,3
5	0,18	103	13500	2,50E-12	2,42E-12	0,0026	-22,3
6	0,20	121	16200	3,88E-12	3,79E-12	0,0042	-21,3
7	0,21	139	18900	5,82E-12	5,73E-12	0,0066	-20,4
8	0,22	149	21600	9,75E-12	9,66E-12	0,0106	-19,4
9	0,23	158	24300	8,13E-12	8,04E-12	0,0140	-18,9
10	0,24	167	27000	7,77E-12	7,69E-12	0,0172	-18,5
11	0,25	175	29700	8,23E-12	8,15E-12	0,0207	-18,1
12	0,26	183	32400	8,71E-12	8,63E-12	0,0243	-17,8
13	0,27	191	35100	1,03E-11	1,02E-11	0,0286	-17,5
14	0,28	200	37800	1,10E-11	1,10E-11	0,0332	-17,2
15	0,29	207	40500	1,12E-11	1,11E-11	0,0378	-16,9
16	0,30	215	43200	1,05E-11	1,04E-11	0,0422	-16,7
17	0,31	223	45900	1,41E-11	1,40E-11	0,0481	-16,4
18	0,32	231	48600	1,89E-11	1,88E-11	0,0560	-16,1
19	0,33	238	51300	1,86E-11	1,85E-11	0,0638	-15,8
20	0,34	245	54000	1,51E-11	1,50E-11	0,0701	-15,7
21	0,35	253	56700	1,46E-11	1,45E-11	0,0762	-15,5

ANNEXES

22	0,36	260	59400	1,59E-11	1,58E-11	0,0828	-15,3
23	0,37	267	62100	1,63E-11	1,63E-11	0,0896	-15,2
24	0,38	273	64800	1,87E-11	1,86E-11	0,0975	-16,8
25	0,39	280	67500	1,57E-11	1,56E-11	0,1040	-16,9
26	0,40	287	70200	1,71E-11	1,71E-11	0,1112	-16,7
27	0,41	294	72900	1,70E-11	1,69E-11	0,1183	-16,7
28	0,42	300	75600	1,83E-11	1,82E-11	0,1259	-16,5
29	0,43	306	78300	1,69E-11	1,68E-11	0,1330	-16,5
30	0,44	313	81000	1,79E-11	1,78E-11	0,1405	-16,4
31	0,45	319	83700	5,87E-12	5,78E-12	0,1429	-17,5
32	0,46	325	86400	5,57E-12	5,48E-12	0,1452	-17,5
33	0,47	331	89100	7,29E-12	7,21E-12	0,1482	-17,2
34	0,48	337	91800	6,72E-12	6,63E-12	0,1510	-17,3
35	0,49	342	94500	6,64E-12	6,56E-12	0,1538	-17,3
36	0,50	348	97200	1,32E-11	1,31E-11	0,1593	-16,6
37	0,51	354	99900	1,21E-11	1,20E-11	0,1644	-16,6
38	0,52	359	102600	1,21E-11	1,20E-11	0,1694	-16,6
39	0,53	364	105300	1,23E-11	1,22E-11	0,1745	-16,5
40	0,54	370	108000	1,14E-11	1,13E-11	0,1793	-16,6
41	0,55	375	110700	1,22E-11	1,21E-11	0,1844	-16,5
42	0,56	381	113400	1,58E-11	1,57E-11	0,1910	-16,2
43	0,57	387	116100	1,61E-11	1,60E-11	0,1977	-16,1
44	0,58	392	118800	1,70E-11	1,69E-11	0,2048	-16,0
45	0,59	398	121500	1,52E-11	1,51E-11	0,2111	-16,1
46	0,60	404	124200	1,51E-11	1,50E-11	0,2174	-16,1
47	0,61	409	126900	1,58E-11	1,58E-11	0,2240	-16,0
48	0,62	415	129600	1,63E-11	1,62E-11	0,2309	-15,9
49	0,63	420	132300	1,66E-11	1,65E-11	0,2378	-15,9

ANNEXES

50	0,64	425	135000	1,57E-11	1,56E-11	0,2443	-15,9
51	0,65	431	137700	1,67E-11	1,67E-11	0,2513	-15,8
52	0,66	436	140400	1,61E-11	1,61E-11	0,2581	-15,8
53	0,67	441	143100	1,75E-11	1,74E-11	0,2654	-15,7
54	0,68	447	145800	1,65E-11	1,64E-11	0,2723	-15,7
55	0,69	452	148500	1,69E-11	1,69E-11	0,2794	-15,6
56	0,70	457	151200	1,61E-11	1,60E-11	0,2861	-15,7
57	0,71	462	153900	1,68E-11	1,68E-11	0,2932	-15,6
58	0,72	467	156600	1,50E-11	1,50E-11	0,2994	-15,7
59	0,73	471	159300	1,38E-11	1,37E-11	0,3052	-15,7
60	0,74	476	162000	1,50E-11	1,49E-11	0,3115	-15,6
61	0,75	480	164700	1,49E-11	1,48E-11	0,3177	-15,6
62	0,76	485	167400	1,55E-11	1,54E-11	0,3242	-15,5
63	0,77	489	170100	1,62E-11	1,61E-11	0,3309	-15,4
64	0,78	494	172800	1,89E-11	1,88E-11	0,3388	-15,3
65	0,79	498	175500	2,16E-11	2,15E-11	0,3479	-15,1
66	0,80	502	178200	1,59E-11	1,58E-11	0,3545	-15,4
67	0,81	506	180900	1,78E-11	1,77E-11	0,3620	-15,2
68	0,82	510	183600	1,69E-11	1,68E-11	0,3691	-15,2
69	0,83	514	186300	1,39E-11	1,38E-11	0,3748	-15,4
70	0,84	518	189000	1,34E-11	1,33E-11	0,3805	-15,4
71	0,85	522	191700	1,38E-11	1,37E-11	0,3862	-15,4
72	0,86	526	194400	1,42E-11	1,41E-11	0,3922	-15,3
73	0,87	529	197100	1,45E-11	1,44E-11	0,3982	-15,3
74	0,88	532	199800	1,44E-11	1,43E-11	0,4042	-15,3
75	0,89	536	202500	1,66E-11	1,65E-11	0,4112	-15,1
76	0,90	540	205200	1,82E-11	1,81E-11	0,4188	-15,0
77	0,91	543	207900	1,80E-11	1,79E-11	0,4263	-15,0

ANNEXES

78	0,92	546	210600	1,81E-11	1,80E-11	0,4338	-14,9
79	0,93	549	213300	1,93E-11	1,93E-11	0,4419	-14,8
80	0,94	552	216000	1,91E-11	1,90E-11	0,4499	-14,8
81	0,95	555	218700	2,06E-11	2,05E-11	0,4585	-14,7
82	0,95	557	221400	2,04E-11	2,03E-11	0,4671	-14,7
83	0,95	557	224100	2,09E-11	2,08E-11	0,4758	-14,6
84	0,95	557	226800	1,90E-11	1,89E-11	0,4838	-14,7
85	0,95	557	229500	1,85E-11	1,84E-11	0,4915	-14,7
86	0,95	558	232200	1,79E-11	1,79E-11	0,4990	-14,7
87	0,95	558	234900	1,97E-11	1,96E-11	0,5073	-14,6
88	0,95	558	237600	1,86E-11	1,85E-11	0,5151	-14,6
89	0,95	558	240300	1,73E-11	1,72E-11	0,5223	-14,7
90	0,95	558	243000	1,60E-11	1,59E-11	0,5290	-14,7
91	0,95	558	245700	1,51E-11	1,50E-11	0,5353	-14,8
92	0,95	558	248400	1,43E-11	1,42E-11	0,5412	-14,8
93	0,95	558	251100	1,33E-11	1,32E-11	0,5468	-14,8
94	0,95	558	253800	1,29E-11	1,28E-11	0,5521	-14,9
95	0,95	558	256500	1,16E-11	1,16E-11	0,5570	-14,9
96	0,95	558	259200	1,15E-11	1,14E-11	0,5618	-14,9
97	0,95	558	261900	1,11E-11	1,10E-11	0,5664	-15,0
98	0,95	558	264600	9,65E-12	9,56E-12	0,5704	-15,1
99	0,95	557	267300	8,87E-12	8,78E-12	0,5741	-15,1
100	0,95	557	270000	7,92E-12	7,84E-12	0,5774	-15,2
101	0,95	556	272700	8,38E-12	8,29E-12	0,5809	-15,2
102	0,95	554	275400	8,04E-12	7,96E-12	0,5842	-15,2
103	0,95	546	278100	6,05E-12	5,97E-12	0,5867	-15,5
104	0,95	548	280800	5,18E-12	5,09E-12	0,5889	-15,6
105	0,95	547	283500	4,93E-12	4,84E-12	0,5909	-15,7

ANNEXES

106	0,95	543	286200	3,91E-12	3,83E-12	0,5925	-15,9
107	0,95	539	288900	3,42E-12	3,34E-12	0,5939	-16,0
108	0,95	532	291600	3,37E-12	3,28E-12	0,5953	-16,1
109	0,95	541	294300	3,24E-12	3,16E-12	0,5966	-16,1
110	0,95	542	297000	4,45E-12	4,37E-12	0,5984	-15,8
111	0,95	543	299700	4,94E-12	4,85E-12	0,6005	-15,6
112	0,95	545	302400	3,84E-12	3,76E-12	0,6021	-15,9
113	0,95	546	305100	3,21E-12	3,13E-12	0,6034	-16,1
114	0,95	546	307800	2,85E-12	2,76E-12	0,6045	-16,2
115	0,95	545	310500	2,45E-12	2,37E-12	0,6055	-16,3
116	0,95	545	313200	2,41E-12	2,32E-12	0,6065	-16,4
117	0,95	545	315900	2,56E-12	2,48E-12	0,6076	-16,3
118	0,95	545	318600	2,25E-12	2,17E-12	0,6085	-16,4
119	0,95	544	321300	2,56E-12	2,48E-12	0,6095	-16,3
120	0,95	544	324000	2,15E-12	2,07E-12	0,6104	-16,5
121	0,95	544	326700	2,21E-12	2,13E-12	0,6113	-16,4
122	0,95	544	329400	2,68E-12	2,60E-12	0,6124	-16,2
123	0,95	544	332100	1,89E-12	1,81E-12	0,6131	-16,6
124	0,80	486	334800	6,70E-13	5,87E-13	0,6134	-17,7
125	0,60	392	337500	4,67E-13	3,82E-13	0,6135	-18,1
126	0,30	229	340200	1,69E-13	8,70E-14	0,6136	-19,6
127	0,10	108	342900	1,03E-13	1,87E-14	0,6136	-21,2
laser	15%	>1000		1,21E-12	1,12E-12		
laser	15%	>1000		6,00E-13	5,13E-13		
laser	15%	>1000		2,84E-11	2,84E-11		
laser	15%	>1000		2,47E-11	2,46E-11		
laser	15%	>1000		3,71E-11	3,70E-11		
laser	15%	>1000		2,30E-10	2,30E-10		

laser	15%	>1000	8,30E-11	8,29E-11
laser	15%	>1000	1,33E-13	4,51E-14
laser	15%	>1000	4,30E-11	4,29E-11
laser	15%	>1000	2,20E-11	2,19E-11
laser	15%	>1000	2,20E-11	2,19E-11
laser	15%	>1000	2,40E-11	2,39E-11
laser	15%	>1000	2,00E-11	1,99E-11
laser	15%	>1000	3,00E-11	2,99E-11
laser	15%	>1000	1,30E-11	1,29E-11
laser	15%	>1000	8,70E-12	8,61E-12
laser	15%	>1000	4,80E-12	4,71E-12
laser	15%	>1000	4,30E-12	4,21E-12
laser	15%	>1000	3,50E-12	3,41E-12
laser	15%	>1000	5,80E-12	5,71E-12
laser	15%	>1000	1,50E-11	1,49E-11
laser	15%	>1000	1,70E-11	1,69E-11
laser	15%	>1000	8,70E-12	8,61E-12
laser	15%	>1000	4,00E-12	3,91E-12
laser	15%	>1000	1,30E-11	1,29E-11
laser	15%	>1000	2,10E-11	2,09E-11
laser	15%	>1000	1,00E-11	9,91E-12
laser	15%	>1000	1,40E-11	1,39E-11
laser	15%	>1000	9,40E-12	9,31E-12
laser	15%	>1000	8,30E-12	8,21E-12
laser	15%	>1000	6,20E-12	6,11E-12
laser	15%	>1000	4,80E-12	4,71E-12
laser	15%	>1000	7,30E-12	7,21E-12
laser	15%	>1000	7,50E-12	7,41E-12

ANNEXES

laser	15%	>1000	7,40E-12	7,31E-12
laser	15%	>1000	1,30E-11	1,29E-11
laser	15%	>1000	4,00E-12	3,91E-12
laser	15%	>1000	2,50E-11	2,49E-11
laser	15%	>1000	2,30E-11	2,29E-11
laser	15%	>1000	6,80E-12	6,71E-12
laser	15%	>1000	7,20E-12	7,11E-12
laser	15%	>1000	2,90E-12	2,81E-12
laser	15%	>1000	4,50E-12	4,41E-12
laser	15%	>1000	2,00E-12	1,91E-12
laser	15%	>1000	1,40E-12	1,31E-12
laser	15%	>1000	9,50E-13	8,62E-13
laser	15%	>1000	1,20E-12	1,11E-12
laser	15%	>1000	2,00E-12	1,91E-12
laser	15%	>1000	3,20E-12	3,11E-12
laser	15%	>1000	3,90E-12	3,81E-12
laser	15%	>1000	3,80E-12	3,71E-12
laser	15%	>1000	4,00E-12	3,91E-12
laser	15%	>1000	4,00E-12	3,91E-12
laser	15%	>1000	4,60E-12	4,51E-12
laser	15%	>1000	4,30E-12	4,21E-12
laser	15%	>1000	4,30E-12	4,21E-12
laser	15%	>1000	3,90E-12	3,81E-12
laser	15%	>1000	3,90E-12	3,81E-12
laser	15%	>1000	8,50E-12	8,41E-12
laser	15%	>1000	6,70E-12	6,61E-12
laser	15%	>1000	4,20E-12	4,11E-12
laser	15%	>1000	1,10E-12	1,01E-12

laser	15%	>1000	1,10E-12	1,01E-12
laser	15%	>1000	1,50E-12	1,41E-12
laser	15%	>1000	8,50E-13	7,62E-13
laser	15%	>1000	1,40E-12	1,31E-12
laser	15%	>1000	8,00E-13	7,12E-13
laser	15%	>1000	8,00E-14	-7,94E-15
laser	15%	>1000	6,20E-13	5,32E-13
laser	15%	>1000	9,30E-13	8,42E-13
laser	15%	>1000	1,60E-12	1,51E-12
laser	15%	>1000	8,00E-14	-7,94E-15
laser	15%	>1000	8,00E-14	-7,94E-15
laser	15%	>1000	1,20E-12	1,11E-12
laser	15%	>1000	8,00E-13	7,12E-13
laser	15%	>1000	8,70E-13	7,82E-13

Tableau S0.7. Expérience de diffusion de l'He dans la magnétite 6 (#Mag 6 : diamètre moyen de 1140 μm).

Palier n°	Tension lampe mV	Température °C	Temps cumulé s	⁴ He mV	⁴ He (corrigé blanc) mV	F cumul.	ln(D/a ²)
1	0,10	32	2700	1,27E-11	1,26E-11	0,052	-16,3
2	0,12	62	5400	3,25E-12	3,18E-12	0,065	-15,8
3	0,14	77	8100	1,09E-12	1,00E-12	0,069	-15,7
4	0,16	95	10800	7,71E-13	6,94E-13	0,072	-15,6
5	0,18	113	13500	1,13E-12	1,05E-12	0,076	-15,5
6	0,20	132	16200	1,94E-12	1,86E-12	0,084	-15,3
7	0,21	143	18900	2,97E-12	2,89E-12	0,096	-15,0
8	0,22	154	21600	3,30E-12	3,22E-12	0,109	-16,2
9	0,23	163	24300	3,48E-12	3,39E-12	0,123	-16,0

ANNEXES

10	0,24	172	27000	3,70E-12	3,62E-12	0,138	-15,8
11	0,25	181	29700	3,86E-12	3,77E-12	0,153	-15,6
12	0,26	191	32400	4,13E-12	4,05E-12	0,170	-15,4
13	0,27	200	35100	4,31E-12	4,23E-12	0,188	-15,3
14	0,28	209	37800	4,48E-12	4,40E-12	0,206	-15,1
15	0,29	218	40500	4,79E-12	4,71E-12	0,225	-14,9
16	0,30	227	43200	5,09E-12	5,01E-12	0,246	-14,8
17	0,31	236	45900	5,43E-12	5,36E-12	0,268	-14,6
18	0,32	245	48600	6,07E-12	5,98E-12	0,292	-14,4
19	0,33	254	51300	5,85E-12	5,77E-12	0,316	-14,3
20	0,34	263	54000	6,00E-12	5,93E-12	0,341	-14,2
21	0,35	271	56700	6,08E-12	6,00E-12	0,365	-14,0
22	0,36	280	59400	6,00E-12	5,92E-12	0,390	-14,0
23	0,37	288	62100	6,96E-12	6,89E-12	0,418	-13,7
24	0,38	296	64800	6,26E-12	6,17E-12	0,443	-13,7
25	0,39	304	67500	5,70E-12	5,62E-12	0,467	-13,7
26	0,40	312	70200	6,08E-12	6,00E-12	0,491	-13,6
27	0,41	320	72900	5,90E-12	5,82E-12	0,515	-13,5
28	0,42	328	75600	6,07E-12	5,98E-12	0,540	-13,4
29	0,43	336	78300	7,31E-12	7,23E-12	0,570	-13,1
30	0,44	344	81000	1,12E-11	1,11E-11	0,615	-12,6
31	0,45	352	83700	6,61E-12	6,53E-12	0,642	-13,0
32	0,46	358	86400	5,35E-12	5,27E-12	0,664	-13,1
33	0,47	366	89100	6,48E-12	6,39E-12	0,690	-12,8
34	0,48	373	91800	5,73E-12	5,64E-12	0,714	-12,8
35	0,49	380	94500	4,22E-12	4,14E-12	0,731	-13,0
36	0,50	387	97200	3,85E-12	3,77E-12	0,746	-13,1
37	0,51	394	99900	4,68E-12	4,59E-12	0,765	-12,8

ANNEXES

38	0,52	401	102600	3,81E-12	3,72E-12	0,780	-12,9
39	0,53	408	105300	3,57E-12	3,49E-12	0,795	-12,9
40	0,54	414	108000	3,02E-12	2,93E-12	0,807	-13,0
41	0,55	421	110700	2,68E-12	2,59E-12	0,817	-13,1
42	0,56	428	113400	2,07E-12	1,98E-12	0,826	-13,3
43	0,57	435	116100	1,70E-12	1,62E-12	0,832	-13,4
44	0,58	443	118800	5,19E-12	5,11E-12	0,853	-12,2
45	0,59	450	121500	2,26E-12	2,18E-12	0,862	-13,0
46	0,60	457	124200	1,49E-12	1,41E-12	0,868	-13,3
47	0,61	463	126900	1,47E-12	1,39E-12	0,874	-13,3
48	0,62	469	129600	1,32E-12	1,24E-12	0,879	-13,4
49	0,63	475	132300	1,22E-12	1,14E-12	0,884	-13,4
50	0,64	481	135000	1,10E-12	1,02E-12	0,888	-13,5
51	0,65	487	137700	1,15E-12	1,07E-12	0,892	-13,4
52	0,66	492	140400	1,10E-12	1,02E-12	0,896	-13,4
53	0,67	498	143100	8,20E-13	7,41E-13	0,900	-13,7
54	0,68	505	145800	7,68E-13	6,87E-13	0,902	-13,7
55	0,69	512	148500	7,03E-13	6,22E-13	0,905	-13,8
56	0,70	518	151200	6,90E-13	6,11E-13	0,907	-13,8
57	0,71	524	153900	7,01E-13	6,12E-13	0,910	-13,8
58	0,72	531	156600	6,77E-13	5,93E-13	0,912	-13,8
59	0,73	536	159300	5,58E-13	4,77E-13	0,914	-14,0
60	0,74	542	162000	5,19E-13	4,36E-13	0,916	-14,0
61	0,75	548	164700	5,15E-13	4,32E-13	0,918	-14,0
62	0,76	554	167400	5,30E-13	4,45E-13	0,920	-14,0
63	0,77	560	170100	5,01E-13	4,12E-13	0,921	-14,0
64	0,78	566	172800	4,62E-13	3,76E-13	0,923	-14,1
65	0,79	571	175500	8,36E-13	7,51E-13	0,926	-13,4

ANNEXES

66	0,80	576	178200	5,61E-13	4,78E-13	0,928	-13,8
67	0,81	581	180900	4,97E-13	4,14E-13	0,930	-13,9
68	0,82	586	183600	4,73E-13	3,90E-13	0,931	-14,0
69	0,83	591	186300	3,87E-13	3,02E-13	0,933	-14,2
70	0,84	596	189000	3,57E-13	2,73E-13	0,934	-14,3
71	0,85	600	191700	3,56E-13	2,73E-13	0,935	-14,3
72	0,86	604	194400	3,48E-13	2,63E-13	0,936	-14,3
73	0,87	609	197100	3,26E-13	2,42E-13	0,937	-14,3
74	0,88	614	199800	3,19E-13	2,35E-13	0,938	-14,4
75	0,89	618	202500	3,51E-13	2,67E-13	0,939	-14,2
76	0,90	622	205200	3,22E-13	2,36E-13	0,940	-14,3
77	0,91	626	207900	2,92E-13	2,07E-13	0,941	-14,4
78	0,92	630	210600	2,84E-13	1,98E-13	0,942	-14,5
79	0,93	633	213300	2,84E-13	2,00E-13	0,942	-14,4
80	0,94	638	216000	2,77E-13	1,91E-13	0,943	-14,5
81	0,95	640	218700	2,79E-13	1,95E-13	0,944	-14,4
82	0,95	640	221400	2,65E-13	1,80E-13	0,945	-14,5
83	0,95	639	224100	2,39E-13	1,55E-13	0,945	-14,6
84	0,95	638	226800	2,23E-13	1,40E-13	0,946	-14,7
85	0,95	638	229500	2,07E-13	1,23E-13	0,947	-14,9
86	0,95	638	232200	2,09E-13	1,23E-13	0,947	-14,8
87	0,95	637	234900	1,92E-13	1,07E-13	0,948	-15,0
88	0,95	637	237600	1,83E-13	9,94E-14	0,948	-15,0
89	0,95	637	240300	1,74E-13	9,10E-14	0,948	-15,1
90	0,95	637	243000	1,66E-13	8,35E-14	0,949	-15,2
91	0,95	637	245700	1,59E-13	7,71E-14	0,949	-15,3
92	0,95	636	248400	1,56E-13	7,39E-14	0,949	-15,3
93	0,95	636	251100	1,54E-13	7,23E-14	0,950	-15,3

ANNEXES

94	0,95	636	253800	1,49E-13	6,78E-14	0,950	-15,4
95	0,95	635	256500	1,45E-13	6,41E-14	0,950	-15,4
96	0,95	635	259200	1,42E-13	6,11E-14	0,950	-15,5
97	0,95	633	261900	1,38E-13	5,80E-14	0,951	-15,5
98	0,95	627	264600	1,32E-13	5,13E-14	0,951	-15,6
99	0,95	627	267300	1,26E-13	4,61E-14	0,951	-15,7
100	0,95	627	270000	1,23E-13	4,13E-14	0,951	-15,9
101	0,95	627	272700	1,22E-13	4,03E-14	0,951	-15,9
102	0,95	626	275400	1,22E-13	3,93E-14	0,951	-15,9
103	0,95	627	278100	1,23E-13	3,91E-14	0,952	-15,9
104	0,95	626	280800	1,25E-13	4,33E-14	0,952	-15,8
105	0,95	625	283500	1,23E-13	3,89E-14	0,952	-15,9
106	0,95	624	286200	1,21E-13	3,68E-14	0,952	-15,9
107	0,95	624	288900	1,21E-13	3,40E-14	0,952	-16,0
108	0,95	624	291600	1,22E-13	3,35E-14	0,952	-16,0
109	0,95	624	294300	1,22E-13	3,45E-14	0,953	-16,0
110	0,95	625	297000	1,19E-13	3,17E-14	0,953	-16,1
111	0,95	622	299700	1,18E-13	3,20E-14	0,953	-16,1
112	0,95	622	302400	1,17E-13	3,14E-14	0,953	-16,1
113	0,95	622	305100	1,12E-13	2,70E-14	0,953	-16,2
114	0,95	622	307800	1,11E-13	2,67E-14	0,953	-16,2
115	0,95	621	310500	1,12E-13	2,72E-14	0,953	-16,2
116	0,95	622	313200	1,10E-13	2,74E-14	0,953	-16,2
117	0,95	622	315900	1,10E-13	2,78E-14	0,954	-16,2
118	0,95	621	318600	1,11E-13	2,83E-14	0,954	-16,2
119	0,95	621	321300	1,09E-13	2,72E-14	0,954	-16,2
120	0,95	623	324000	1,06E-13	2,78E-14	0,954	-16,2
121	0,95	623	326700	1,07E-13	2,66E-14	0,954	-16,2

ANNEXES

122	0,95	623	329400	1,12E-13	3,25E-14	0,954	-16,0
123	0,95	623	332100	1,05E-13	2,61E-14	0,954	-16,2
124	0,80	553	334800	1,02E-13	2,34E-14	0,954	-16,4
125	0,60	444	337500	8,86E-14	8,81E-15	0,954	-17,3
126	0,30	241	340200	8,02E-14	0,00E+00	0,954	
127	0,10	105	342900	8,06E-14	0,00E+00	0,954	
Laser	20%	>1000		1,00E-12	9,19E-13		
Laser	20%	>1000		7,30E-13	6,49E-13		
Laser	20%	>1000		4,70E-13	3,89E-13		
Laser	20%	>1000		7,07E-12	6,99E-12		
Laser	20%	>1000		1,48E-12	1,40E-12		
Laser	15%	>1000		2,00E-13	1,19E-13		
Laser	15%	>1000		2,30E-13	1,49E-13		
Laser	15%	>1000		2,60E-13	1,79E-13		
Laser	15%	>1000		2,30E-13	1,49E-13		
Laser	15%	>1000		2,30E-13	1,49E-13		

Tableau S0.8. Expérience de diffusion de l'He dans la magnétite 7 (#Mag 7 : diamètre moyen de 783 µm).

Palier n°	Tension lampe mV	Temperature °C	Temps cumulé s	⁴ He mV	⁴ He (corrigé blanc) mV	F cumul.	ln(D/a ²)
1	0,10	55	2700	1,31E-13	4,00E-14	0,000	-27,2
2	0,12	66	5400	1,36E-13	4,38E-14	0,000	-25,8
3	0,14	81	8100	1,83E-13	9,47E-14	0,001	-24,2
4	0,16	98	10800	3,58E-13	2,69E-13	0,002	-22,4
5	0,18	116	13500	7,69E-13	6,80E-13	0,006	-20,6
6	0,20	135	16200	1,38E-12	1,29E-12	0,013	-19,0

ANNEXES

7	0,21	145	18900	1,85E-12	1,77E-12	0,022	-17,9
8	0,22	154	21600	1,83E-12	1,74E-12	0,032	-17,2
9	0,23	163	24300	1,72E-12	1,63E-12	0,041	-16,7
10	0,24	171	27000	1,65E-12	1,56E-12	0,049	-16,4
11	0,25	180	29700	1,62E-12	1,54E-12	0,057	-16,1
12	0,26	188	32400	1,66E-12	1,57E-12	0,066	-15,8
13	0,27	197	35100	1,69E-12	1,60E-12	0,074	-15,5
14	0,28	205	37800	1,76E-12	1,68E-12	0,083	-15,3
15	0,29	213	40500	1,84E-12	1,76E-12	0,093	-15,1
16	0,30	221	43200	1,92E-12	1,84E-12	0,103	-16,5
17	0,31	229	45900	2,06E-12	1,98E-12	0,113	-16,3
18	0,32	237	48600	2,20E-12	2,11E-12	0,124	-16,2
19	0,33	244	51300	2,42E-12	2,33E-12	0,137	-16,0
20	0,34	252	54000	2,62E-12	2,54E-12	0,151	-15,8
21	0,35	260	56700	2,62E-12	2,53E-12	0,164	-15,7
22	0,36	267	59400	3,07E-12	2,99E-12	0,180	-15,4
23	0,37	274	62100	3,18E-12	3,09E-12	0,197	-15,3
24	0,38	281	64800	3,40E-12	3,31E-12	0,215	-15,1
25	0,39	289	67500	3,59E-12	3,50E-12	0,233	-14,9
26	0,40	296	70200	3,70E-12	3,61E-12	0,253	-14,8
27	0,41	303	72900	3,90E-12	3,81E-12	0,273	-14,6
28	0,42	310	75600	4,08E-12	3,99E-12	0,295	-14,5
29	0,43	316	78300	4,25E-12	4,16E-12	0,317	-14,3
30	0,44	323	81000	4,49E-12	4,40E-12	0,341	-14,2
31	0,45	330	83700	4,62E-12	4,53E-12	0,365	-14,1
32	0,46	336	86400	4,85E-12	4,76E-12	0,390	-13,9
33	0,47	342	89100	5,04E-12	4,95E-12	0,417	-13,8
34	0,48	348	91800	5,67E-12	5,57E-12	0,447	-13,6

ANNEXES

35	0,49	355	94500	5,74E-12	5,65E-12	0,477	-13,4
36	0,50	361	97200	5,86E-12	5,77E-12	0,508	-13,3
37	0,51	367	99900	5,68E-12	5,60E-12	0,538	-13,2
38	0,52	374	102600	5,63E-12	5,55E-12	0,568	-13,1
39	0,53	379	105300	5,73E-12	5,65E-12	0,598	-13,0
40	0,54	385	108000	5,91E-12	5,83E-12	0,630	-12,9
41	0,55	391	110700	5,73E-12	5,64E-12	0,660	-12,8
42	0,56	397	113400	5,75E-12	5,67E-12	0,690	-12,7
43	0,57	403	116100	6,15E-12	6,07E-12	0,723	-12,5
44	0,58	408	118800	5,84E-12	5,76E-12	0,754	-12,4
45	0,59	414	121500	5,28E-12	5,20E-12	0,782	-12,3
46	0,60	421	124200	4,74E-12	4,67E-12	0,807	-12,3
47	0,61	426	126900	4,22E-12	4,15E-12	0,829	-12,3
48	0,62	433	129600	3,69E-12	3,61E-12	0,849	-12,3
49	0,63	439	132300	3,31E-12	3,24E-12	0,866	-12,3
50	0,64	444	135000	2,84E-12	2,77E-12	0,881	-12,3
51	0,65	451	137700	2,44E-12	2,37E-12	0,894	-12,4
52	0,66	457	140400	2,11E-12	2,03E-12	0,904	-12,4
53	0,67	463	143100	1,74E-12	1,67E-12	0,913	-12,5
54	0,68	468	145800	1,46E-12	1,39E-12	0,921	-12,6
55	0,69	473	148500	1,28E-12	1,20E-12	0,927	-12,7
56	0,70	479	151200	1,03E-12	9,60E-13	0,932	-12,8
57	0,71	484	153900	8,52E-13	7,78E-13	0,937	-12,9
58	0,72	490	156600	7,29E-13	6,57E-13	0,940	-13,1
59	0,73	495	159300	6,34E-13	5,60E-13	0,943	-13,2
60	0,74	500	162000	5,55E-13	4,80E-13	0,946	-13,3
61	0,75	506	164700	4,97E-13	4,20E-13	0,948	-13,4
62	0,76	511	167400	4,43E-13	3,63E-13	0,950	-13,5

ANNEXES

63	0,77	516	170100	4,02E-13	3,23E-13	0,952	-13,5
64	0,78	520	172800	3,68E-13	2,89E-13	0,953	-13,6
65	0,79	525	175500	3,68E-13	2,90E-13	0,955	-13,6
66	0,80	530	178200	3,98E-13	3,20E-13	0,957	-13,4
67	0,81	536	180900	3,19E-13	2,41E-13	0,958	-13,7
68	0,82	540	183600	2,81E-13	2,02E-13	0,959	-13,8
69	0,83	545	186300	2,75E-13	1,97E-13	0,960	-13,8
70	0,84	550	189000	2,60E-13	1,84E-13	0,961	-13,9
71	0,85	555	191700	3,17E-13	2,41E-13	0,962	-13,6
72	0,86	560	194400	2,56E-13	1,81E-13	0,963	-13,8
73	0,87	564	197100	2,40E-13	1,60E-13	0,964	-13,9
74	0,88	569	199800	2,39E-13	1,62E-13	0,965	-13,9
75	0,89	574	202500	2,31E-13	1,46E-13	0,966	-14,0
76	0,90	577	205200	2,17E-13	1,42E-13	0,966	-14,0
77	0,91	580	207900	2,03E-13	1,30E-13	0,967	-14,0
78	0,92	584	210600	2,43E-13	1,58E-13	0,968	-13,8
79	0,93	587	213300	2,00E-13	1,25E-13	0,969	-14,0
80	0,94	591	216000	2,01E-13	1,20E-13	0,969	-14,1
81	0,95	595	218700	1,93E-13	1,19E-13	0,970	-14,0
82	0,95	593	221400	1,98E-13	1,28E-13	0,971	-14,0
83	0,95	591	224100	1,93E-13	1,16E-13	0,971	-14,0
84	0,95	590	226800	1,79E-13	1,10E-13	0,972	-14,1
85	0,95	586	229500	1,65E-13	8,74E-14	0,972	-14,3
86	0,95	584	232200	1,60E-13	8,52E-14	0,973	-14,3
87	0,95	587	234900	1,49E-13	6,00E-14	0,973	-14,6
88	0,95	589	237600	1,36E-13	5,89E-14	0,973	-14,6
89	0,95	589	240300	1,40E-13	6,56E-14	0,974	-14,5
90	0,95	591	243000	1,40E-13	6,56E-14	0,974	-14,5

ANNEXES

91	0,95	591	245700	1,38E-13	6,40E-14	0,974	-14,5
92	0,95	590	248400	1,36E-13	6,24E-14	0,975	-14,5
93	0,95	590	251100	1,35E-13	6,08E-14	0,975	-14,5
94	0,95	589	253800	1,35E-13	6,08E-14	0,975	-14,5
95	0,95	590	256500	1,35E-13	6,08E-14	0,976	-14,5
96	0,95	590	259200	1,35E-13	6,08E-14	0,976	-14,5
97	0,95	590	261900	1,35E-13	6,08E-14	0,976	-14,5
98	0,95	590	264600	1,35E-13	6,08E-14	0,977	-14,5
99	0,95	590	267300	1,35E-13	6,08E-14	0,977	-14,4
100	0,95	590	270000	1,34E-13	5,96E-14	0,977	-14,5
101	0,95	590	272700	1,32E-13	5,84E-14	0,978	-14,5
102	0,95	590	275400	1,31E-13	5,72E-14	0,978	-14,5
103	0,95	589	278100	1,30E-13	5,60E-14	0,978	-14,5
104	0,95	588	280800	1,29E-13	5,48E-14	0,979	-14,5
105	0,95	588	283500	1,28E-13	5,36E-14	0,979	-14,5
106	0,95	589	286200	1,26E-13	5,24E-14	0,979	-14,5
107	0,95	589	288900	1,25E-13	5,12E-14	0,979	-14,5
108	0,95	589	291600	1,24E-13	5,00E-14	0,980	-14,5
109	0,95	589	294300	1,23E-13	4,88E-14	0,980	-14,5
110	0,95	583	297000	1,22E-13	4,76E-14	0,980	-14,5
111	0,95	583	299700	1,20E-13	4,64E-14	0,981	-14,6
112	0,95	584	302400	1,19E-13	4,52E-14	0,981	-14,6
113	0,95	584	305100	1,18E-13	4,40E-14	0,981	-14,6
114	0,95	584	307800	1,17E-13	4,28E-14	0,981	-14,6
115	0,95	584	310500	1,16E-13	4,16E-14	0,981	-14,6
116	0,95	583	313200	1,14E-13	4,04E-14	0,982	-14,6
117	0,95	583	315900	1,09E-13	3,19E-14	0,982	-14,9
118	0,95	584	318600	1,17E-13	3,36E-14	0,982	-14,8

119	0,95	583	321300	1,09E-13	3,01E-14	0,982	-14,9
120	0,95	583	324000	1,16E-13	2,81E-14	0,982	-15,0
121	0,95	583	326700	1,08E-13	2,81E-14	0,982	-14,9
122	0,95	583	329400	1,12E-13	2,42E-14	0,983	-15,1
123	0,95	583	332100	1,05E-13	2,11E-14	0,983	-15,2
124	0,80	513	334800	8,36E-14	0,00E+00	0,983	
laser	15%	>1000		3,30E-12	3,22E-12		
laser	15%	>1000		8,00E-14	0,00E+00		
laser	15%	>1000		8,00E-14	0,00E+00		
laser	15%	>1000		8,00E-14	0,00E+00		
laser	15%	>1000		8,00E-14	0,00E+00		
laser	15%	>1000		8,00E-14	0,00E+00		
laser	15%	>1000		8,00E-14	0,00E+00		
laser	15%	>1000		8,00E-14	0,00E+00		