



**HAL**  
open science

# Etude pétro-structurale et géochimique des processus de serpentinitisation et de carbonatation des péridotites de l'ophiolite d'Oman

Julie Noël

► **To cite this version:**

Julie Noël. Etude pétro-structurale et géochimique des processus de serpentinitisation et de carbonatation des péridotites de l'ophiolite d'Oman. Sciences de la Terre. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTG072 . tel-02053492

**HAL Id: tel-02053492**

**<https://theses.hal.science/tel-02053492>**

Submitted on 1 Mar 2019

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

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

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

En Sciences de la Terre

École doctorale GAIA

Unité de recherche Géosciences Montpellier

## Etude pétro-structurale et géochimique des processus de serpentinisation et de carbonatation des péridotites de l'Ophiolite d'Oman

Présentée par Julie NOËL

Le 21 Novembre 2018

Sous la direction de Marguerite GODARD

Devant le jury composé de :

Pierre AGRINIER, Physicien, à l'Institut de Physique du Globe de Paris

Wolfgang BACH, Professeur, à l'Université de Brême

Mathilde CANNAT, Directrice de Recherche, à l'Institut de Physique du Globe de Paris

Adélie DELACOUR, Maître de Conférences, au Laboratoire Magmas et Volcans, Saint-Etienne

Benoît ILDEFONSE, Directeur de Recherche, à Géosciences Montpellier

Marguerite GODARD, Directrice de Recherche, à Géosciences Montpellier

Isabelle MARTINEZ, Maître de Conférences, à l'Institut de Physique du Globe de Paris

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examinatrice

Président du jury

Directrice de thèse

Invitée



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER





GÉOSCIENCES MONTPELLIER  
ÉCOLE DOCTORALE GAÏA



THÈSE

présentée par

**Julie NOËL**



le 21 novembre 2018

en vue de l'obtention du  
Doctorat de l'Université de Montpellier  
*Spécialité : Sciences de la Terre*

## ETUDE PETRO-STRUCTURALE ET GEOCHIMIQUE DES PROCESSUS DE SERPENTINISATION ET DE CARBONATATION DES PERIDOTITES DE L'OPHIOLITE D'OMAN



Devant le jury composé de :

Pierre AGRINIER, Physicien, à l'Institut de Physique du Globe de Paris

Wolfgang BACH, Professeur, à l'Université de Brême

Mathilde CANNAT, Directrice de Recherche, à l'Institut de Physique du Globe de Paris

Adélie DELACOUR, Maître de Conférences, au Laboratoire Magmas et Volcans, Saint-Etienne

Benoît ILDEFONSE, Directeur de Recherche, à Géosciences Montpellier

Marguerite GODARD, Directrice de Recherche, à Géosciences Montpellier

Isabelle MARTINEZ, Maître de Conférences, à l'Institut de Physique du Globe de Paris

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examinatrice

Président du jury

Directrice de thèse

Invitée





## Remerciement

Tout d'abord, je tiens à dire un grand merci à Margot. Merci de m'avoir proposé ce sujet et de m'avoir fait confiance depuis 3 ans. Merci de m'avoir toujours poussé à faire mieux et de m'avoir permis de réaliser toutes ces collaborations, congrès et trainings tout autour du monde : des Etats-Unis à l'Australie. Merci de m'avoir intégré au projet Oman Drilling Project ce qui m'a permis de rencontrer de nombreuses personnes de différents horizons et de travailler sur de magnifiques carottes (avec plein d'altération!). Merci pour ton investissement et toutes nos discussions enrichissantes.

Je remercie également les membres de mon jury de thèse : Pierre Agrinier, Wolfgang Bach, Mathilde Cannat, Adélie Delacour et Benoit Ildefonse d'avoir accepté de lire et juger mes travaux de thèse. Ensuite je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé durant ces 3 ans aussi bien scientifiquement qu'humainement.

### *Tout d'abord à Montpellier :*

Merci à Emilien O. d'avoir accepté de m'aider sur la partie structurale de ma thèse, de m'avoir aidé et supporté sur le terrain en Oman et d'avoir toujours été présent pour moi et pour nos longues discussions de plusieurs heures même si elles ne devaient durer que quelques minutes. Merci à Françoise B. pour toutes nos discussions passionnantes sur l'Oman, pour votre pédagogie et merci d'avoir toujours montré de l'enthousiasme à mon étude. Merci à Manu M. pour m'avoir initié au XANES, et pour notre travail interminable sur les millions de spectres XANES et ce n'est pas fini. Merci aux membres de l'équipe Manteau et Interfaces et en particulier à Fleurice P. pour son soutien et ses conseils, à Benoit G. pour mes premiers pas dans l'enseignement et de nouveau à Benoit I. d'avoir été là lors de mes premiers pas dans l'univers du forage ICDP à Brême. Ce travail n'aurait pas été possible sans toutes les personnes suivantes : Christophe N., Doriane D., Bernard B., Olivier B., Léa C., Thierry M., Fabrice B. et Céline M., merci pour vos compétences, votre investissement et parfois nos longues discussions derrière l'écran de la machine. Merci à Richard L. et Philippe G, pour votre aide sur le terrain, sans vous je n'aurais pas d'échantillon.

Merci à tous les thésards, ATER, PostDocs de Montpellier. Je tiens particulièrement à remercier mes co-bureaux : tout d'abord Carole et Céline merci d'avoir été là dès le début de ma thèse, de m'avoir pris sous votre aile et pour toutes nos discussions, tous nos éclats de rire lors des soirées guacamole et mojitos et nos « frayeurs » devant Game of Thrones. Merci à Asma et à Camille pour nos longues discussions, d'avoir supporté mon stress de fin de thèse et nos pauses cafés (gaufres pour moi). Sur ce point merci du soutien et des discussions durant les pauses cafés et repas en particulier à tout ceux du 3<sup>ème</sup> étage : Enora, Justine, Alex, Rémi, Romain, Carlotta et Sofia (et Gaétan même si tu es au 4<sup>ème</sup>). Merci à tous ceux qui sont passés dans le bureau même brièvement : David, Lélia, Léa, Julien (je te compte dedans vu le nombre de fois où tu venais dans notre bureau) et Romain L. (merci pour ton aide durant la fin de ma thèse). Merci à Olivier R. pour ton aide avec Avizo, ce n'était pas une mince affaire.

### *Ensuite à Paris :*

Merci à Isabelle M. de m'avoir initié aux isotopes stables, de m'avoir accueilli, merci de ta bonne humeur et d'avoir toujours été présente pour nos discussions (même quand tu étais malade). Merci à Carine C. pour ton aide durant les analyses et le traitement des isotopes stables et pour nos discussions. Merci à toute l'équipe de géochimie des isotopes stables : thésards et chercheurs de m'avoir accueilli.

*Puis en Australie :*

Je tiens à remercier Morgan W. de m'avoir donné l'opportunité de faire des analyses isotopiques in situ à Canberra ; merci pour ton aide, ta patience, tes réponses et tes corrections toujours super rapides et pertinentes, et pour toutes nos discussions. Merci également à Ian W. pour ton expertise lors des analyses isotopiques à la SHRIMP. Merci beaucoup Joëlle de m'avoir hébergé en Australie, sans toi je n'aurais pas découvert ce beau pays. Merci également aux autres colocataires de la « French house » : Rose et Claire. Merci à tous les thésards de Canberra de m'avoir intégré.

*Et tous les autres : Oman DP team, Abyss et à l'ESRF*

Merci à toute la communauté Oman DP et ICDP que j'ai rencontré lors des forages et autres congrès et trainings pour leurs compétences et leur bonne humeur lors du travail intensif sur le forage. Merci aussi au membre d'Abyss, de m'avoir accueilli et intégré même si je ne faisais pas partie de la « team Abyss » officiellement. Merci à tous les membres de l'équipe de l'ID24 au Synchrotron de Grenoble et à Dario S. de m'avoir donné l'opportunité de faire de la tomoXANES et pour votre aide même quand les problèmes techniques prennent le dessus.

*Et pour finir à ma famille et mes amis*

Merci à ma famille d'être présente et de m'avoir toujours soutenu, et poussée à aller jusqu'au bout des choses ; sans vous, je n'en serais pas là. Je tiens particulièrement à dédier cette thèse à mon grand-père qui m'a donné le goût des Sciences. Merci également à ma belle-famille et mes amis de longue date de m'avoir toujours encouragé et soutenu, malgré la distance. Et pour finir, merci Benoit de tellement de choses qu'un simple merci ne suffira sans doute pas : merci d'être là dans les bons et les mauvais moments, de me soutenir, de m'avoir aidé et épaulé tout au long de la thèse et de m'avoir toujours poussé à faire ce que je voulais sans me restreindre.

# Etude pétro-structurale et géochimique des processus de serpentinitisation et de carbonatation des péridotites de l'Ophiolite d'Oman

Julie NOËL

Les roches mantelliques exposées sur le plancher océanique et/ou en contact avec l'atmosphère au niveau d'une ophiolite, sont en déséquilibre et s'altèrent, via les réactions de serpentinitisation (i.e. d'hydratation et oxydo-réduction) et les réactions de carbonatation. Ces réactions d'altération jouent un rôle important dans les échanges chimiques entre la Terre profonde et les enveloppes externes, en particulier dans le cycle des volatils (C, H et O) via la minéralisation du CO<sub>2</sub> atmosphérique, la production d'hydrogène et la formation d'hydrocarbures et de molécules prébiotiques. L'ophiolite d'Oman est un « laboratoire naturel » idéal pour étudier ces réactions depuis l'hydrothermalisme océanique jusqu'à l'altération continentale actuelle.

Cette thèse présente les résultats d'une étude multi-technique et multi-échelle réalisée sur une série de péridotites serpentinitisées et carbonatées échantillonnées sur deux sites, Wadi Dima et Batin (Massif de Wadi Tayin), considérés comme représentatifs des processus d'altération affectant l'ophiolite d'Oman. Ces travaux combinent caractérisations (micro-)structurales (EBSD,  $\mu$ -tomographie), pétrographiques et minéralogiques (Raman, Cathodoluminescence, (3D-)XANES), et analyses géochimiques (EPMA, (LA)-ICPMS) et isotopiques (isotopes du O, C micro-bulk et in-situ).

L'étude des harzburgites de Wadi Dima a permis d'identifier la succession des épisodes de serpentinitisation et de carbonatation qui ont affecté les péridotites lors du refroidissement de la lithosphère jusqu'à la mise en place de l'Ophiolite d'Oman. La serpentinitisation commence en domaine océanique (appauvrissement en REE, anomalie négative en Ce) durant le refroidissement initial de la lithosphère océanique et/ou au début du détachement intra-océanique à < 200-220°C, par la formation des veines de lizardite. Cette serpentinitisation continue avec la formation de chrysotile au centre de la structure maillée, remplaçant l'olivine. Le dernier stade de serpentinitisation a lieu simultanément au premier stade de carbonatation et engendre l'altération complète de la péridotite à < 100°C. Le système est contrôlé par des hétérogénéités locales (anomalies en Ce et variation de la composition isotopique en carbone). La carbonatation continue à < 50°C lors de la transition en domaine continental. Des veines de carbonates se forment par interaction avec des fluides issus des sédiments durant la convergence et avec des fluides de surface et de sub-surface durant l'altération actuelle de l'ophiolite. Ce processus marque le passage d'un régime hydrothermal océanique dont la chimie est dominée par la composition de la roche, à un régime hydrothermal continental dont la chimie est contrôlée par la composition du fluide dans des fractures. Paradoxalement, la structure initiale du manteau contrôle l'orientation et la distribution des veines de carbonate.

Le site de Batin se distingue par sa structure complexe avec la présence de nombreux filons de gabbros et de pyroxénites et des évidences d'imprégnation magmatique. La serpentinitisation y est marquée par la formation de textures atypiques en anneau ("fingerprint") caractérisées par des variations des teneurs en Fe-Mg et du redox à micro-échelle et par des compositions isotopiques en oxygène en déséquilibre. Ces caractéristiques sont interprétées comme résultant de déséquilibres locaux dans les processus de transport-nucléation-réaction pouvant être liés à plusieurs paramètres : forts gradients de température, redox, composition du fluide, et de perméabilité.

Cette thèse apporte de nouvelles données vis-à-vis des relations temporelles et spatiales entre les réactions de serpentinitisation et de carbonatation, les hétérogénéités chimiques à micro-échelle et l'impact de ces réactions d'altération sur les bilans globaux des volatils (C, H et O) en Oman. Elle met particulièrement en évidence la possibilité de stocker du CO<sub>2</sub> et de produire de l'H<sub>2</sub> simultanément lors de l'altération du plancher océanique.

**Mots clés** : roches mantelliques, réactions d'hydratation, minéralisation du CO<sub>2</sub>, fracturation, isotopes stables, microtomographie RX





# Petro-structural and geochemical study of serpentinization and carbonatization processes in the Oman Ophiolite peridotites

Julie NOËL

Mantle rocks exposed in seafloor and/or directly in contact with atmosphere in ophiolite system are thermodynamically and chemically in disequilibrium. Mantle alteration is driven by serpentinization (hydration and oxidation-reduction reactions) and carbonatization reactions. These reactions play a major role in the chemical exchanges between the deep mantle and the outer envelopes, especially in the global mass budget of volatiles (C, H and O) via CO<sub>2</sub> mineralization, hydrogen production and formation of hydrocarbons and prebiotic molecules. Oman ophiolite is an ideal "natural laboratory" for studying alteration reactions in mantle rocks from ocean hydrothermalism to modern continental weathering.

This thesis presents the results of a multi-technical and multi-scale study on carbonate-hosted serpentinized peridotites in two sites, Wadi Dima and Batin (Wadi Tayin massif), considered representative of the alteration processes affecting the Oman ophiolite. This work combines (micro-) structural (EBSD,  $\mu$ -tomography), petro-mineralogical (Raman, Cathodoluminescence, (3D-)XANES), geochemical (EPMA, (LA)-ICPMS) and isotopic studies (O, C in situ and micro-bulk).

Studies in Wadi Dima harzburgites have highlighted successive episodes of serpentinization and carbonatization in Oman peridotites from oceanic lithosphere cooling to Oman Ophiolite emplacement. Serpentinization occurs in oceanic setting (REE depletion, negative Ce anomalies), probably during the onset of the oceanic lithosphere cooling and / or of the intra-oceanic detachment, at < 200-220°C, driven by the formation of lizardite veins constituting the mesh structure. Serpentinization continues at lower temperature with the formation of chrysotile in the center of the mesh structure, replacing olivine. The last stage of serpentinization is concurrent with early carbonatization and generates the complete peridotite alteration at < 100°C. In this rock-dominated system, fluid flow paths are controlled by nano-porosity (etch pits), by pore scale weakness and by local heterogeneity in permeability, generating local chemical heterogeneities (Ce anomalies variability and carbon isotope heterogeneity). Carbonatization continues at < 50°C during the transition in continental setting. Carbonate veins are formed during interaction with sediment-derived fluids during intra-oceanic detachment at the onset of obduction and with surface and sub-surface fluids during modern continental Ophiolite weathering. This process records the transition from oceanic diffuse-flow rock-dominated to cooler continental fluid-focused-flow fluid-dominated hydrothermal systems. Paradoxically, initial mantle structure controls orientation and distribution of carbonate veins.

Batin site is distinguished by its complex structure with the presence of abundant gabbros and pyroxenites dikes, evidence of magmatic impregnation peridotites. Serpentinization is characterized by the formation of an uncommon texture in rings ("fingerprint") at the expense of olivine, marked by chemically variation in Fe-Mg and redox at microscale and by disequilibrium oxygen isotopic composition. These features are interpreted as resulting from local disequilibrium in the transport-nucleation-reaction processes that may be related to several parameters: high temperature gradient, redox, fluid composition, and permeability.

This thesis brings new constraints on temporal and spatial relations between serpentinization and carbonatization reactions, on local chemical heterogeneities at micro-scale and on the global chemical budget of volatiles (C, H and O) in Oman peridotites. It has highlighted the possibility to store CO<sub>2</sub> and producing H<sub>2</sub> simultaneously during seafloor alteration.

**Key words:** mantle rocks, hydration reactions, CO<sub>2</sub> mineralization, fracturing, stable isotopes, X-ray microtomography



# Tables des Matières

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>11</b>
<b>Chapitre I: ETAT DE L'ART</b> .....	<b>21</b>
<b>I.1 Présentation des réactions de serpentinisation et de carbonatation dans les roches mantelliques</b> .....	<b>22</b>
I.1.1 Le manteau terrestre et son instabilités à la surface de la Terre .....	22
I.1.2 La réaction d'altération des roches mantelliques .....	25
I.1.2.a Les réactions de serpentinisation .....	25
I.1.2.b Les réactions de carbonatation .....	26
<b>I.2 Traçage des propriétés chimiques des fluides et des processus de serpentinisation et de carbonatation</b> .....	<b>28</b>
I.2.1 Les éléments en trace .....	29
I.2.2 Les isotopes stables.....	31
I.2.2.a Isotopie de l'oxygène et du carbone d'une phase minérale .....	32
I.2.2.b Isotopie du carbone organique et production de méthane .....	35
<b>I.3 Stabilités et Cinétiques des réactions de serpentinisation et de carbonatation</b> .....	<b>37</b>
I.3.1 Gammes de stabilité des serpentines et des carbonates .....	37
I.3.1.a Gammes de stabilité des serpentines .....	37
I.3.1.b Gammes de stabilité des carbonates .....	39
I.3.2 Expérimentation : cinétiques chimiques des réactions de serpentinisation et de la carbonatation dans les roches mantelliques .....	41
<b>I.4 Structures atomiques et fracturation mécanique liée au processus de serpentinisation et de carbonatation</b> .....	<b>43</b>
I.4.1 Structures atomiques des minéraux secondaires .....	44
I.4.1.a Structure atomique de l'olivine .....	44
I.4.1.b Structure atomique des serpentines .....	45
I.4.1.c Structure atomique des carbonates .....	47
I.4.2 Fracturation mécanique liée aux processus de serpentinisation et de carbonatation .....	48
I.4.2.a Augmentation du volume lors des réactions de serpentinisation et de carbonatation ? .....	48
I.4.2.b Le modèle de « reaction driven cracking ».....	50
<b>Chapitre II: CONTEXTE GEOLOGIQUE</b> .....	<b>53</b>
<b>II.1 Généralités sur les montagnes et l'ophiolite d'Oman</b> .....	<b>54</b>
II.1.1 Les unités structurales des montagnes d'Oman.....	56
II.1.1.a Les unités autochtones et para-autochtones .....	56
II.1.1.b Les unités allochtones et généralités sur l'ophiolite d'Oman .....	57
II.1.1.c Les unités post-orogéniques .....	62
II.1.2 Contexte de formation de l'Ophiolite d'Oman.....	63
II.1.2.a Modèles de formation de l'ophiolite d'Oman .....	63
II.1.2.b Mise en place de l'ophiolite et évolution actuelle.....	64
II.1.3 La section mantellique de l'ophiolite d'Oman et son altération.....	66
II.1.3.a La section mantellique de l'ophiolite d'Oman .....	66
II.1.3.b Altération du manteau de l'ophiolite d'Oman : serpentinisation et carbonatation .....	68
<b>II.2 Zones d'étude</b> .....	<b>73</b>
II.2.1 Wadi Dima .....	74
II.2.2 Batin .....	77
<b>Chapitre III: METHODES</b> .....	<b>81</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>82</b>
<b>III.1 Préparation des échantillons</b> .....	<b>83</b>
<b>III.2 Analyses microstructurales, minéralogiques et pétrographiques</b> .....	<b>84</b>
III.2.1 Spectroscopie Raman .....	84

III.2.2 Cathodoluminescence .....	87
III.2.3 Electron BackScatter Diffraction (EBSD) .....	89
<b>III.3 Analyses géochimiques .....</b>	<b>92</b>
III.3.1 Analyses géochimiques in-situ des éléments majeurs : Microsonde électronique (EPMA)..	92
III.3.2 Analyses géochimiques des éléments en traces en roche totale : Spectroscopie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS).....	94
III.3.3 Analyses géochimiques in-situ des éléments en traces : ICP-MS par ablation laser (LA-ICP-MS) .....	97
<b>III.4 Analyses isotopiques .....</b>	<b>102</b>
III.4.1 Analyses isotopiques en "micro-bulk-rock" .....	102
III.4.2 Analyse élémentaire du carbone : Carbone Totale (TC) et Carbone Total Organique (TOC). .....	103
III.4.3 Analyses isotopiques in-situ.....	104
<b>III.5 Analyses ESRF Synchrotron.....</b>	<b>107</b>
III.5.1 Microtomographie aux rayons X .....	107
III.5.2 Microtomographie XANES : TomoXANES.....	111
 <b>Chapitre IV: SERPENTINISATION DE L'OPHIOLITE D'OMAN: ETUDE DE LA SERPENTINISATION DE BASSE TEMPERATURE DANS LES HARZBURGITES DE WADI DIMA (WADI TAYIN MASSIF).....</b>	<b>115</b>
<b>Foreword.....</b>	<b>116</b>
<b>Serpentinization in the Oman Ophiolite: oceanic to continental alteration processes in the Wadi Dima harzburgite (Wadi Tayin massif, Sultanate of Oman).....</b>	<b>117</b>
<b>IV.1 Introduction.....</b>	<b>117</b>
<b>IV.2 Geological Setting and Sampling.....</b>	<b>119</b>
<b>IV.3 Methods.....</b>	<b>122</b>
IV.3.1 Whole-rock major and minor element composition .....	122
IV.3.2 "Micro-bulk-rock" trace element composition. ....	122
IV.3.3 "Micro-bulk-rock" carbon geochemistry .....	123
IV.3.4 Raman spectrometry .....	123
IV.3.5 Electron microprobe .....	124
IV.3.6 LA-ICP-MS: trace element composition .....	124
IV.3.7 SHRIMP-SI: oxygen isotope in serpentines .....	125
<b>IV.4 Results .....</b>	<b>126</b>
IV.4.1 Bulk geochemistry .....	126
IV.4.1.a Whole-rock major elements compositions.....	126
IV.4.1.b "Micro-bulk" trace elements compositions .....	127
IV.4.2 Microscale mineralogy and geochemistry .....	130
IV.4.2.a Petro-mineralogy study of serpentinitized harzburgite .....	130
IV.4.2.b In situ major element compositions.....	134
IV.4.2.c In situ trace elements compositions .....	135
IV.4.3 Microscale oxygen isotopic compositions .....	138
IV.4.4 Organic carbon geochemistry .....	140
<b>IV.5 Discussion.....</b>	<b>142</b>
IV.5.1 Geochemical heterogeneity in the mantle basement.....	142
IV.5.2 Chemical compositions of fluids flow during serpentinitization of highly altered harzburgites .....	143
IV.5.3 Serpentinization temperature and water/rock ratio .....	145
IV.5.4 Organic carbon sources.....	148
<b>IV.6 Conclusion .....</b>	<b>150</b>
<b>Supplementary data .....</b>	<b>151</b>

**Chapitre V: SERPENTINISATION DE L'OPHIOLITE D'OMAN : EVIDENCE D'UNE REACTION DE SERPENTINISATION EN DESEQUILIBRE DANS LES DUNITES DE BATIN : « FINGER PRINT TEXTURE»).....153**

<b>Foreword</b> .....	<b>154</b>
<b>Origin and significance of “finger print” texture in serpentized olivine of Batin dunites, Wadi Tayin, Oman Ophiolite</b> .....	<b>155</b>
<b>V.1 Introduction</b> .....	<b>155</b>
<b>V.2 Geological setting and Field mapping</b> .....	<b>157</b>
<b>V.3 Methods</b> .....	<b>159</b>
V.3.1 X-ray microtomography.....	159
V.3.2 Raman spectrometry.....	161
V.3.3 Electron microprobe.....	161
V.3.4“Micro-bulk-rock” trace element composition .....	161
V.3.5 SHRIMP-SI: oxygen isotope in serpentines.....	162
<b>V.4 Results</b> .....	<b>163</b>
V.4.1 Microstructures and mineralogy of serpentized dunite .....	163
V.4.2 Micro-Bulk-rock trace element geochemistry .....	168
V.4.3 Microscale oxygen isotopic compositions and calculated temperatures of serpentinization ..	171
<b>V.5 Discussion</b> .....	<b>172</b>
V.5.1 Batin dunites.....	172
V.5.2 Serpentinization and flow pathways.....	173
V.5.3 Fingerprint texture: evidence of disequilibrium reaction during serpentinization .....	175
<b>V.6 Conclusion</b> .....	<b>176</b>

**Chapitre VI: SERPENTINISATION DE L'OPHIOLITE D'OMAN: XANES TOMOGRAPHY: NOUVELLE TECHNIQUE DE VISUALISATION 3D DE L'ETAT REDOX DU FER DANS LES SERPENTINES.....179**

<b>VI.1 Introduction</b> .....	<b>180</b>
<b>VI.2 Methods</b> .....	<b>182</b>
VI.2.1 Sample preparation .....	182
VI.2.2 Data acquisition .....	183
VI.2.3 Data reduction.....	184
<b>VI.3 Results</b> .....	<b>186</b>
<b>VI.4 Discussion and Conclusions</b> .....	<b>189</b>
<b>Supplementary data</b> .....	<b>192</b>

**Chapitre VII: CARBONATATION DE L'OPHIOLITE D'OMAN: ETUDE DES CARBONATES DANS LES HARZBURGITES DE WADI DIMA (WADI TAYIN MASSIF).....193**

<b>Foreword</b> .....	<b>194</b>
<b>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)</b> .....	<b>195</b>
<b>VII.1 Introduction</b> .....	<b>195</b>
<b>VII.2 Geological Setting and Sampling</b> .....	<b>196</b>
<b>VII.3 Methods</b> .....	<b>197</b>
<b>VII.4 Results</b> .....	<b>201</b>
VII.4.1 Field relationships and structural overview of the Wadi Dima area.....	201
VII.4.2 Microstructures and mineralogy of harzburgite-hosted carbonates.....	201
VII.4.3 Trace element geochemistry .....	204
VII.4.4 Oxygen and carbon isotope compositions .....	204
VII.4.4.a Micro-bulk compositions .....	206
VII.4.4.b In situ analyses .....	206



<b>VII.5.Discussion</b> .....	<b>206</b>
VII.5.1 Early diffuse and penetrative carbonate precipitation .....	207
VII.5.2 Carbonate veins, dynamic recrystallization and fluid flow .....	209
VII.5.3 Formation of late carbonate-vein network.....	210
<b>VII.6. Summary and conclusions</b> .....	<b>211</b>
<b>Chapitre VIII: CARBONATATION DE L’OPHIOLITE D’OMAN: ETUDE DES CARBONATES DANS DES SITES VOISINS: BATIN, FALAIJ ET DUCK</b> .....	<b>215</b>
<b>VIII.1 Introduction</b> .....	<b>216</b>
<b>VIII.2 Contexte géologique</b> .....	<b>217</b>
<b>VIII.3 Résultats</b> .....	<b>218</b>
VIII.3.1 Relations de terrain et orientations des veines de carbonate sur le site de Batin .....	218
VIII.3.2 Minéralogie des veines de carbonates des sites de Batin, Falaj et Duck.....	221
VIII.3.3 Eléments en traces des veines de carbonates des sites de Batin, Falaj et Duck .....	222
VIII.3.4 Compositions isotopiques en oxygène et en carbone dans les carbonates du site de Batin .....	223
<b>VIII.4 Discussion</b> .....	<b>226</b>
VIII.4.1 Veines de carbonate dans les dunites de Batin.....	226
VIII.4.2 Veines de carbonates dans les harzburgites de Falaj et Duck .....	228
<b>VIII.5 Conclusion</b> .....	<b>228</b>
<b>Chapitre IX : DISCUSSION</b> .....	<b>231</b>
<b>IX.1. What are the temporal relationships between serpentinization and carbonatization reactions?</b> .....	<b>232</b>
<b>IX.2 How are the successive stages of mantle alteration related to different geodynamic settings from the ridge to the ophiolite emplacement?</b> .....	<b>237</b>
<b>IX.3 What are the preferential pathways for fluids circulation?</b> .....	<b>240</b>
<b>IX.4 Is there a micro-scale chemical variability during serpentinization and carbonatization reactions?</b> .....	<b>241</b>
<b>Chapitre X : CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>243</b>
<b>X.1 Contribution of serpentinization and carbonization to global hydrogen and carbon budget</b> .....	<b>244</b>
X.1.1 Impact on the storage of atmospheric CO <sub>2</sub> .....	244
X.1.2 Impact on oceanic H <sub>2</sub> production .....	245
X.1.3 Synchronous of CO <sub>2</sub> capture and H <sub>2</sub> production.....	246
<b>X.2 Future works</b> .....	<b>248</b>
X.2.1 14C and/or U-Pb dating in Oman Ophiolite carbonate .....	248
X.2.2 Magmatic contribution .....	249
X.2.3 Hydrology – Fracture relationships .....	249
X.2.4 Active serpentinization and biotic/abiotic contribution.....	250
<b>REFERENCES</b> .....	<b>251</b>
<b>ANNEXES</b> .....	<b>275</b>
<b>Annexe A</b> .....	<b>275</b>
<b>Annexe B</b> .....	<b>285</b>
<b>Annexe C</b> .....	<b>303</b>
<b>Annexe D</b> .....	<b>309</b>





---

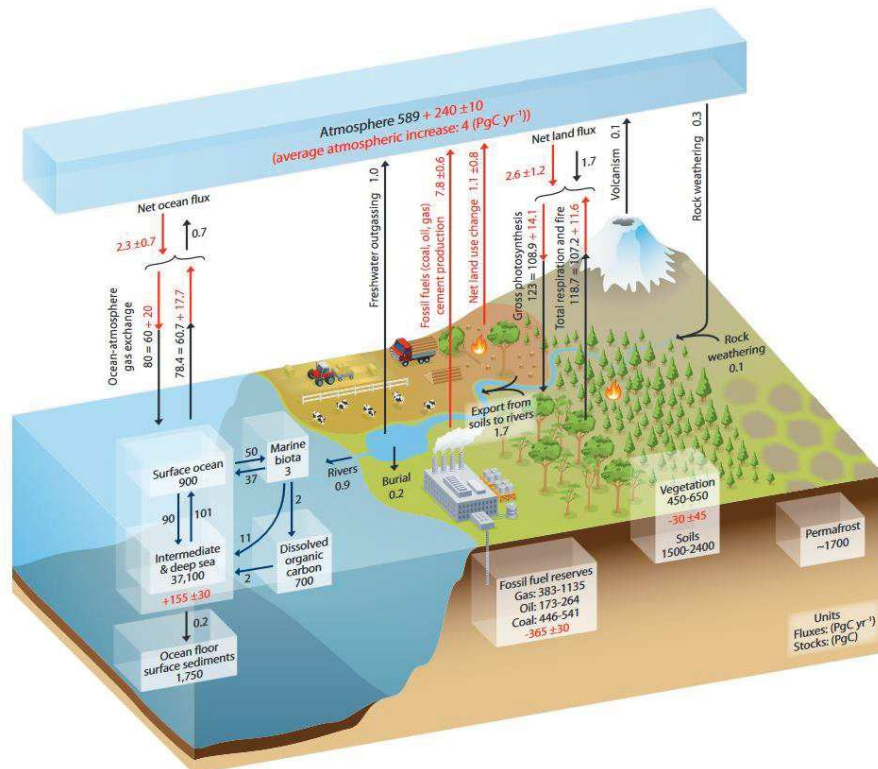
## INTRODUCTION

---

Earth's atmosphere is composed at 99.9% of nitrogen N<sub>2</sub>, oxygen O<sub>2</sub> and argon Ar and 0.1% of helium, neon, and greenhouse gases such as methane CH<sub>4</sub>, nitrogen N<sub>2</sub>O, ozone O<sub>3</sub> and carbon dioxide CO<sub>2</sub>. Their concentrations result from chemical exchanges between the Earth's envelopes: hydrosphere, lithosphere and biosphere and evolve through time. Chemical exchanges and natural fluxes between Earth's envelopes should be balanced over time. However, atmospheric greenhouse gas concentrations have increased exponentially in the recent years; especially atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations has increased dramatically from 200-280 ppm during the pre-industrial period to more than 400 ppm today (Matter and Kelemen, 2009; Rahmstorf et al., 2007). It has been recognized since several years now that anthropogenic CO<sub>2</sub> (e.g., fossil fuel combustion, deforestation) releases into the atmosphere since the industrial period has significantly increased atmospheric CO<sub>2</sub> concentration leading to a rapid climate change and natural cycle and ecosystem perturbations. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) reports indicate the major impact of the rising of the atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations on ocean acidification and models showing the potential impact on climate change, particularly on global warming (Solomon et al., 2007). These models on global warming are still discussed today. Nevertheless, we can observe that the planet's global-mean surface temperature has risen by ~1 °C over the past century, largely due to the increase in anthropogenic CO<sub>2</sub> and other greenhouse gas emissions in the world. Atmospheric CO<sub>2</sub> concentration reached 403.3 ppm in 2016 which correspond to the warmest year since 1880 (when global temperature measurements first became possible; NASA, GISS, 2018). 2017 is the second warmest year, after 2016. Global-mean surface temperature in 2017 is 0.9 °C higher than global-mean temperature between 1951 and 1980 (NASA, GISS, 2018).

Anthropogenic greenhouse gas emissions continue to increase rapidly despite efforts aimed at curbing the release of these gases. For example, between 2000 and 2005, global CO<sub>2</sub> emissions from fossil fuel combustion are on average 26.4 Gt of CO<sub>2</sub> per year. CO<sub>2</sub> emissions worldwide in 2016 have climbed to 36.4 Gt, corresponding to more than 1.1 t of CO<sub>2</sub> per second. The Paris agreements during the COP21 (Climate Change Conference) is the first universal climate agreement approved by 196 delegations including 195 states and the European Union on 12 December 2015 to limit global warming below 2°C compared to pre-industrial temperatures and further efforts to limit to 1.5°C. 2007 and 2015 IPCC reports anticipate the need to reduce anthropogenic emissions by 50-80% by 2050 to maintain atmospheric CO<sub>2</sub> concentration below 450 ppm and a global warming below 2 °C. Owing to the continuing use of fossil fuels, atmospheric CO<sub>2</sub> storage methods have been put forward to compensate anthropogenic emissions. Among them, the CCUS (carbon capture, utilization

and storage) of CO<sub>2</sub> in terrestrial geological reservoirs has been proposed as a method to limit or even reduce the atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations at long term.



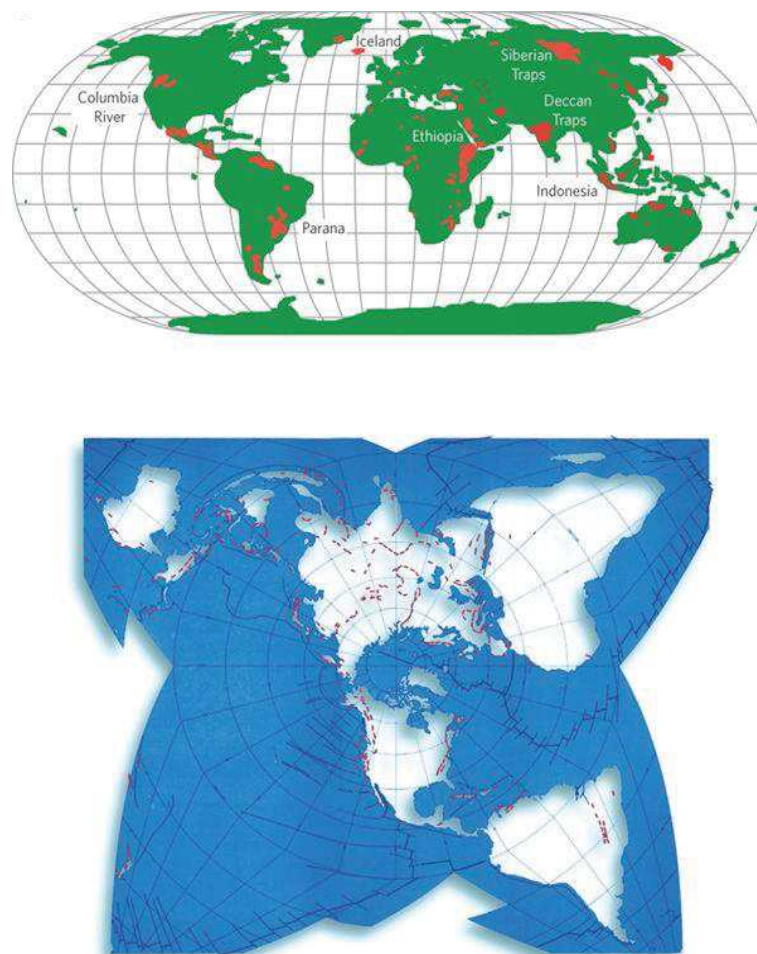
**Figure 1:** Simplified schematic of the global carbon cycle. Numbers represent reservoir mass, also called ‘carbon stocks’ in PgC (1 PgC = 10<sup>15</sup> gC) and annual carbon exchange fluxes (in PgC.yr<sup>-1</sup>). Black numbers and arrows indicate reservoir mass and exchange fluxes estimated for the time prior to the Industrial Era, about 1750; Red arrows and numbers indicate annual ‘anthropogenic’ fluxes averaged over the 2000–2009 time period (Ciais et al., 2013).

Several trapping methods and mechanisms permit to capture atmospheric CO<sub>2</sub> and store it in geological reservoirs. It is generally proposed to inject CO<sub>2</sub> into supercritical state at > 800 m depth (IPCC, 2007). However, supercritical CO<sub>2</sub> is buoyant compared to host rocks and aqueous fluid, thus CO<sub>2</sub> naturally migrates to the surface. This can lead to possible leaks that reduce long-term CO<sub>2</sub> storage and could also contaminate aquifers, shallow water and groundwater (Kharaka et al., 2006). Alternatively, in situ mineral CO<sub>2</sub> capture and storage is the safest method for long-term CO<sub>2</sub> storage.

Mineral trapping method is based on the reaction between dissolved CO<sub>2</sub> in aqueous fluids and silicate minerals containing abundant calcium, magnesium and iron concentrations in order to form carbonate phases, e.g. calcite (CaCO<sub>3</sub>) and magnesite (MgCO<sub>3</sub>) thereafter referred as “carbonatization”. Silicate minerals or phases which have the highest potential for CO<sub>2</sub> mineralization are olivine, pyroxenes, serpentine, plagioclase and basaltic glasses (e.g., Matter and Kelemen, 2009; Oelkers et al., 2008a, 2008b; Xu et al. 2004). Basaltic and mantle rocks contain in abundance these minerals and would therefore be ideal candidates for



permanent and safe storage of atmospheric CO<sub>2</sub> in solid form (Peuble et al., 2015b). Basaltic rocks are located in the top of oceanic crust and in volcanic provinces. Mantle rocks are less abundant than basaltic rocks at Earth's surface but represent the most important potential of CO<sub>2</sub> storage after natural and/or artificially-triggered carbonatization (Xu et al. 2004). Mantle rocks are presented all around the world and contain more magnesium, calcium and iron than basaltic rocks. In addition olivine, the main constituent of mantle rocks, reacts more rapidly with dissolve CO<sub>2</sub> than plagioclase or basaltic glasses containing in basalts. Two principal methods to induce rapid mineral CO<sub>2</sub> storage in mantle rocks have been proposed by Kelemen and Matter, 2008 and Kelemen et al., 2011: (1) hydraulic fracturing in mantle rocks to inject fluids (rich in dissolved CO<sub>2</sub> and with high salinity) in order to reach the optimal conditions of temperature and pressure for peridotites carbonatization; (2) hydraulic fracturing at high temperature to induce thermal convection of seawater through peridotites. Therefore, in situ mineral CO<sub>2</sub> trapping in mantle rocks methods have a strong atmospheric CO<sub>2</sub> storage potential in order to reduce CO<sub>2</sub> concentration, the greenhouse effect and potentially the global warming. Nevertheless, research on CO<sub>2</sub> storage is still in progress and one way to make progress on this subject is to study natural systems and natural carbonatization in mantle rocks.



**Figure 2:** World map showing locations of possible CO<sub>2</sub> storage (a) continental basalt and (b) ophiolitic and seafloor peridotites (Matter and Kelemen, 2009).

Mantle rocks are found in ophiolites and in oceanic lithosphere which represents 2/3 of the Earth's surface. Mantle rocks alteration is common and ubiquitous: (1) during the formation of the oceanic lithosphere at the mid-oceanic ridge by interacting with seawater and high temperature and reduced hydrothermal fluids (e.g. Alt et al., 2013, Früh-Green et al., 2003, 2004, Kelley et al., 2001), (2) during the lithosphere recycling via subduction zones at convergent plate boundaries (e.g. Alt et al., 2012, Deschamps et al., 2013) and/or (3) during modern and active alteration in ophiolites (e.g. Barnes et al., 1978; Cipolli et al., 2004; Dewandel et al., 2005; Kelemen et al., 2011; Neal and Stranger, 1985; Schwarzenbach et al., 2013a, 2013b, 2016). Ophiolites represent fragments of an ancient oceanic lithosphere (crust and upper lithospheric mantle) tectonically emplaced at the surface. They are ideal “natural laboratories” for studying ancient and modern natural alteration and the potential for mineral CO<sub>2</sub> storage. Carbonate formation occurs naturally (1) via interaction between alkaline waters and atmospheric CO<sub>2</sub> at the surface forming large carbonate deposits (e.g., carbonate veins, travertines), and (2) via interaction between CO<sub>2</sub>-rich fluids and mantle rocks. Natural carbonatization contributes to the global mass, energy and chemical exchanges - especially in the oxygen and carbon cycles - between Earth's envelopes. Contribution of these processes is not considered into rock weathering fluxes for the calculation of mass, energy and chemical balances. For example, natural carbonatization rate in Oman Ophiolite has been constant since 50,000 years. It represents about 10<sup>4</sup> to 10<sup>5</sup> tons of carbonate formed per year (Kelemen and Matter, 2008). The increase of CO<sub>2</sub> concentrations since pre-industrial period is about 2.9 x 10<sup>16</sup> kg of CO<sub>2</sub> and the potential of CO<sub>2</sub> storage in Oman Ophiolite is about 7 x 10<sup>16</sup> kg of CO<sub>2</sub>, if we consider that all magnesium in peridotite is converting into carbonate (Kelemen and Matter, 2008). Hence, natural mineral carbonatization constitutes an important process that needs to be considered in global cycles and as efficient permanent mineral CO<sub>2</sub> storage.

Natural carbonatization is closely associated to serpentinization, i.e. hydration and redox reactions in mantle rocks. Carbonatization and serpentinization are the two main alteration processes affecting the oceanic lithosphere throughout its geological history. Many studies investigate oceanic serpentinization and carbonatization reactions in exhumed mantle section along avolcanic segment and tectonic windows along mid-ocean ridge. Oceanic alteration in active-tectonic zones is driven by seawater fluids circulations through exhumed mantle section along deep detachment faults forming “core complex” (Allen and Seyfried, 2004; Cannat et al., 1993; Früh-Green et al., 2003) and in ultramafic-hosted hydrothermal vents (Andreani et al., 2014; Douville et al., 2002; Früh-Green et al., 2004). It displays evidence of carbonate chimneys formation up to 60 m height and the presence of high temperature serpentinization in the vicinity of hydrothermal vents (e.g., Agrinier and Cannat 1997; Charlou et al. 2002; Delacour et al., 2008; Früh-Green et al. 1996; Kelley et al. 2001). However interaction between seawater and layered oceanic lithosphere may be more significant globally since it can impact a large surface along mid-ocean ridge. This interaction

seawater and layered oceanic lithosphere has not been well-studied, and more precisely the evolution and the role in the fluid flow paths of the infiltrated layered oceanic lithosphere and the relation between serpentinization and carbonatization in oceanic setting are poorly known.

Ophiolites permit to study the evolution of past and present alteration processes and the role of the fluid flow paths in the infiltrated and reacting seafloor from the lithosphere cooling to the ophiolite emplacement. Oceanic and continental alteration can produce hydrogen- and methane-rich fluids having a very low oxygen fugacity (e.g., Allen and Seyfried, 2003, 2004; Frost, 1985, Janecky and Seyfried, 1986) in hydrothermal vents along mid-oceanic ridges (Charlou et al., 2002; Delacour et al., 2008; Douville et al., 2002; Früh-Green et al., 2004; Proskurowski et al., 2008) and in alkaline springs hosted in ophiolites (e.g., Barnes et al., 1978; Cipolli et al., 2004; Dewandel et al., 2005; Neal and Stranger, 1985; Paukert et al., 2012; Schwarzenbach et al., 2013b). Several factors control carbon speciation during oceanic serpentinization: temperature, redox, oxygen fugacity and water/rock ratio. Redox speciation and H<sub>2</sub> concentrations in the fluid have the potential to reduce carbon species and to produce organic carbon components in fluids and in serpentinites (Proskurowski et al., 2008; Fischer-Tropsch-type-reduction reaction). Hydrogen and methane production is considered as sustaining the cycling of abiogenic carbon, microbiological systems (Bach 2016; McCollom et al., 2007, McCollom and Seewald, 2013). Hydrothermal vents along mid-ocean ridge and alkaline springs in ophiolites show evidence of active and modern serpentinization and carbonatization. Mantle peridotites observed at oceanic and continental settings are commonly serpentinized and carbonated. Paradoxically, peridotites have low porosity and permeability and alteration processes produce low density minerals and thus further hinder fluid flow which should prevent extensive alteration. Geological, mechanical, physico-chemical processes and mechanism sustaining continuous fluid circulation and reaction efficiency in the mantle rocks are remained poorly understood.

Serpentinization and carbonatization processes are recognized as means allowing volatiles (e.g., carbon, oxygen, hydrogen) and chemical elements (e.g., major, trace elements) exchanges between the deep earth and the outer Earth's envelopes. In addition to the CO<sub>2</sub> storage potential during carbonatization, serpentinization produce dihydrogen H<sub>2</sub> and the combination of these two reactions can produce methane CH<sub>4</sub>, hydrocarbons and biotic molecules. The alteration processes of the mantle rocks have a significant impact on rheological, chemical and physical properties of the lithosphere; e.g., on Earth dynamics along tectonic plate boundaries dynamics (e.g., Escartin et al., 1997, 2001), on the microbial activity and the synthesis abiotic organic molecules (e.g., Bach 2016; Lang et al., 2018; McCollom et al., 2007, McCollom and Seewald, 2013; Ménez et al., 2018) and on the localization of strategic mineral resources (e.g., Li, Mn, Cu, Co), of light hydrocarbons (e.g., McCollom 2010; Proskvrosky 2005). This is for all these scientific, ecological and economical interests that the processes that control serpentinization and carbonatization reactions have been extensively studied these past years.

## SCOPE OF THE THESIS

---

Although the growing interest in the serpentinization and carbonatization processes of mantle rocks, many questions remain to be resolved. My thesis addresses the following fundamental questions:

- *What is the **temporal relation** between serpentinization and carbonatization reactions? Are there **several successive stages** of mantle alteration related to different **geodynamic settings** from the ridge to the ophiolite emplacement?*
- *What is the **spatial relation** between serpentinization and carbonatization reactions? What are **the preferential pathways** for fluids circulation and the mechanisms sustaining continuous fluid circulation and reaction efficiency in the mantle rocks?*
- *Is there a **micro-scale control** of serpentinization reactions on carbonatization reactions?*
- *What is the **contribution** of serpentinization and carbonization to **global chemical budget** especially for hydrogen and carbon cycles?*

These fundamental questions are addressed in this thesis through the development of an original method combining multi-scale and multi-technical studies on natural samples. This method comprises of a petro-mineralogical and microstructural study (Raman spectrometry, EBSD, cathodoluminescence) combined to a geochemical study (major and trace elements and stable isotopes) and a 3D visualization study by microtomography (X-rays and XANES). It was performed systematically on peridotites (harzburgites and dunites) sampled at two areas (Wadi Dima and Batin, in the Wadi Tayin massif, Oman Ophiolite) showing an intense alteration in the Oman ophiolite. Oman ophiolite and its intense network of surface fluid circulation is an ideal site for studying past and present alteration of mantle rocks. It can be considered as a "natural laboratory" to characterize the mineralogical, mechanical and geochemical processes related to the alteration of mantle rocks. These alteration processes have been increasingly studied over the last decade in order to understand and quantify CO<sub>2</sub> trapping in minerals occurring naturally in the Oman ophiolite. Deciphering the mechanisms controlling these processes is one of the main goals of the ICDP Oman Drilling Project led by P. Kelemen (Kelemen et al., 2013) involving geologists, microbiologists, and hydrologists. My work fits into this project as a preliminary study of intense alteration area including the study of the Batin site drilled during the second phase (2017-2018) of the ICDP-Oman Drilling Project (OmanDP).

# OUTLINE OF THE THESIS

---

This thesis reports results on the processes governing 1) serpentinization and 2) carbonatization reactions. The manuscript is divided into 9 chapters:

## ***Chapter I: General overview on serpentinization and carbonatization reactions of mantle rocks***

The chapter I investigates geological, physico-chemical and mechanical properties and processes involved in the serpentinization and carbonatization reactions. Alteration reactions occur in several geological setting from mid-ocean ridge to the ophiolite emplacement, depending to numerous factors (e.g., temperature, pH, alkalinity, solubility, hydrogen fugacity  $f_{H_2}$ , carbon dioxide fugacity  $f_{CO_2}$ , and oxygen fugacity  $f_{O_2}$  and redox conditions). This chapter is divided in 4 subchapters. The first subchapter is an overview of the serpentinization and carbonatization reactions on mantle rocks: their importance, their dependencies on and their consequences on lithosphere properties. The second part presents trace elements and stable isotopes in minerals, used in this thesis to investigate fluids properties and alteration processes. The third part presents the effect of the temperature on serpentine and carbonate stabilities and the optimal conditions of serpentinization and carbonatization reactions. The last part presents mechanical properties related to serpentinization and carbonatization processes focusing on serpentine and carbonate atomic structure, fluid propagation and reaction driven cracking.

## ***Chapter II: Geological context***

The Chapter II introduces the geology and the formation of the Oman Mountains by presenting the different structural units including the Oman Ophiolite. It also present evidences of past and modern alterations recording in the Oman Ophiolite mantle via serpentine and carbonate formation and alkaline spring formation. It permits to locate studied areas, especially Wadi Dima and Batin, where slightly and highly altered harzburgites and dunites are sampled.

## ***Chapter III: Analytical methods***

The Chapter III presents sample preparation and analytical methods used in this thesis. Analytical methods comprise petro-mineralogical and microstructural studies using Raman spectrometry, EBSD and cathodoluminescence, combined to geochemical studies using electron microprobe for major elements analysis and mass spectrometers for trace elements and stable isotopes analysis and to 3D visualization using X-ray and XANES microtomography methods.



***Chapter IV: Serpentinization in the Oman Ophiolite: A study of oceanic alteration processes in the Wadi Dima harzburgites (Wadi Tayin massif, Sultanate of Oman).***

The chapter IV consists in an article in preparation on the serpentinization of Wadi Dima harzburgites. This paper presents a reconstruction of successive events of serpentinization with respect to the geodynamic stages of the Oman ophiolite. This paper permits to highlight low temperature serpentinization which occurs from 220-180°C during shallow mantle lithosphere cooling near to the mid-ocean ridge and continues down to 80°C during the lithosphere cooling and/or obduction, concurrent to early carbonatization.

***Chapter V: Serpentinization in the Oman Ophiolite: Origin and significance of “fingerprint” texture in serpentinized olivine of Batin dunites (Wadi Tayin, Oman Ophiolite).***

The chapter V consists in an article in preparation on the serpentinization of Batin dunites. The paper permits to highlight a singular “fingerprint” texture in serpentine marked by chemically variation in Fe-Mg and by disequilibrium oxygen isotopic composition. These features are interpreted as resulting from local disequilibrium in the transport-nucleation-reaction processes that may be related to several parameters: high temperature gradient, redox, fluid composition, and permeability.

***Chapter VI: Serpentinization in the Oman Ophiolite: XANES tomography: new 3D visualization technique to studying oxidation state of iron in serpentines.***

The chapter VI consists in a scientific report on the first 3D  $\mu$ ED-XANES tomography on complex natural rock sample. This method has a high potential to identify and visualize in 3D iron distribution and the redox state. The experiments are conducted on the singular fingerprint texture in Batin dunites using the energy dispersive X-Ray EXAFS beamline ID24 of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble. The experiments permit to highlight different iron distribution and iron speciation between secondary minerals and in fingerprint texture.

***Chapter VII: Carbonatization in the Oman Ophiolite: 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).***

The chapter VII consists in an article in press in Special volume Abyss in Lithos on the carbonatization of Wadi Dima harzburgites. This paper presents a reconstruction of successive events of carbonatization with respect to the geodynamic stages of the Oman ophiolite from oceanic hydrothermalism to continental weathering. This paper permits to highlight that carbon trapping begins during low-temperature oceanic hydrothermalism at around 100-80°C during the lithosphere cooling, concurrent to serpentinization and continues

down to 30°C during continental weathering. Carbonate formation occurs from diffuse and pervasive to focused fluid flow paths in cracks. Their orientation is controlled by serpentine veins orientation and therefore the inherited mantle anisotropy.

***Chapter VIII: Carbonatization in the Oman Ophiolite: Carbonate formation in other sampled sites: Batin, Falaj and Duck.***

The chapter VIII consists in a preliminary study on the carbonatization of Batin dunites and Falaj and Duck harzburgites. This study compares carbonate formation in Wadi Dima to other sites located through Oman Ophiolite mantle section. It permits to highlight the presence of oceanic hydrothermal carbonatization in Batin dunite and active continental weathering commonly observed in alkaline springs at Falaj and Duck. It also confirms that carbonate veins orientation in all mantle section is governed by inherited mantle anisotropy.

***Chapter IX: Discussion***

The chapter IX is an overview of the principal results from the serpentinization and carbonatization study in the Oman Ophiolite mantle.

***Chapter X: Conclusions and Future research topics.***

The chapter X presents the potential of H<sub>2</sub> production and CO<sub>2</sub> geological storage in the Oman Ophiolite. It also mentions future research topics.



## LES REACTIONS DE SERPENTINISATION ET DE CARBONATATION DANS LES ROCHES MANTELLIQUES

***Résumé :** ce chapitre présente un état de l'art sur les réactions de serpentinisation et de carbonatation, sur leurs impacts et leurs conséquences. Il permet de poser les bases des connaissances sur les réactions d'altération dans les roches mantelliennes afin d'introduire les grandes problématiques de la thèse concernant les relations temporelles et spatiales ainsi que les nombreux facteurs influençant les propriétés chimiques et mécaniques lors des réactions d'altération. Ce chapitre permet (1) d'introduire les réactions de serpentinisation et de carbonatation, (2) de montrer comment on a tracé les propriétés chimiques des fluides et par conséquent les réactions d'altération dans notre étude, (3) de présenter la stabilité des serpentines et des carbonates dans les différents contextes géodynamiques et les conditions optimales de serpentinisation et de carbonatation, et (4) de détailler la structure de l'olivine, des serpentines et des carbonates et de montrer comment une fracturation peut être induite lors des processus d'altération.*

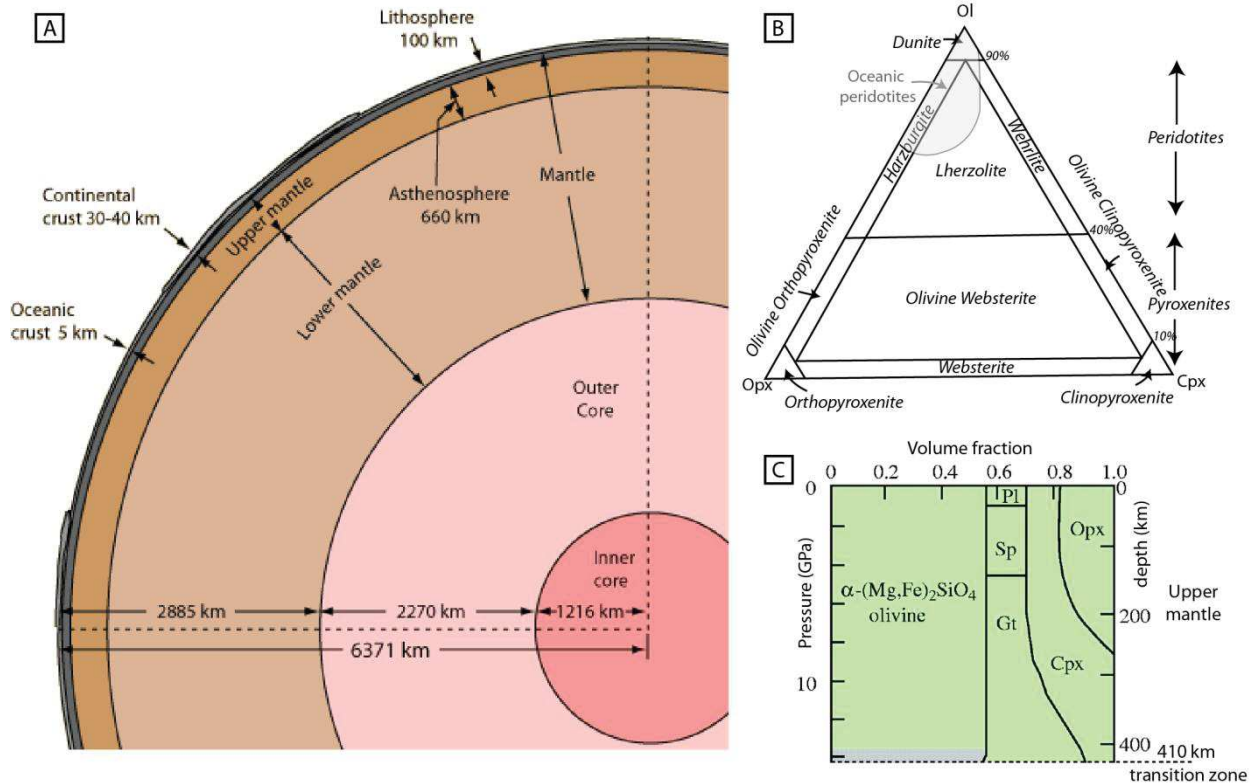
## I.1 Présentation des réactions de serpentinisation et de carbonatation dans les roches mantelliques.

Cette première partie présente le manteau terrestre et son altération avec des exemples de sites océaniques et continentaux montrant des évidences d'altération des roches mantelliques. Elle permet de mettre en évidence l'importance des réactions d'altération qui (1) peuvent affecter un volume important de la Terre et (2) sont omniprésentes dans différents contextes géodynamiques : de l'hydrothermalisme océanique associée aux dorsales médio-océaniques à l'altération continentale actuelle au sein des ophiolites. Les réactions d'altération, leurs dépendances et leurs impacts sont détaillés par la suite.

### I.1.1 Le manteau terrestre et son instabilités à la surface de la Terre

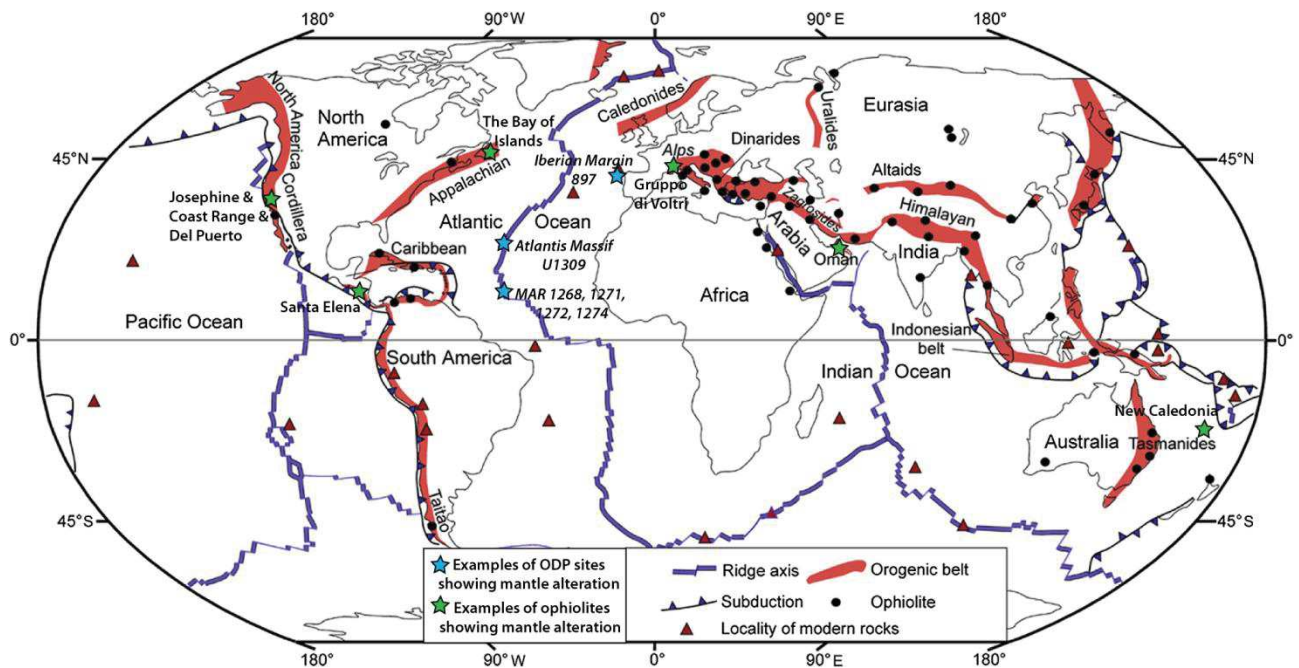
La Terre est constituée de différentes enveloppes comprenant le noyau (externe et interne), le manteau (supérieur et inférieur) et la croûte terrestre (océanique et continentale). Le manteau, d'une épaisseur d'environ 2885 km, représente 80% du volume de la Terre (Figure I.1.A). Il correspond à l'enveloppe intermédiaire, séparé du noyau par la discontinuité sismique de Gutenberg à environ 2885 km de profondeur et séparé de la croûte terrestre par la discontinuité sismique de Mohorovicic (« Moho ») entre 5 et 30 km de profondeur (Figure I.1.A). Le manteau terrestre est constitué de roches ultramafiques, pauvres en silice et riches en minéraux ferromagnésiens comparées aux roches de la croûte terrestre. Ces roches sont principalement des péridotites composées majoritairement d'olivine  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ , d'orthopyroxène  $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$  et de clinopyroxène  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$  en différentes proportions ainsi que des minéraux secondaires riches en aluminium tels que le spinelle, le plagioclase et le grenat. Le manteau contient également en plus faible proportion des pyroxénites (uniquement composées de pyroxènes). Les minéraux primaires (olivine, orthopyroxène et clinopyroxène) permettent de caractériser les différents types de roches mantelliques (Figure I.1.B). Les minéraux secondaires sont stables à différentes conditions de température et de pression, et donc à différentes profondeurs permettant de délimiter le manteau minéralogiquement : manteau à plagioclase (< 30 km) manteau à spinelle (< 70 km) et le manteau à grenat (>70 km ; Figure I.1.C).

Seul une infime partie du manteau terrestre peut être échantillonnée: au niveau du plancher océanique (péridotites abyssales; Figure I.1.B), au niveau de zones orogéniques (e.g. les massifs des Alpes occidentales, les massifs des Pyrénées), au niveau des ophiolites (e.g., l'Ophiolite d'Oman) et/ou sous forme de xénolites remontées lors des éruptions volcaniques. Le manteau exposé, en contact avec des fluides et/ou avec l'atmosphère, est en déséquilibre thermodynamique et chimique et par conséquent s'altère (e.g., réactions d'hydratation et de carbonatation ; définies dans le sous-chapitre suivant II.1.2).



**Figure I.1:** (A) Modélisation de la structure interne à grande échelle de la Terre (<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Geophys/earthstruct.html>); (B) Diagramme ternaire Olivine-Clinopyroxène-Orthopyroxène montrant la diversité des roches mantelliques avec la composition des péridotites abyssales d'après Allen et Seyfried, 2003; (C) Schéma de la répartition des minéraux dans le manteau supérieur (Bovololo, 2005 d'après Ito et Takahashi, 1987; Pl = plagioclase; Sp = spinelle; Gt = grenat; Cpx = clinopyroxène; Opx = orthopyroxène)

Le plancher océanique est étudié à l'aide de campagnes de forages océaniques internationaux IODP (« Integrated Ocean Drilling Program »). Le manteau y est exposé tectoniquement par des zones de fracture (Früh-Green et al., 1996) et des failles de détachement pouvant atteindre des profondeurs de plusieurs kilomètres associées à une extension et un amincissement de la croûte, formant des « core complex » (e.g., Cannat et al., 1995, 2010; Dick et al., 2008). Ces failles et ces zones de fracture engendrent des voies perméables permettant le passage des fluides. L'infiltration de l'eau de mer via ces fractures et failles, va engendrer une instabilité des roches mantelliques qui s'altèrent. Cette altération a lieu au niveau du manteau tectoniquement exposé sur le plancher océanique le long des dorsales lentes à rapides mais également au niveau des systèmes hydrothermaux, au niveau des avant-arcs et des marges continentales (e.g., Agrinier et al., 1996; Alt et Shanks, 2006; Cannat, 1993; Eickmann et al., 2009; Früh-Green et al., 2003, 2004; Kelley et al., 2001, 2005). De nombreux sites IODP ont permis d'étudier ces réactions d'altération dans les roches mantelliques en domaine océanique: e.g., le site ODP 897 sur la marge ibérique (e.g., Agrinier et al., 1996; Schwarzenbach et al., 2013a); les sites ODP 1268, 1271, 1272, 1274, sur de la ride médio-atlantique MAR et le site IODP U1309 dans l'Atlantis Massif (e.g., Alt et al., 2007; Boschi et al., 2008; Delacour et al., 2008; Figure I.2).



**Figure I.2 :** Carte de la distribution des principaux systèmes orogéniques et ophiolitiques dans le monde, indiquant la localisation de certaines ophiolites et sites ODP où les réactions de serpentinisation et de carbonatation ont été étudiées (modifié d'après Saccani, 2015).

Cependant, les difficultés pour explorer et échantillonner le plancher océanique en font un objet difficile et coûteux à étudier directement. Les ophiolites, fragments d'anciennes lithosphères océaniques (croûte et manteau supérieur lithosphérique) mis en place tectoniquement sur des marges continentales, permettent quant à elle l'accès direct à une section complète de lithosphère océanique. Les roches mantelliques observées dans les ophiolites ont subi des processus d'altération en domaine océanique et continental, en interagissant avec divers fluides (e.g., eau de mer, eau de subsurface, aquifères, eau météorique). Les réactions d'altération ont lieu (1) lors de l'histoire océanique liées aux systèmes hydrothermaux et/ou à l'altération via les failles de détachement et/ou les zones de fractures lors du refroidissement de la lithosphère océanique, (2) lors de la phase de convergence (obduction-subduction) avec des fluides dérivés de l'eau de mer et des sédiments du plancher océanique (3) jusqu'à l'altération actuelle continentale, au niveau de l'ophiolite, associée à des circulations de fluide de sub-surface et/ou météorique (Barnes et al., 1978; Cipolli et al., 2004; Dewandel et al., 2005; Kelemen et al., 2011; Neal and Stranger, 1985). Les roches mantelliques loin d'être en équilibre avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique et avec les eaux de surface riche en CO<sub>2</sub>, réagissent et forment de larges dépôts carbonatés (travertin) en surface. De nombreuses ophiolites présentent des évidences de processus d'altération passée et actuelle: e.g., l'ophiolite d'Oman, l'ophiolite de Nouvelle-Calédonie, les ophiolites de « Coast Range », « Josephine », et « Del Puerto » aux Etats-Unis, l'ophiolite de « Santa Elena » au Costa Rica, l'ophiolite de « Gruppo di Voltri » en Italie et l'ophiolite de « The Bay of Islands » au Canada (e.g., Barnes et al., 1973, 1978 ; Blank et al., 2009 ; Kelemen et al., 2011 ; Quesnel et al., 2016 ; Schwarzenbach et al., 2013a, 2013b, 2016; Figure I.2).

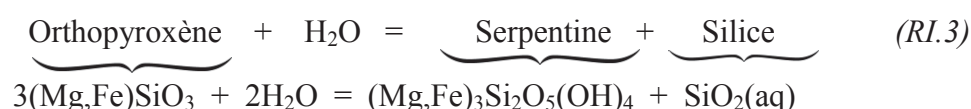
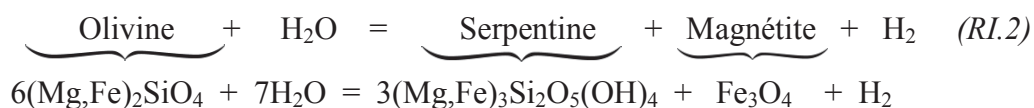
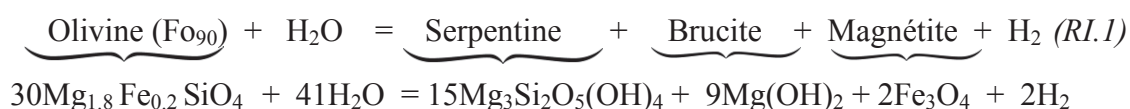


## I.1.2 La réaction d'altération des roches mantelliques

Les roches mantelliques sont instables thermodynamiquement et chimiquement en présence d'eau (e.g., eau de mer, eau de subsurface, aquifères, eau météorique) et en contact avec l'atmosphère lors de leur exhumation sur le plancher océanique et/ou de leur mise en place en tant qu'ophiolite, ce qui entraîne leur altération via les réactions de serpentinisation (réactions d'hydratation et de rédox) et les réactions de carbonatation. L'altération des roches mantelliques dépend de nombreux facteurs : la pression, la température, la composition initiale de la roche et des fluides, la porosité initiale de la roche, la fracturation, les propriétés chimiques des fluides (e.g., pH, alcalinité, solubilité, fugacité en hydrogène et en CO<sub>2</sub>) et les conditions d'oxydo-réduction (redox, fugacité en oxygène).

### I.1.2.a Les réactions de serpentinisation

Les minéraux primaires qui composent en majorité les roches mantelliques, s'hydratent et se transforment en serpentine (Mg,Fe)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, en présence d'un fluide. La réaction d'hydratation des roches mantelliques, appelée serpentinisation, peut s'exprimer suivant les réactions suivantes:



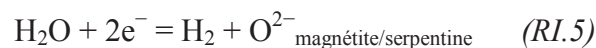
Les réactions de serpentinisation sont exothermiques permettant un dégagement d'environ 290 kJ/kg d'olivine (Allen and Seyfried, 2004 ; MacDonald et Fyfe, 1985). La source de chaleur responsable de l'altération des roches ultramafiques dans les systèmes hydrothermaux a souvent été directement associée à la nature exothermique de la réaction de serpentinisation (Bach et al., 2004 ; Fyfe, 1974 ; Kelley et al., 2001 ; Lowell et Rona, 2001).

Les réactions de serpentinisation ont un fort impact sur de nombreux processus tectoniques à petite et grande échelle ainsi que sur les cycles biogéochimiques. Par exemple, la formation de serpentine engendre une diminution de la résistance des péridotites modifiant la rhéologie, les propriétés physiques et sismiques de la lithosphère océanique (Escartin et al., 1997, 2001 ; Iyer et al., 2008 ; Reynard et al., 2007). Les réactions de serpentinisation jouent un rôle important sur le budget chimique des océans et les transferts/ transports des éléments chimiques entre l'eau et les roches ultramafiques (Früh-Green et al. 2004; Snow et Dick



1995). De plus, la serpentinitisation peut être associée à la formation de ressources stratégiques telles que Li, Mn, Cu et Ni ainsi qu'au développement de communautés microbiennes marines dans des conditions extrêmes et potentiellement à l'origine de la vie sur Terre et d'autres planètes (Lang et al., 2018 ; Martin et Russell 2007 ; McCollom et al., 2007 ; McCollom and Seewald, 2013 ; Ménez et al., 2012 ; Okland et al., 2012).

La production d'hydrogène résulte d'une réaction d'oxydo-réduction entre l'eau et le fer ferreux  $Fe^{2+}$  constituant les minéraux primaires. Cette réaction entraîne l'oxydation du fer en fer ferrique  $Fe^{3+}$ . La réaction d'oxydo-réduction peut s'écrire :



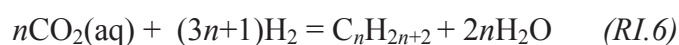
Le fer ferrique peut être incorporé dans la magnétite, la serpentine ou la brucite (e.g., Andreani et al., 2013 ; Bach, 2016 ; Beard and Frost, 2016 ; Klein et al., 2009, 2014 ; Mayhew et al., 2013, 2018 ; McCollom and Bach, 2009 ; Marcaillou et al., 2011 ; Seyfried et al., 2007). Cependant, la réaction d'oxydo-réduction n'est pas complète puisque du fer ferreux reste encore présent dans la serpentine et potentiellement dans la brucite, ce qui limite la production d'hydrogène potentielle (Marcaillou et al., 2011 ; Malvoisin et al., 2012). L'analyse du rapport  $Fe^{3+}/Fe^{TOTAL}$  des minéraux secondaires permet de connaître les conditions redox du système ainsi qu'évaluer la production d'hydrogène (voir chapitre V).

La répartition et la spéciation du fer dépendent de nombreux paramètres tels que la température, la composition initiale de la roche et du fluide, le rapport eau/roche, la fugacité en oxygène et le pH (Klein et al., 2009 ; Martin and Fyfe, 1970 ; Seyfried et al., 2007). Des expériences et des modélisations réalisées par Seyfried et al., 2007 et Klein et al., 2009, ont montré que la magnétite, incorporant le fer ferrique, est formée au-dessus de 200°C. En-dessous de 200°C, la magnétite ne précipite pas et le fer est incorporé principalement dans la serpentine.

### I.1.2.b Les réactions de carbonatation

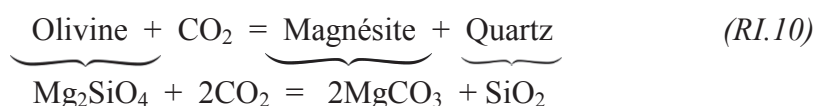
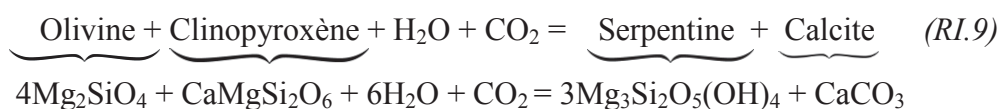
Les réactions de serpentinitisation sont parfois accompagnées d'une fixation du carbone sous forme inorganique (carbonates ; e.g., Bach et al., 2011; Eickmann et al., 2009; Früh-Green et al., 2003; Schroeder et al., 2015 ; Schwarzenbach et al., 2013a, 2016) ou réduit et organique (hydrocarbures ; Charlou et al., 2013; Delacour et al., 2008; Holm and Charlou, 2001; Ménez et al., 2018; McCollom et al., 2010). L'hydrogène produit lors des réactions d'oxydo-réduction RI.4 et RI.5 peut interagir avec le dioxyde de carbone  $CO_2$  dissout dans l'eau ou le  $CO_2$  atmosphérique. Des conditions fortement réductrices imposées par exemple par les fluides produits lors de la serpentinitisation, peuvent induire un potentiel de réduction des espèces de carbone, y compris la décomposition des minéraux carbonatés pour former du

graphite et du méthane, suivant une réaction de Type Fischer-Tropsch (FTT ; détaillée dans le sous-chapitre I.2.1.b ; Charlou et al., 2002 ; McCollom et al., 2013 ; Proskurowski et al., 2008) :



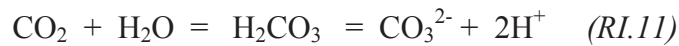
Cette réaction abiotique permet donc de former des hydrocarbures ainsi que d'autres composés organiques sans impliquer des organismes biologiques (e.g., McCollom et al., 2010). Les hydrocarbures et le méthane sont les composés organiques présent en plus grande concentration dans les systèmes hydrothermaux, en particulier « Rainbow » et « Lost City » (Charlou et al., 2002 ; Kelley et al., 2005). Cette production abiotique d'hydrocarbure et en particulier de méthane peut permettre le développement de certains écosystèmes microbiens marins dans des conditions extrêmes et donc pourrait être à l'origine de la vie sur Terre (e.g., Lang et al., 2018; McCollom et al., 2007, McCollom and Seewald, 2013).

Si les fluides sont enrichis suffisamment en  $\text{CO}_2$ , l'interaction avec les minéraux primaires des roches mantelliques permet de précipiter des carbonates (calcite, dolomite et magnésite), via les réactions de carbonatation suivantes :

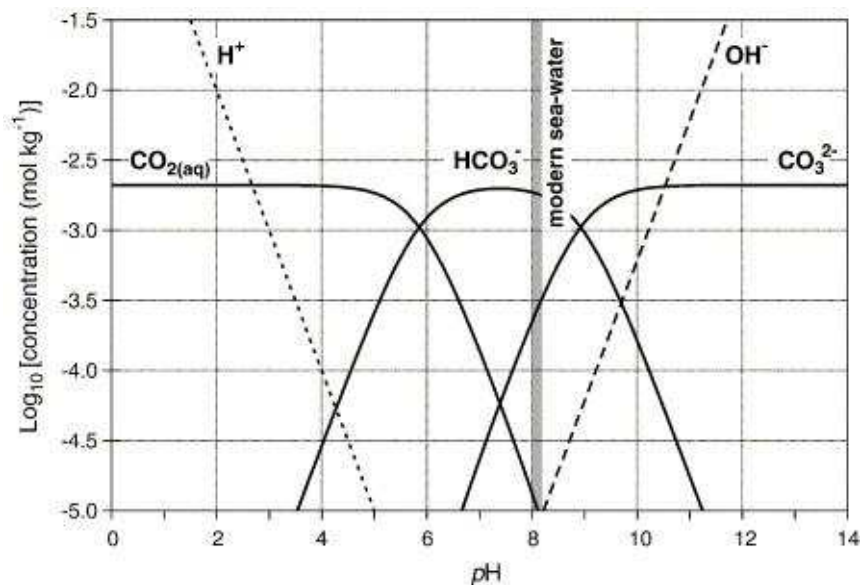


Les réactions de carbonatation peuvent, comme les réactions de serpentinisation, être exothermiques. Kelemen and Matter, 2008, ont montré que la carbonatation des péridotites peut générer plus de puissance que leur hydratation en raison de changements plus importants d'enthalpie et une réaction plus rapide à une température inférieure à 200 ° C.

Les réactions de carbonatation dépendent de la quantité d'ions et de  $\text{CO}_2$  dissout dans les fluides. Le  $\text{CO}_2$  qui se dissout dans l'eau entraîne la formation d'ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) et d'ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). La solubilité du  $\text{CO}_2$  dépend de nombreux paramètres : la température, la pression, la composition du fluide (e.g., salinité) ; et impose le pH. Par exemple lorsque le  $\text{CO}_2$  est dissout dans l'eau de mer (pH~8.1), les ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  sont les espèces dominantes (Figure I.3). La réaction entre le  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  entraîne la formation d'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  qui se dissout ensuite en ions  $\text{H}^+$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  via la réaction suivante :



Les ions  $\text{HCO}_3^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$  peuvent interagir avec des cations divalents produits lors de l'altération des roches mantelliques. En effet, la dissolution des minéraux primaires entraîne la libération d'ions  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et +/-  $\text{Fe}^{2+}$  qui peuvent interagir avec les ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . La saturation de ces ions dans le fluide doit être atteinte afin de former les carbonates (i.e., par augmentation de pH, perte de  $\text{CO}_2$ , Michard, 1971). Différentes variétés de carbonate peuvent alors précipiter selon la nature et la composition du protolithe et du fluide : la calcite et l'aragonite  $\text{CaCO}_3$ , la magnésite  $\text{MgCO}_3$ , la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  et la sidérite  $\text{FeCO}_3$ . Ces carbonates ont leur propre stabilité et leur cinétique de précipitation du fait de propriétés chimiques différentes des ions  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  qui les constituent (Pokrovsky and Schott, 2002 ; Schott et al., 2009 ; détaillé dans la partie 3).



**Figure 1.3 :** Répartition et concentration des espèces de carbone  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$  en fonction du pH (« Bjerrum plot » ; Ridgwell et Zeebe, 2005). L'eau de mer actuelle ayant un pH~8 contient principalement du  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ .

## I.2 Traçage des propriétés chimiques des fluides et des processus de serpentinisation et de carbonatation

Cette deuxième partie détaille les méthodes utilisées dans cette thèse pour tracer les propriétés chimiques des fluides et par conséquent les processus de serpentinisation et de carbonatation. L'étude des éléments en trace et des isotopes stables permet d'avoir des informations essentielles sur la nature, la composition et la température des fluides et sur l'environnement dans lequel ces réactions ont lieu (e.g., redox, activité abiotique, biotique).

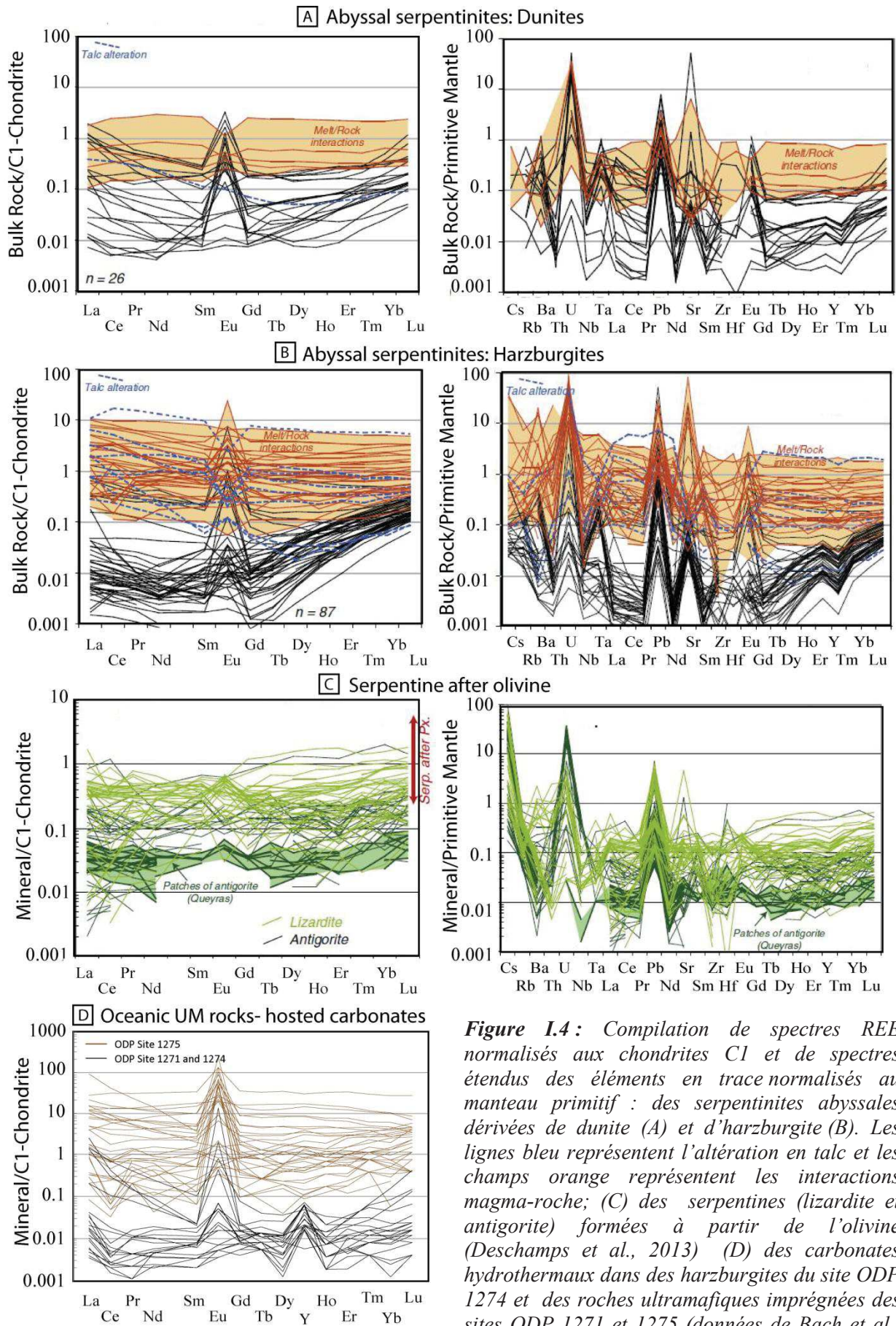
La serpentinisation et la carbonatation sont des réactions impliquant la présence de fluides +/- chargés en éléments chimiques (e.g.,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_2$ , éléments en trace). Cette interaction entre les fluides et le protolithe entraîne des transferts d'éléments chimiques et donc un changement de la chimie du fluide et du protolithe. Ces transferts chimiques dépendent essentiellement de la composition du protholithe (e.g., dissolution des minéraux primaires et précipitation des minéraux secondaires) et de la mobilité de ces éléments dans le fluide. La mobilité des éléments chimiques lors des réactions de serpentinisation et de carbonatation varie en fonction de nombreux facteurs : e.g., les conditions de pression et de température, la chimie des fluides et du protolithe, le pH, les conditions redox, la fugacité en oxygène, la solubilité du  $\text{CO}_2$ , le rapport eau/roche, la stabilité des complexes aqueux (ligands, hydroxyle, chlorure, fluorure, carbonate et sulfate). La chimie et la source des fluides vont donc donner de précieuses informations sur le milieu dans lequel les réactions d'altération se font.

### I.2.1 Les éléments en trace

Les réactions de serpentinisation et de carbonatation sont considérées comme isochimiques donc sans variation des éléments majeurs excepté les volatils. Les éléments en trace et les volatils vont eux avoir un comportement variable lors de ces réactions, en fonction des différentes propriétés chimiques et physiques de ces éléments. Les éléments en trace et volatils vont donc apporter des informations sur la composition des fluides qui interagissent lors de ces réactions d'altération. Les éléments volatils (S, C) et les halogènes (F, Cl) vont enrichir les phases secondaires lors des réactions d'altération.

Les éléments en trace sont des éléments dont la concentration est inférieure à 0.1 wt%. Ils sont classifiés dans plusieurs groupes en fonction de leur numéro atomique (e.g., gaz rares, lanthanides), de leur comportement entre phase solide et liquide (éléments compatibles/incompatibles), de leur charge et leur rayon atomique (« High Field Strength Element » HFSE, « Large Ion Lithophile Elements » LILE), et/ou de leur affinité (les éléments chalcophiles, lithophiles, sidérophiles, atmophiles). Lors des réactions de serpentinisation et de carbonatation, les FME (« Fluid Mobile Elements » ; e.g. As, Sb, Ba, Cs, Pb) qui sont transportés par le fluide, vont être enrichis dans les minéraux secondaires comparés aux minéraux primaires. Les terres rares ou lanthanides (REE, Rare Earth Elements) vont avoir des comportements variables. Les LREE (« Light Rare Earth Elements » ; La à Nd) et MREE (« Medium Rare Earth Elements » ; Sm à Gd) sont davantage mobiles dans les fluides que les HREE (« Heavy Rare Earth Elements » ; Tb à Lu) (Paulick et al., 2006). Les LREE et MREE vont donc être présents en abondance dans les fluides comparées au HREE et par conséquent vont être enrichis dans les minéraux secondaires comparés au minéraux primaires.





**Figure 1.4 :** Compilation de spectres REE normalisés aux chondrites C1 et de spectres étendus des éléments en trace normalisés au manteau primitif : des serpentinites abyssales dérivées de dunite (A) et d'harzburgite (B). Les lignes bleu représentent l'altération en talc et les champs orange représentent les interactions magma-roche; (C) des serpentines (lizardite et antigorite) formées à partir de l'olivine (Deschamps et al., 2013) (D) des carbonates hydrothermaux dans des harzburgites du site ODP 1274 et des roches ultramafiques imprégnées des sites ODP 1271 et 1275 (données de Bach et al., 2011; Schroeder et al., 2015).

Des fractionnements en U, Pb, Sr, Ce, Eu, +/- Y sont parfois observés dans les péridotites serpentinisées, les serpentines et les carbonates en domaine océanique (Andreani et al., 2014 ; Bach et al., 2011 ; Boschi et al., 2006 ; Deschamps et al., 2013 ; Eickmann et al., 2009 ; Niu, 2004 ; Paulick et al., 2006 ; Schroeder et al., 2015 ; Figures I.4). Ces fractionnements ont lieu quel que soit le protolithe (Allen et Seyfried, 2005, Schmidt et al., 2007 ; Figures I.4). Ils se traduisent par un enrichissement en U, Pb, Sr, Eu et +/- Y (anomalie positive) et un appauvrissement en Ce et +/- Y (anomalie négative) comparé aux chondrites (C1) et/ou au manteau primitif. L'incorporation des REE dans les minéraux secondaires dépend principalement des conditions de température, de redox, du pH, les processus de sorption et les complexations chimiques (e.g., ligands de chlorure, de fluorure ; Allen et Seyfried, 2005 ; Bau, 1999; al., 1999.). Les anomalies nécessitent un changement de valence des espèces chimiques et donc un changement de rayon atomique (Wood, 1990). L'anomalie en Ce est provoquée par l'oxydation de  $Ce^{3+}$  en  $Ce^{4+}$ . Inversement, l'anomalie positive en Eu révèle la réduction de  $Eu^{3+}$  en  $Eu^{2+}$  (Bau, 1991). Ce fractionnement en Eu se fait préférentiellement dans des conditions réductrices et à haute température, ainsi il est un indicateur d'un environnement hydrothermal réduit à haute température (e.g., Bau, 1991 ; Douville et al., 2002, Eickmann et al., 2009).

En résumé, les concentrations de certains éléments chimiques (volatils, FME, REE) et leur fractionnement donnent des informations sur la nature et la source des fluides formant les serpentines et les carbonates (e.g., eau de mer, fluide issu de la réaction de serpentinitisation, eau météorique) ainsi que sur des propriétés chimiques du fluide (e.g., redox, formation des ligands, de complexes chimiques).

## I.2.2 Les isotopes stables

Les isotopes stables étudiés sont l'isotope de l'oxygène  $\delta^{18}O$  et du carbone  $\delta^{13}C$ . Les isotopes sont des éléments chimiques de même numéro atomique mais de masse atomique différente. L'oxygène a trois isotopes stables naturels :  $^{16}O$  (99,763 %),  $^{17}O$  (0,0375 %) et  $^{18}O$  (0,1995 %). Le carbone a deux isotopes stables :  $^{12}C$  (98,89 %) et  $^{13}C$  (1,11 %) ainsi qu'un isotope radioactif : le  $^{14}C$ , permettant de dater des roches jusqu'à environ 50 ka. Les variations de la composition isotopique d'un composé naturel sont très faibles, donc elles sont exprimées par rapport à une valeur standard (mesurée durant l'analyse). Pour l'oxygène et le carbone, les équations sont les suivantes :

$$\delta^{18}O (\text{‰}) = \left( \frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{\text{échantillon}} - \left( \frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{\text{standard}} \times 1000 \left( \frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{\text{standard}} \quad (RI.12)$$

$$\delta^{13}C (\text{‰}) = \left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{\text{échantillon}} - \left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{\text{standard}} \times 1000 \left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{\text{standard}} \quad (RI.13)$$

Les valeurs de la composition isotopique de l'oxygène  $\delta^{18}\text{O}$  et du carbone  $\delta^{13}\text{C}$  représentent les variations par rapport à des standards. Différents types de standards sont utilisés : le standard SMOW (Standard Mean Ocean Water ; Craig 1961), le standard PDB (Peedee Belemnite ; Craig, 1957) ; les standards IAEA (provenant de l'International Mean Ocean Agency) équivalant au SMOW appelés V-SMOW (Vienna SMOW) et au PDB appelés V-PDB (Vienna PDB). Typiquement la composition isotopique de l'oxygène  $\delta^{18}\text{O}$  est exprimée en SMOW ou V-SMOW et celle du carbone  $\delta^{13}\text{C}$  en PDB ou V-PDB. La composition isotopique  $\delta^{18}\text{O}$  en SMOW peut également être calculée à partir de sa valeur en PDB suivant l'équation :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1,03091 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30,91 \quad (\text{RI.14})$$

Les différences de composition isotopique dans les composés naturels sont engendrées par les fractionnements isotopiques dépendant des propriétés physiques et chimiques des isotopes lors des différents processus. Les isotopes les plus légers (qui ont une masse atomique plus faible) ont une énergie de vibration des molécules plus importante. Par conséquent, les liaisons entre les éléments légers vont être plus faibles que celles des éléments lourds. Les isotopes légers vont préférentiellement se concentrer dans les phases les moins denses telles que les phases gazeuses ou les phases liquides comparées aux phases solides (Hoefs, 1997). Ce comportement préférentiel des isotopes légers et lourds va créer un fractionnement et donc des variations de la composition isotopique. Le fractionnement isotopique peut se produire : (1) par des échanges d'isotopes en équilibre chimique ou (2) par des processus cinétiques dépendant de la vitesse de réaction des éléments.

### I.2.2.a Isotopie de l'oxygène et du carbone d'une phase minérale

La composition isotopique de l'oxygène d'une phase minérale qui précipite en équilibre avec un fluide dépend de la composition isotopique en oxygène du fluide  $\delta^{18}\text{O}_f$  et du fractionnement entre le fluide et la phase minérale. Ce fractionnement isotopique est essentiellement dépendant de la température de précipitation et du rapport eau/roche (Sakai et al., 1990; Wenner and Taylor, 1973). La composition isotopique en oxygène est généralement utilisée comme traceur de la température. Des équations théoriques ou empiriques permettent de calculer la température de précipitation d'une phase minérale. Ces équations peuvent être basées sur l'équilibre d'une paire de minéraux (e.g., serpentine-magnétite, calcite-dolomite) ou sur l'équilibre d'un minéral et d'un fluide. Les équations utilisées dans notre étude sont:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{calcite-water}} = 2.78 \times \frac{10^6}{T^2} - 2.89 \quad (\text{O'Neil et al., 1969; Friedman and O'Neil, 1977}) \quad (\text{RI.15})$$

$$10^3 \ln \alpha_{\text{calcite-water}} = 2.75 \times \frac{10^6}{T^2} - 3.06 \quad (\text{Golyshev, 1981}) \quad (\text{RI.16})$$

$$10^3 \ln \alpha_{\text{dolomite-water}} = 3.06 \times \frac{10^6}{T^2} - 3.24 \quad (\text{Matthews and Katz, 1976}) \quad (\text{RI.17})$$

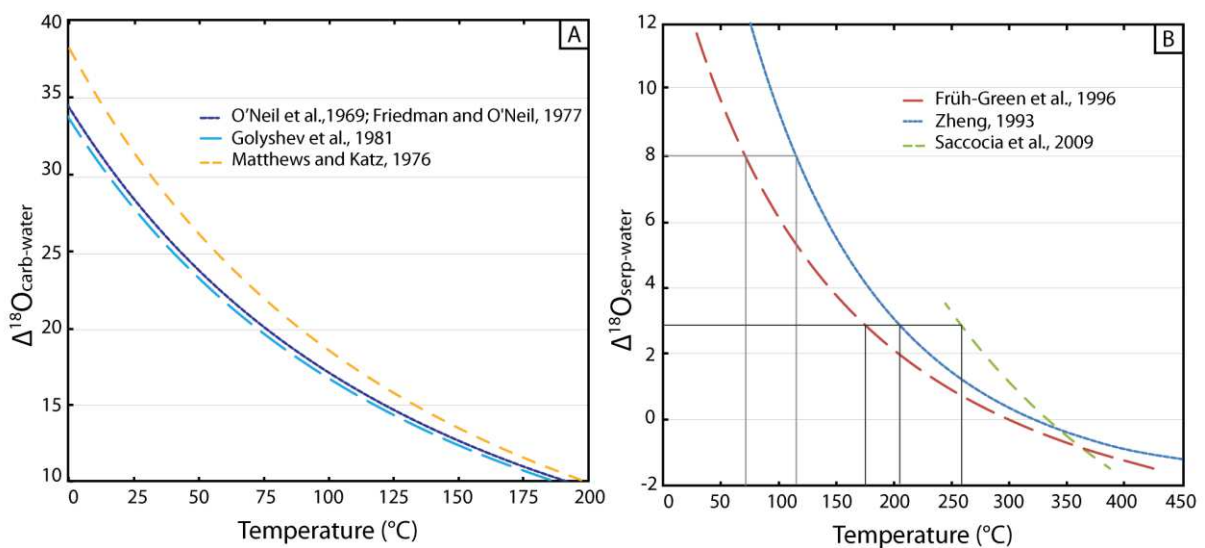


$$10^3 \ln \alpha_{\text{serpentine-water}} = 1.51 \times \frac{10^6}{T^2} - 4.57 \quad (\text{Früh-Green et al., 1996}) \quad (\text{RI.18})$$

$$10^3 \ln \alpha_{\text{serpentine-water}} = 3.99 \times \frac{10^6}{T^2} - 8.12 \times \frac{10^6}{T} + 2.35 \quad (\text{Zheng, 1993}) \quad (\text{RI.19})$$

$$10^3 \ln \alpha_{\text{serpentine-water}} = 3.49 \times \frac{10^6}{T^2} - 9.48 \quad (\text{Saccocia et al., 2009}) \quad (\text{RI.20})$$

Dans notre étude on a préféré utiliser des équations basées sur l'équilibre d'un minéral et d'un fluide pour ne pas imposer un biais avec des phases qui ne précipitent pas forcément à l'équilibre (plusieurs générations de carbonates et de serpentines). Les réactions utilisées sont, quant à elles, dépendantes du coefficient de fractionnement entre la phase minérale et le fluide  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{minéral-eau}}$ , de la composition isotopique du fluide  $\delta^{18}\text{O}_f$  et du rapport eau/roche. Cependant ces équations sont simplifiées et à prendre avec précaution, puisqu'elles sont basées (1) sur des équations empiriques ou théoriques et (2) sur la dépendance du fractionnement isotopique uniquement par la température. La figure I.5 présente les courbes des fractionnements isotopiques utilisées pour les carbonates et les serpentines (pour  $\delta^{18}\text{O}_f = 0\text{‰}$ , eau de mer). Les deux courbes de fractionnement de la calcite (basées sur Friedman and O'Neil, 1977 et Golyshev, 1981) sont très proches. Les courbes de fractionnement pour la serpentine diffèrent quant à elles, en particulier en augmentant  $\Delta^{18}\text{O}$  et donc dans les basses températures. Les facteurs de fractionnement isotopique ont des incertitudes importantes, en particulier pour les basses températures. En effet, on peut observer une différence plus importante entre les modèles pour les faibles températures que les hautes températures (Figure I.5B). Pour notre étude, les courbes de fractionnement utilisées sont celles de Früh-Green et al., 1996, Zheng, 1993 étant calibrer pour les  $\Delta^{18}\text{O}$  élevées (basses températures) contrairement à Saccocia et al., 2009.

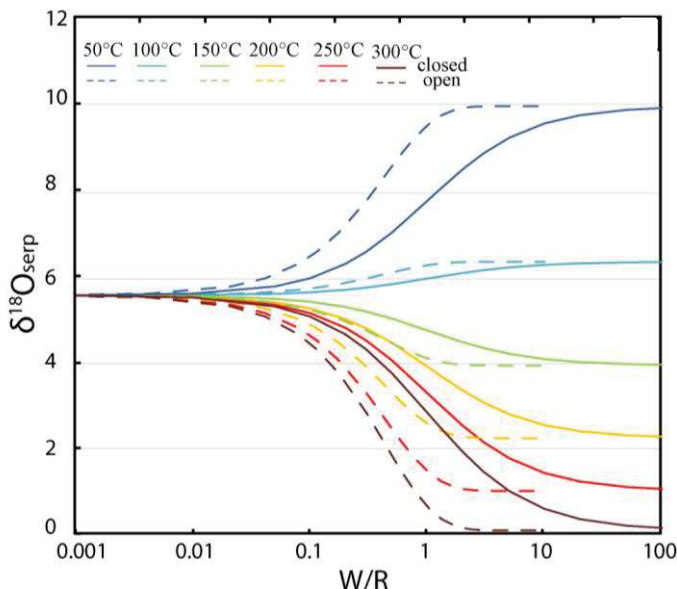


**Figure I.5 :** Courbes du fractionnement isotopique en fonction de la température : (A) carbonates-eau basées sur les équations de Friedman and O'Neil, 1977, Golyshev, 1981 pour la calcite et de Matthews and Katz, 1976 pour la dolomite et (B) serpentine-eau basées sur les équations de Früh-Green et al., 1996, Zheng, 1993 et Saccocia et al., 2009.

Les équations permettant de calculer les températures de serpentinisation sont basées sur un rapport eau/roche important. Or dans les systèmes océaniques ou continentaux dans lesquels ont lieux les réactions de serpentinisation, le rapport eau/roche peut varier. Cette variation du rapport eau/roche est particulièrement importante en fonction de la texture : veine vs « mesh texture » (Agrinier et Cannat, 1997; Rouméjon et al., 2016; Viti et Mellini, 1998). Le rapport eau/roche peut varier de 0 à 1 dans la « mesh texture » à  $> 1$  dans les veines (Rouméjon et al., 2016). Les équations de Taylor (1977) permettent de modéliser l'influence du rapport eau/roche sur le fractionnement isotopique en oxygène. Le modèle de Taylor (1977) considère deux cas: un système ouvert avec un passage continu du fluide caractérisé par un  $\delta^{18}O_f$  constant et un système fermé où le fluide subit une recirculation et s'équilibre progressivement avec la roche ce qui induit une augmentation progressive du  $\delta^{18}O_f$  (Figure I.6). Les équations de Taylor (1977) permettent de modéliser l'influence du rapport eau/roche (W/R) avec une température donnée et un  $\delta^{18}O_f$  donné :

$$(W/R)_{\text{open system}} = \log_e \left[ \frac{\delta^{18}O_f^i + \Delta - \delta^{18}O_r^i}{\delta^{18}O_f^i - (\delta^{18}O_r^f - \Delta)} \right] = \log_e [(W/R)_{\text{closed system}} + 1] \quad (RI.21)$$

Avec  $\delta^{18}O_f^i$  : le fractionnement isotopique initial du fluide ;  $\delta^{18}O_f^f$  : le fractionnement isotopique final du fluide;  $\delta^{18}O_r^i$  : le fractionnement isotopique initial de la roche;  $\delta^{18}O_r^f$  : le fractionnement isotopique finale de la roche et  $\Delta = \Delta^{18}O_{\text{serp-water}} = \delta^{18}O_r^f - \delta^{18}O_f^f$  (calculé en fonction des équations de température). La figure I.6 permet d'observer l'influence du rapport eau/roche à différentes températures basée sur la courbe de fractionnement isotopique de Früh-Green et al., 1996. Pour une température supérieure à 150-200°C, un fort rapport eau/roche va diminuer la valeur du  $\delta^{18}O_{\text{serp}}$  alors que pour une température inférieure à 150-200°C, un fort rapport eau/roche va augmenter  $\delta^{18}O_{\text{serp}}$ .



**Figure I.6 :** Influence du rapport eau/roche (W/R) sur les valeurs de  $\delta^{18}O$  des serpentines en utilisant l'équation RI.21 de Taylor (1977) dans un système ouvert et fermé avec  $\delta^{18}O_r^i = 5.5\text{‰}$ ;  $\delta^{18}O_f = 0\text{‰}$  et  $\Delta^{18}O_{\text{serp-water}}$  calculé à partir de Früh-Green et al., 1996 à différentes températures (de 50 à 300°C).

La composition isotopique en carbone d'une phase minérale qui précipite en équilibre avec un fluide dépend de la composition des espèces présentes dans le fluide sous forme d'acide carbonique  $H_2CO_3$ , d'ion bicarbonate  $HCO_3^-$  et d'ion carbonate  $CO_3^{2-}$  et du fractionnement entre le carbone inorganique dissout (DIC) et les carbonates. Le fractionnement isotopique du carbone est moins sensible à la température que le fractionnement isotopique de l'oxygène ; il ne permet donc pas de calculer la température de précipitation. La composition isotopique du carbone a été déterminée uniquement sur les carbonates et permet essentiellement d'avoir des informations sur la source du carbone (e.g., eau de mer, atmosphérique, magmatique, de sédiments organiques, du méthane).

Les isotopes stables de l'oxygène et du carbone donnent des informations sur la température de précipitation et la source du carbone permettant de remonter à la nature des fluides (e.g., eau de mer, eau météorique, fluide issu de la déshydratation de sédiments) et à l'environnement dans lequel a lieu le processus d'altération.

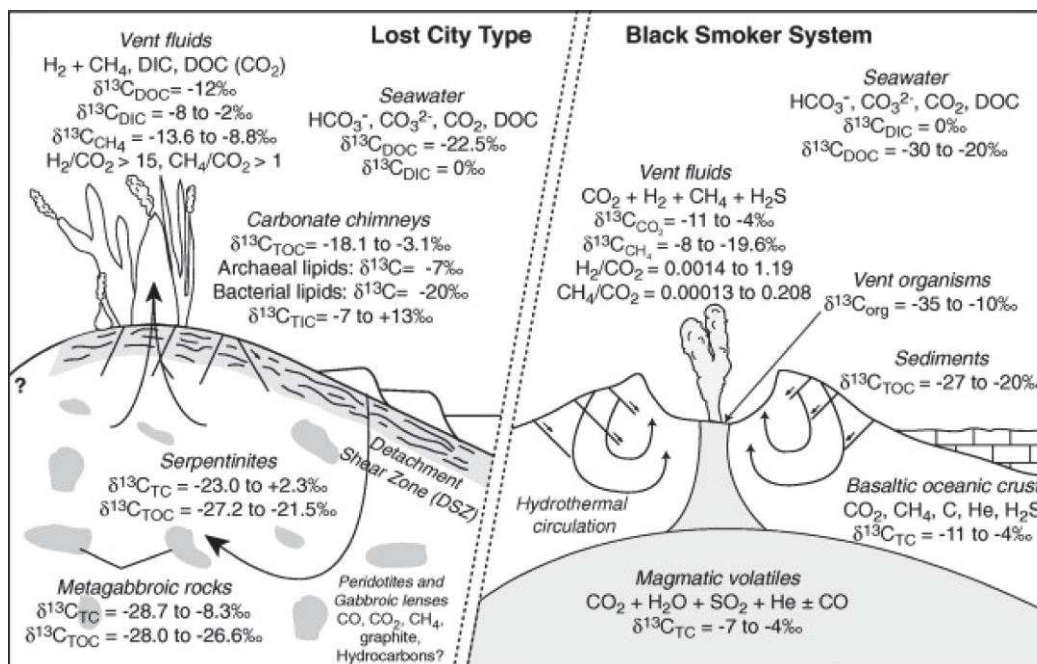
### **I.2.1.b Isotopie du carbone organique et production de méthane**

En plus du carbone inorganique, le carbone organique a été analysé. Le carbone organique peut se former via: (1) l'incorporation de carbone organique marin dissout (DOC) dans la lithosphère mantellique (2) la production de carbone biogénique via l'activité microbienne (Delacour et al., 2008 ; Schwarzenbach et al., 2013a, 2016) (3) la production de méthane abiotique par réaction de type Fischer-Tropsch (FTT ; e.g., acide formique, méthane, réduction du carbone) (4) décomposition de la matière organique des sédiments. La production de carbone organique dépend de nombreux facteurs, tels que la température, la spéciation redox, le pH, le rapport eau-roche.

En contexte océanique, des études au niveau des sites hydrothermaux ont mis en évidence la présence de différentes espèces de carbone (e.g.,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) et différentes signatures isotopiques des réservoirs géologiques (e.g., Charlou et al., 2002 ; Delacour et al., 2008 ; Figure I.7). Les fluides dans les systèmes hydrothermaux océaniques sont caractérisés par une forte quantité d'hydrogène dissout et de méthane (Barnes et O'Neil, 1969 ; Kelley et al., 2005 ; Lang et al., 2010, 2018). Dans l'ophiolite d'Oman, certains fluides sont également riches en hydrogène et +/- en méthane, suggérant une serpentinisation continentale (Barnes et al., 1978 ; Dewandel et al., 2005 ; Neal and Stanger, 1983).

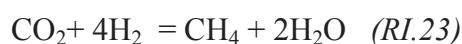
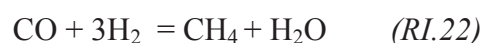
Ces études ont mis en évidence la production de méthane et d'hydrocarbures dans les fluides hydrothermaux (McCollom et al., 2010). Des concentrations en méthane bien supérieures à la concentration dans l'eau de mer ont été mesurées dans les systèmes hydrothermaux à Rainbow (Charlou et al., 2002) et Lost City (Kelley et al., 2001, 2005). Des hydrocarbures volatils à faible poids moléculaire (e.g., éthane, propane et butane) ont également été détectés dans les fluides hydrothermaux (Proskurowski et al., 2006). Le

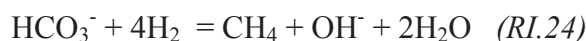
méthane peut être produit par une activité biotique microbienne (e.g., microbes sulfate-réducteurs et méthanogéniques) ou thermogénique par la décomposition de matière organique (e.g., provenant de sédiments riches en matière organique) et/ou par production abiotique via une réaction géochimique, associée à la serpentinisation (Charlou et al., 2002 ; Delacour et al., 2008 ; Douville et al., 2002 ; Proskurowski et al., 2008). En effet, des études expérimentales ont mis en évidence la possibilité de produire du méthane et des hydrocarbures de façon abiotique via la réaction de FTT durant la serpentinisation (Berndt et al., 1996 ; McCollom and Seewald, 2007). La production de méthane peut avoir lieu sur le plancher océanique et dans les zones continentales même à faible profondeur ; e.g., dans les ophiolites associées à de la serpentinisation active (e.g., Etiopie et Schoell, 2014).



**Figure 1.7:** Représentation schématique des compositions isotopiques des différentes espèces de carbone dans les systèmes hydrothermaux (de type Lost City et de type fumeur noirs ; Delacour et al., 2008 d'après des données de Kelley et al., 2005, Lang et al., 2005, Shanks et al., 1995, Charlou et al., 2002 et Kelley et al., 2004). DOC : carbone organique dissout; DIC : carbone inorganique dissout; COT : carbone organique total; TIC : carbone inorganique total; TC : carbone total.

La réaction de Fischer-Tropsch était à l'origine utilisée dans l'industrie comme procédé chimique permettant de catalyser le CO ou le CO<sub>2</sub> en hydrogène, en présence de fer ou de cobalt comme catalyseur, afin de produire des hydrocarbures (Fischer et Tropsch, 1926). En milieu naturel, l'hydrogène produit lors de la serpentinisation peut s'associer avec une molécule carbonée (e.g., CO, CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et produire du méthane abiotique CH<sub>4</sub> (Berndt et al., 1996 ; Charlou et al., 2002) ou des hydrocarbures (McCollom and Seewald, 2006 ; Holm et Charlou, 2001) suivant la réaction de « type Fisher-Tropsch » (FTT):





Ces réactions FTT sont exothermiques et thermodynamiquement favorables à une température < 350°C jusqu'à des faibles températures <50°C (Berndt et al., 1996 ; Etiope et al., 2013). Elles sont favorisées par la présence de phases ferriques (e.g., magnétite), et des phases riches en nickel ou en chrome servant de catalyseurs à la réaction (Berndt et al., 1996 ; Foustoukos and Seyfried, 2004). Le CO<sub>2</sub> qui réagit avec l'hydrogène peut provenir du CO<sub>2</sub> dissout dans les fluides/eau de mer ou provenant des inclusions de fluide présentes dans les minéraux primaires (CO<sub>2</sub> magmatique ; Kelley et Früh-Green, 1999) ou provenant du CO<sub>2</sub> atmosphérique. Le fractionnement isotopique du carbone engendré par la production abiotique de méthane ou d'hydrocarbures est de -36‰ (McCollom and Seewald, 2007). Les compositions en δ<sup>13</sup>C du carbone organique (δ<sup>13</sup>C<sub>TOC</sub>) dans les serpentinites océaniques de l'ordre de -35 to -25‰ peuvent être générées par une contribution du méthane abiotique (Delacour et al., 2008 ; Schwarzenbach et al., 2013a, 2016). Cette production abiotique de méthane ou d'hydrocarbures peut également avoir un effet sur la composition en δ<sup>13</sup>C des carbonates qui précipitent simultanément (Schwarzenbach et al., 2013a).

### **I.3 Stabilités et Cinétiques des réactions de serpentinitisation et de carbonatation**

Le traçage des fluides et des processus des serpentinitisation et de carbonatation par les éléments en trace et les isotopes stables donne des informations essentielles sur les propriétés intrinsèques du fluide (e.g., chimie des fluides, source des fluides, pH, conditions redox) et également sur la température de serpentinitisation et de carbonatation. Cette troisième partie décrit le rôle important de la température sur la stabilité des minéraux secondaires dans les différents contextes géodynamiques, ainsi que les conditions optimales et les cinétiques des réactions de serpentinitisation et de carbonatation. La serpentinitisation et la carbonatation peuvent avoir lieu dans une large gamme de température et de pression permettant leur présence dans différents contextes géodynamiques : du plancher océanique aux ophiolites. La serpentinitisation des roches mantelliques se fait typiquement entre 150°C à 400-500°C, globalement à plus hautes températures que la carbonatation < 200 °C.

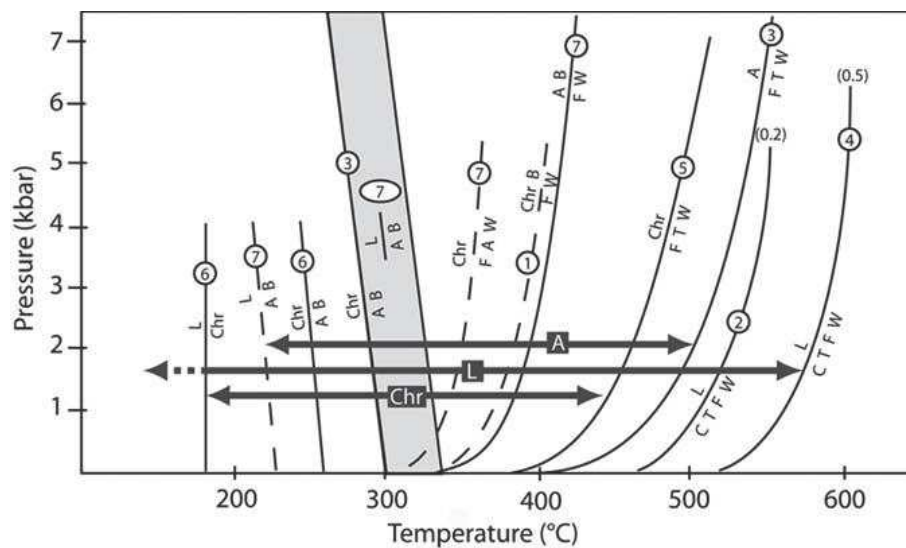
#### **I.3.1 Stabilité des serpentines et des carbonates**

##### **I.3.1.a Gammes de stabilité des serpentines**

Les serpentines peuvent être présentes sous forme de trois polymorphes principaux : l'antigorite, la lizardite et le chrysotile, qui ont la même formule chimique (Mg,Fe)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> mais des structures différentes (voir I.4.1) et des gammes de stabilités



distinctes. La stabilité des trois variétés de serpentine est illustrée dans la Figure I.8 (Andreani et al., 2007). Les estimations de la stabilité des différentes variétés de serpentine sont basées sur des études expérimentales et des modélisations thermodynamiques.



**Figure I.8 :** Champs de stabilités des différentes espèces de serpentes et courbes de réactions déterminées à partir d'études expérimentales (Andreani et al., 2007 à partir de données de Johannes, 1968, Chernosky, 1973, Evans et al., 1976, Caruso and Chernosky, 1979, Chernosky et al., 1988, Hanley and Wicks, 1995, et Evans, 2004). A= antigorite ; Chr : chrysotile ; L : lizardite ; B= brucite ; C= chlorite ; F=forsterite ; T= talc ; W= eau

La lizardite est stable dans des conditions de pression et température faibles (Figure I.8). En effet, la lizardite est omniprésente en contexte océanique ou dans les ophiolites qui n'ont pas ou peu subi de métamorphisme. Cependant, la lizardite peut être stable à des températures relativement hautes entre 400-600°C et des pressions jusqu'à 6 kbars en fonction essentiellement de sa composition en  $Al_2O_3$  (Andreani et al., 2007 ; Caruso et Chernosky, 1979). Les lizardites contenant  $> 3.7$  wt%  $Al_2O_3$  seraient stables jusqu'à des températures de 600°C (Caruso et Chernosky, 1979). Ainsi la stabilité de la lizardite dépend des conditions de température mais également de sa composition en aluminium et par conséquent de la composition initiale de la roche et des fluides à l'origine de la serpentinisation.

Le chrysotile est métastable et dépend peu de la température et de la pression (Evans, 2004). Il est plutôt stable dans des conditions de pression et température relativement faibles (Figure I.8). Dans le contexte océanique, le chrysotile est formé généralement plus tardivement que la lizardite et avec un rapport eau-roche plus élevé. La limite de stabilité du chrysotile à haute température est située autour de 400°C et dépend préférentiellement de la stabilité de l'assemblage forstérite et du talc et non de la pression (Chernosky et al., 1988).

L'antigorite est la variété de serpentine qui est stable aux plus hautes conditions de température et de pression. La transition entre l'assemblage lizardite/chrysotile en domaine océanique et l'antigorite, phase majeure en contexte de subduction, est contrôlée

majoritairement par la température. Cette transition est située entre 250°C et 500°C avec pas ou peu d'influence de la pression (Schwartz et al., 2013 ; Evans, 2004 ; Ulmer et Trommsdorff, 1995 ; Figure I.8).

### *Températures et Stabilités des serpentines en domaine océanique et continentale*

Les mesures en  $\delta^{18}\text{O}$  en « bulk-rock » et/ou in-situ dans les serpentinites permettent une estimation de la température de serpentinisation dans différents contextes : du plancher océanique aux systèmes ophiolitiques. Les températures de serpentinisation sont estimées : (1) dans les serpentines océaniques à 150-250°C dans l'Atlantis Massif (Boschi et al., 2008), entre 150 et 350°C au niveau de la ride médio-atlantique MAR (ODP Sites 1268, 1271, 1272, 1274 ; Alt et al., 2007) ; (2) dans les serpentines des marges continentales à < 150°C au niveau de la marge ibérique (ODP Site 897 ; Agrinier et al., 1996 ; Schwarzenbach et al., 2013a) ; et (3) dans les serpentines ophiolitiques à < 240°C dans l'ophiolite ligurienne (Schwarzenbach et al., 2013a). La serpentinisation océanique, dans les marges continentales et dans les ophiolites donne des conditions de serpentinisation relativement basse par rapport à la large gamme de stabilité des serpentines.

En domaine océanique et dans les ophiolites qui n'ont pas ou peu subi de métamorphisme comme l'ophiolite d'Oman, les serpentines sont en majorité de la lizardite forment le maillage caractéristique (nommé « mesh texture ») et du chrysotile sous forme de veines tardives et/ou associé à la lizardite à l'échelle nanométrique à millimétrique au centre de la « mesh texture » (Andreani et al., 2003). L'antigorite est parfois observées en contexte océanique et/ou dans les ophiolites dans des zones de failles associée à une forte déformation et/ou des circulations hydrothermales intenses (Ribeiro de Costa et al., 2008).

#### **I.3.1.b Gammes de stabilité des carbonates**

Les cinétiques de dissolution-précipitation des carbonates dépendent des propriétés chimiques des ions qui les constituent (Pokrovsky and Schott, 2002; Schott et al., 2009). Les différences de vitesses de précipitation entre la calcite  $\text{CaCO}_3$ , la magnésite  $\text{MgCO}_2$  et la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , dépendent des propriétés et des proportions des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Pokrovsky and Schott (2002) montrent que le taux de précipitation et la cinétique de dissolution dépendent de la capacité à former des complexes de surface SMC suivant cet ordre :  $\text{CO}_3\text{H}^0 > \text{CO}_3^- > \text{CO}_3\text{Me}^+ > \text{MeOH}^0 > \text{MeO}^- > \text{MeOH}_2^+ > \text{MeHCO}_3^0$  et  $\text{MeCO}_3^-$  où Me correspond à un cation métallique. Ces complexes vont réguler les vitesses de dissolution dans les solutions acides avec la formation des espèces  $\text{CO}_3\text{H}^0$  et dans des solutions neutres à alcalines avec la formation des métaux hydratés  $\text{MeOH}_2^+$ .

La formation de ces complexes dépend de l'échange de molécules d'eau entre la couche hydratée des ions divalents. La vitesse et le taux d'échange des ions avec l'eau augmentent suivant cet ordre :  $\text{Ni} < \text{Mg} < \text{Co} < \text{Fe} < \text{Mn} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Sr} \leq \text{Ca} \approx \text{Ba} \approx \text{Pb}$ . L'ion



$\text{Ca}^{2+}$  a une vitesse d'échange quasiment deux fois plus grande que le  $\text{Mg}^{2+}$  (Pokrovsky and Schott, 2002). Ainsi la calcite va avoir une vitesse de dissolution et de précipitation plus importante que la dolomite qui aura une vitesse plus importante que la magnésite. La vitesse de précipitation de la magnésite est particulièrement lente, de 5 à 6 ordres de grandeur inférieurs à celle de la calcite pour des mêmes conditions de cristallisation (Saldi et al., 2012).

*Températures et Stabilités des carbonates en domaine océanique et continentale*

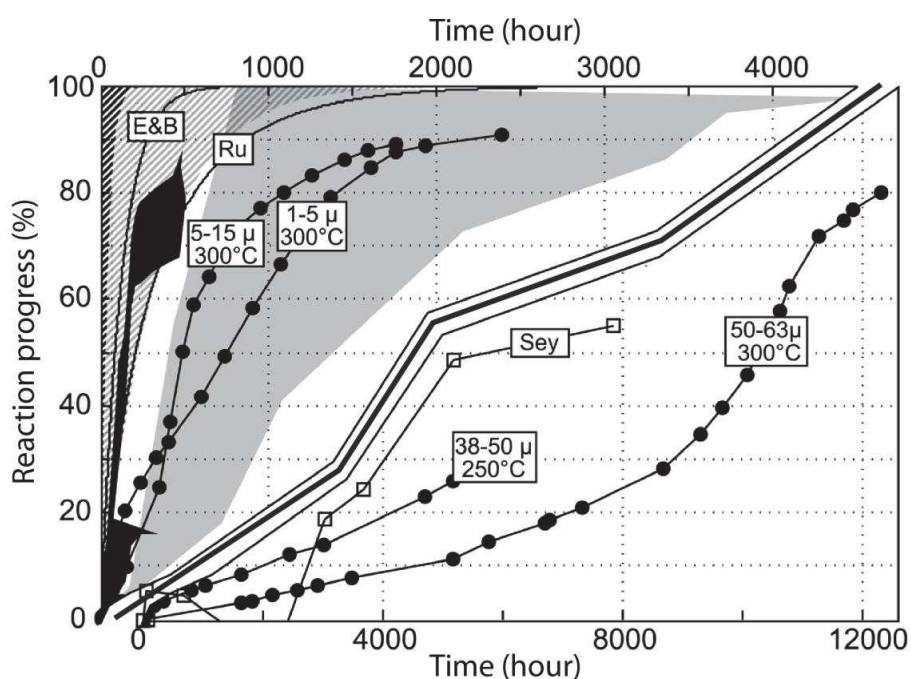
Les mesures en  $\delta^{18}\text{O}$  en « bulk-rock » et/ou in-situ sur des veines de carbonate dans les roches mantelliques du plancher océanique ou dans les ophiolites permettent une estimation de la température de carbonatation. Les températures de précipitation des carbonates sont estimées : (1) dans les carbonates océaniques à  $< 225^\circ\text{C}$  dans l'Atlantis Massif (Früh-Green et al., 2003) et  $< 14^\circ\text{C}$  à  $< 170^\circ\text{C}$  au niveau de la ride médio-atlantique MAR (ODP Sites 1271, 1272, 1274 ; Bach et al., 2011 ; Schroeder et al., 2015), à  $< 235^\circ\text{C}$  au niveau de la zone de fracture de la ride médio-atlantique MARK (Alt et Shanks, 2003) et à  $< 170^\circ\text{C}$  dans la zone de fracture  $15^\circ 20'\text{N}$  associée à des fluides hydrothermaux de haute température (Bach et al., 2011) ; (2) dans les carbonates des marges continentales à  $< 45^\circ\text{C}$  sur la marge ibérique (ODP Site 897 ; Agrinier et al., 1996) et (3) dans les carbonates ophiolitiques entre  $23$  et  $60^\circ\text{C}$  dans l'ophiolite d'Oman (Clark et Fontes, 1990 ; Clark et al., 1992 ; Kelemen et al., 2011, en supposant que les carbonates précipitent en équilibre avec les fluides de sub-surfaces alcalins  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}(SMOW)} = -2$  à  $1\text{‰}$ ), de  $50$  à  $150^\circ\text{C}$  dans l'ophiolite ligurienne (Schwarzenbach et al., 2013a, en supposant que les carbonates précipitent en équilibre avec l'eau de mer  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}(SMOW)} = 0\text{‰}$ ) ;  $< 120^\circ\text{C}$  dans l'ophiolite Nord Apennines (Schwarzenbach et al., 2013a).

En domaine océanique, la carbonatation entraîne la précipitation majoritairement de calcite et +/- d'aragonite. Les températures de carbonatation sont généralement faibles, caractérisées par des températures proches ou légèrement plus élevées que l'eau de mer ; excepté au niveau de circulations hydrothermales intenses : les systèmes hydrothermaux et/ou le long de failles de détachement qui exposent le manteau permettant la circulation de fluides hydrothermaux chauds.

En domaine continental au niveau des ophiolites, la carbonatation entraîne la précipitation majoritairement de magnésite, de dolomite et de calcite. Plusieurs générations successives de veines de carbonate sont fréquemment observées en domaine continentale (e.g., l'ophiolite Nord Apennines ; Schwarzenbach et al., 2013a). Dans l'ophiolite d'Oman, les mesures ont été réalisées principalement dans de larges veines ou dans des travertins (large étendu de carbonate), produits par dégazage de  $\text{CO}_2$  à l'émergence. Notre étude s'est focalisée sur les différentes générations de veine de carbonate à partir du réseau millimétrique jusqu'aux larges veines. Une question primordiale de ma thèse est de savoir si les différentes générations de carbonate sont associées à différents paramètres tels que les effets cinétiques et/ou les températures de précipitation.

### I.3.2 Expérimentation : cinétiques chimiques des réactions de serpentinitisation et de la carbonatation dans les roches mantelliques

Les réactions chimiques se divisent en cinq étapes dans un système naturel (ouvert et dynamique) : (a) le transport des espèces chimiques par advection ou diffusion (b) la diffusion et l'interaction des espèces chimiques, d'un fluide +/- riche en CO<sub>2</sub>, vers la surface de réaction des minéraux primaires, (c) la dissolution de ces minéraux primaires (d) la précipitation des minéraux secondaires et (e) le transport de certains éléments en solution dans les fluides. La cinétique de réaction dépend essentiellement des cinétiques de dissolution et de précipitation. En effet, en considérant un transport des éléments dans le fluide relativement rapide, la vitesse de dissolution du minéral primaire et de précipitation des minéraux secondaires sont les principaux facteurs limitant des réactions de serpentinitisation et de carbonatation. Les cinétiques et les conditions optimales de ces réactions ont été estimées par des études expérimentales. Les cinétiques de ces réactions dépendent de plusieurs facteurs : e.g., la pression et la température, la composition initiale de la roche et des minéraux primaires, le rapport eau-roche, et la surface de réaction (Malvoisin et al., 2012. Martin et Fyfe, 1970 ; Matter et Kelemen, 2009).



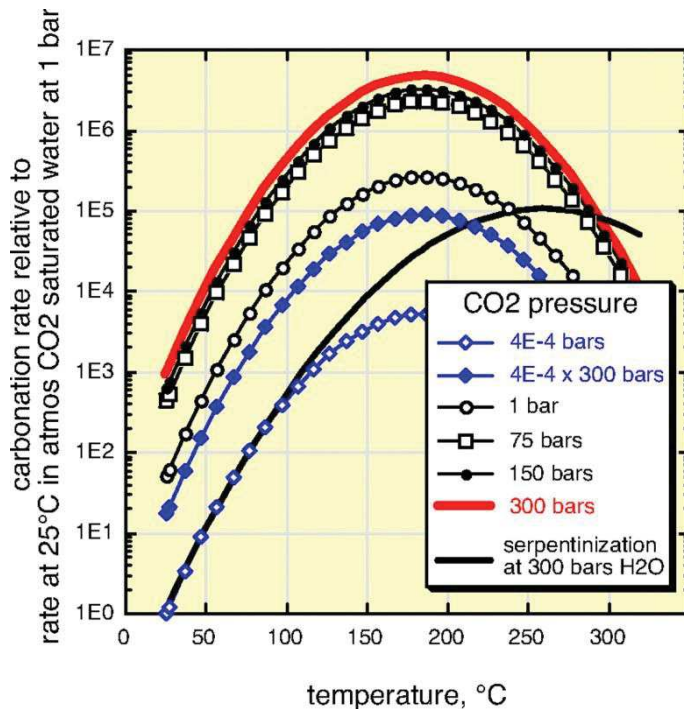
**Figure I.9 :** Diagramme séparé en deux parties (différents durée d'expérience) montrant les données cinétiques de la réaction de serpentinitisation en fonction de la température et de la taille initiale des grains d'olivine (Malvoisin et al., 2012). Les données de Malvoisin et al. (2012) sont représentées en points noirs ; Sey sont les données de Seyfried et al., 2007 (à 1 µm et ~300°C) ; E&B et Ru sont les courbes de la loi cinétique utilisée pour les modélisations numériques de Emmanuel and Berkowitz, 2006 et Rudge et al., 2010 (à 57µm). Les conditions des expériences (température et la taille initiale des grains d'olivine) sont indiquées sur les courbes. La zone hachurée correspond à la dissolution modélisée de l'olivine avec CHESSE ; les zones noires et grises correspondent aux données expérimentales de Martin and Fyfe, 1970 et Marcaillou et al., 2011 respectivement.

La cinétique de réaction de la serpentinisation dépend essentiellement de la température et de la taille de la surface de réaction (taille initiale des grains ; Malvoisin et al., 2012 ; Figure I.9). Les conditions optimales, correspondant à la vitesse de réaction maximale de serpentinisation de l'olivine, sont des températures entre 260 et 300°C (Martin and Fyfe, 1970 ; Wegner et Ernst, 1983). La cinétique de réaction de serpentinisation de l'olivine est plus importante à faible température < 350-400°C que celle du pyroxène. A cette température, la formation de serpentine et d'oxydes (tels que la magnétite) et d'hydroxydes (tels que la brucite) va être favorisée par rapport à la formation de talc ou de trémolite. A haute température > 350-400°C, la serpentinisation des pyroxènes en talc et/ou trémolite est favorisée. La cinétique de réaction de serpentinisation dépend aussi de l'assemblage minéral de la roche primaire. Par exemple, la serpentinisation de l'olivine seule est optimale entre 250-300°C et celle d'un assemblage olivine + pyroxène est optimal vers 250°C. La vitesse de réaction dépend également de la taille des grains et donc de la surface de réaction ainsi que du rapport eau-roche. La cinétique de réaction de serpentinisation augmente lorsque la taille initiale des grains d'olivine diminue (i.e., que la surface de réaction augmente ; Malvoisin et al., 2012 ; Figure I.9).

Le taux de carbonatation optimal de l'olivine a été obtenu avec des conditions de température autour de 185°C dans une solution aqueuse avec 1 M de NaCl et 0.64 M de NaHCO<sub>3</sub> avec une pression partielle de CO<sub>2</sub> ( $p\text{CO}_2$ ) > 70 bars et un pH aux alentours de 8 (O'Connor et al., 2004). Au-delà de ces conditions de température, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le fluide et les champs de stabilité des carbonates sont réduits. La carbonatation dépend fortement de la température mais également d'autres paramètres physico-chimiques : e.g., la pression partielle de CO<sub>2</sub> ( $p\text{CO}_2$ ). La Figure I.10 (Kelemen and Matter, 2008) indique que le taux de carbonatation augmente lorsque la  $p\text{CO}_2$  augmente jusqu'à 150 bars. Plus la  $p\text{CO}_2$  est élevée, plus la concentration en ions bicarbonates en solution (réactifs de la réaction) est élevée. La carbonatation de l'olivine est par conséquent 1000 fois plus rapide en passant d'une  $p\text{CO}_2$  de 0.0004 à 150 bars (Kelemen et Matter, 2008 ; Gerdemann et al., 2007 ; O'Connor et al., 2004). Une  $p\text{CO}_2$  trop importante va entraîner une diminution du pH et une forte libération d'ions H<sup>+</sup> dans le fluide, entraînant une réduction du taux de carbonatation.

La carbonatation dans les conditions optimales est 106 fois plus rapide que la carbonatation dans les conditions de surface en considérant une température de 25°C, un pH de 8 et  $p\text{CO}_2$  atmosphérique (Figure I.10 ; Kelemen and Matter, 2008). A une même  $p\text{CO}_2$  donnée, la vitesse de carbonatation est beaucoup plus élevée que celle de serpentinisation pour des températures < 250°C (Figure I.10). La carbonatation de l'olivine dépend aussi de la surface de réaction et la porosité du milieu. Cette dépendance est mal définie puisque la plupart des expériences de la carbonatation de l'olivine ont été réalisées avec des tailles de grain de 70-80 µm.

La carbonatation de la serpentine est plus de 10 fois plus lente que la carbonatation de l'olivine (Gerdemann et al., 2007 ; O'Connor et al., 2004). Le carbone va se retrouver sous forme réduite (méthane) et transporté par les fluides, si la cinétique de la serpentinisation est rapide. Au contraire dans un système où le fluide est riche en CO<sub>2</sub> et où la cinétique de la réaction de serpentinisation est inférieure à celle de carbonatation, la formation de carbonate est favorisée (Andreani et al., 2009 ; Peuble et al., 2015a, 2018).



**Figure 1.10** : Taux de carbonatation de l'olivine (lignes avec symboles et ligne rouge) et taux de serpentinisation (ligne noire sans symbole) en fonction de la température. Le taux de carbonatation est calculé à différentes pressions de pCO<sub>2</sub>. A une même pCO<sub>2</sub>, la vitesse de carbonatation est beaucoup plus élevée que celle de serpentinisation pour des températures < 250°C (Kelemen and Matter, 2008)

Cette thèse permettra d'apporter de nouvelles contraintes sur la stabilité des serpentines et des carbonates en domaine océanique et continentale ; ainsi que sur les relations temporelles entre les réactions de serpentinisation et de carbonatation.

#### I.4 Structures atomiques et fracturation mécanique liée au processus de serpentinisation et de carbonatation.

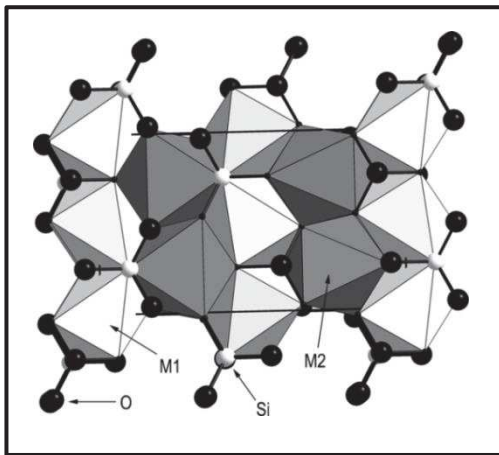
Cette dernière partie permet de présenter les structures des différents minéraux étudiés (olivine, serpentines et carbonates) ainsi que la fracturation pouvant être engendrée par l'augmentation de volume lors des réactions de serpentinisation et de carbonatation. La connaissance des structures des minéraux et des processus de fracturation sont les bases afin de répondre à l'une des problématiques majeures de cette thèse concernant le développement des chemins préférentiels et l'origine et les mécanismes permettant la propagation des fluides dans le manteau.

### I.4.1 Structures atomiques des minéraux secondaires

Les minéraux ont une structure atomique ordonnée caractérisée par un arrangement régulier des atomes selon une périodicité et une symétrie, défini par un système cristallin. Différentes familles peuvent être caractérisées par leur structure atomique et leur réseau cristallin. Cet arrangement atomique détermine les propriétés physiques du minéral.

#### I.4.1.a Structure atomique de l'olivine

L'olivine est le constituant majoritaire du manteau. Elle correspond à une solution solide entre le pôle pure ferrique (formant la fayalite  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) et le pôle pure magnésien (formant la forstérite  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ). Elle a une structure atomique orthorhombique caractérisée par un empilement d'atomes d'oxygène parallèle au plan (001) dans un arrangement quasi-hexagonal.



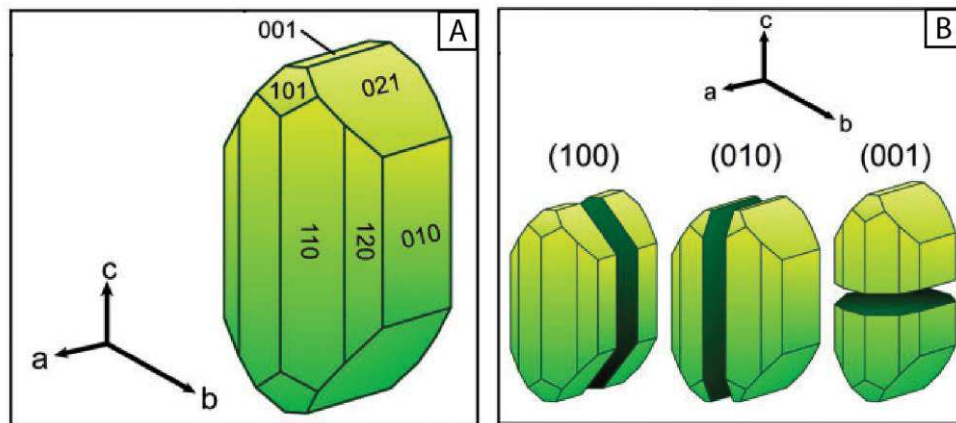
**Figure I.11 :** Représentation schématique de l'organisation atomique de l'olivine montrant les sites tétraédrique  $\text{SiO}_4$  et les sites octaédriques M1 et M2 occupés par les atomes de Fe et Mg (Kuebler et al., 2006).

Dans les sites interstitiels entre les couches d'oxygène, les atomes de Si occupent les sites tétraédriques et les atomes de Fe et/ou Mg (de même valence) occupent les sites octaédriques. Chaque oxygène est lié à trois atomes de Fe et/ou Mg et un atome de Si (Figure I.11). Les atomes de Fe et Mg occupent deux sites octaédriques : la moitié est localisée dans les sites les plus petits M1 et l'autre moitié dans les sites M2 (Figure I.11). La distribution des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  entre les deux sites est variable mais les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ont une préférence pour les sites M1. Les paramètres de maille de l'olivine sont :  $a$  4.82 Å,  $b$  10.48 Å,  $c$  6.09 Å pour le pôle fayalite et  $a$  4.75 Å,  $b$  10.20 Å,  $c$  5.98 Å pour le pôle forstérite.

L'olivine peut enregistrer différents systèmes de glissement liés au fluage mantellique, ce qui engendre une déformation/anisotropie intrinsèque. L'olivine peut se déformer suivant différents plans de glissement en fonction essentiellement de la température mais également de la pression et de la quantité d'eau. Il existe différents mécanismes de déformations ductiles (sans fracturation) de l'olivine : par dislocation (« dislocation creep ») et par diffusion (défaut ponctuel dans un atome ; « diffusion creep »). La direction préférentielle de glissement de l'olivine est suivant l'axe  $a$  [100] ; la direction de vitesse moyenne est suivant l'axe  $c$  [001] et la direction la plus lente est suivant l'axe  $b$  [010] (Figure I.12). L'axe « rapide »  $a$  [100]ol s'aligne dans la direction de l'écoulement, i.e. de la linéation mantellique et le plan (010)ol s'aligne suivant la foliation mantellique. Ces principaux axes cristallographiques de l'olivine sont analysés à l'EBSD afin d'obtenir des informations sur les orientations cristallographiques



préférentielles de l'olivine, CPO, distribution de la misorientation MOD et la direction du fluage mantellique (anisotropie). De plus, cette anisotropie mantellique entraîne une anisotropie sismique : les ondes sismiques se déplacent à des vitesses différentes suivant les différents axes cristallographiques de l'olivine (Mainprice et al, 2013).



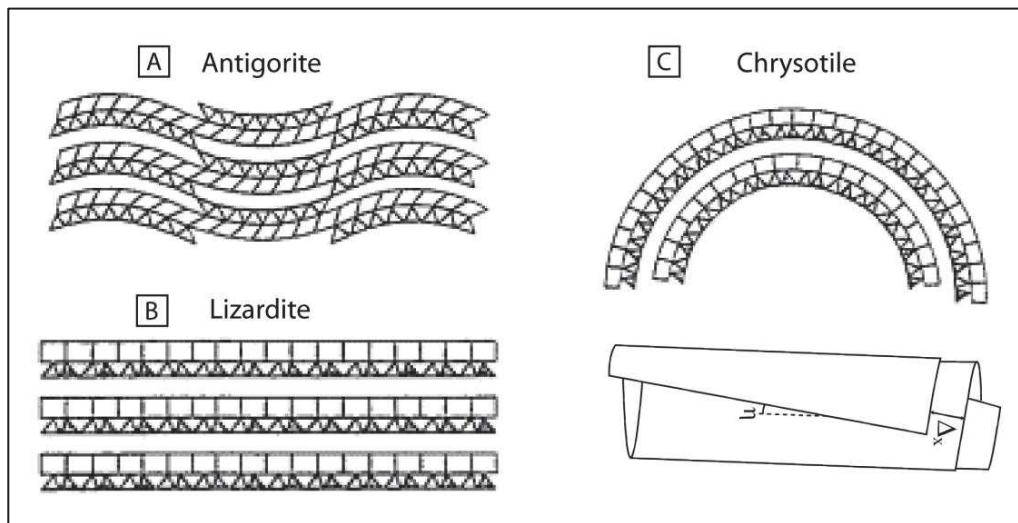
**Figure I.12 :** Représentations schématiques (A) de la forme cristalline et des plans cristallographiques principaux de l'olivine et (B) les plans de glissements principaux (Welsh et al., 2003).

#### I.4.1.b Structure atomique des serpentines

Les serpentines appartiennent à la famille des phyllosilicates caractérisée par une structure trioctahédrale en feuillets de type TO. Les serpentines sont composées par l'empilement et l'alternance de couches tétraédriques Si-O (T) et des couches octaédriques Mg-(O,OH) (O). Les couches tétraédriques sont composées des ions  $\text{Si}^{4+}$  liés à 4 atomes d'oxygènes. Les atomes d'oxygènes partagent des liaisons en commun avec les couches tétraédriques et octaédriques. Les couches octaédriques sont composées des ions  $\text{Mg}^{2+}$  qui peuvent être substitués par des ions divalents  $\text{Fe}^{2+}$  ou trivalents  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ . Ces ions sont liés à 6 oxygènes ou à un groupement OH. Ces successions de couches forment des feuillets qui ont un espace interfoliaire de 7.2 Å. Un décalage caractérisé par une différence de longueur entre les couches tétraédriques et octaédriques, liée à une composition chimique légèrement différente et appelée désaccord paramétrique. Ce désaccord paramétrique est accommodé par différentes structures afin de compenser le déséquilibre engendré. Ces structures permettent de définir les différentes variétés de serpentines : les trois polymères principaux l'antigorite, la lizardite et le chrysotile ainsi que les serpentines polygonales (Figure I.13).

L'antigorite a la structure minérale la mieux organisée, caractérisée par un changement de polarité des couches de façon périodique (Padrón-Navarta et al., 2008). Le désaccord paramétrique, lié à un nombre de tétraèdres Si-O légèrement inférieur, est compensé par une courbure des couches en feuillet et par une alternance et une inversion périodique des couches tétraédriques autour des couches octaédriques (Figure I.13.A). Cette alternance périodique

créé une superstructure avec une forte valeur du paramètre de maille  $a$  (33-51Å). L'antigorite est le seul polymorphe de la serpentine à pouvoir être analysé par la microscopie de diffraction des électrons (EBSD).



**Figure I.13** : Représentations schématisées de la structure interne des différentes variétés principales des serpentines (A) l'antigorite (B) la lizardite et (C) le chrysotile (Mével et al., 2003 ; Auzende, 2003)

La lizardite a une structure planaire, constituée de feuillets en plan (Figure I.13.B). Le désaccord paramétrique est compensé par une rotation des tétraèdres (Mellini and Zanazzi, 1987). La lizardite peut incorporer le fer ferrique  $Fe^{3+}$ , libéré lors de la réaction d'oxydo-réduction, dans le site tétraédrique ( $2Fe^{3+} = Mg^{2+} + Si^{4+}$ ) et le site octaédrique ( $2Fe^{3+} = 3Fe^{2+}$ ) (Marcailloux et al., 2011). Le désaccord paramétrique peut alors être compensé par substitution et incorporation des éléments comme le fer ferrique, permettant de stabiliser la structure planaire de la lizardite.

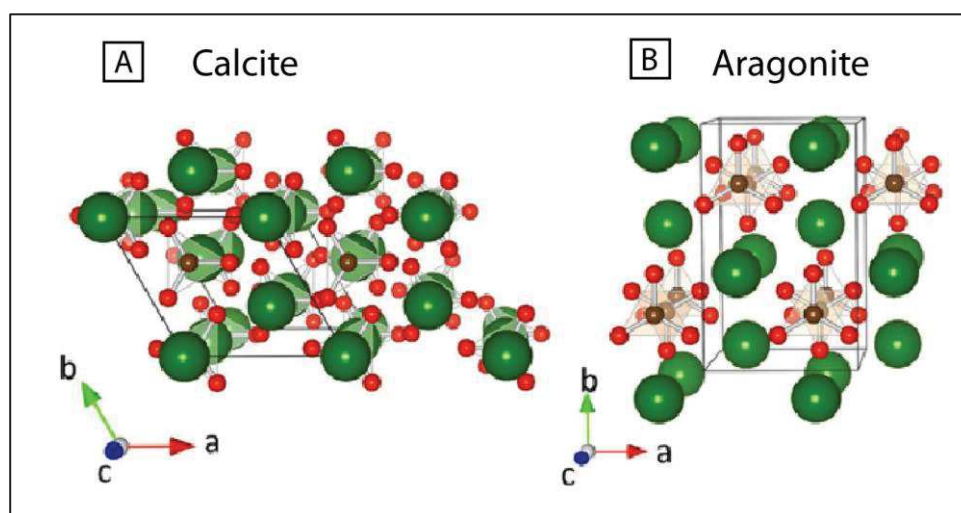
Le chrysotile a une structure cylindrique caractérisée par un enroulement des feuillets (Figure I.13.C). Le désaccord paramétrique, lié à un nombre de tétraèdres Si-O légèrement inférieur, est compensé par cet enroulement des feuillets essentiellement autour de l'axe  $x$  (formant l'ortho- ou le clino-chrysotile) ou plus rarement autour de l'axe  $y$  (formant le para-chrysotile) (Whittaker, 1956). L'enroulement des couches en feuillets est irrégulier. Deux types d'enroulement peuvent se produire : un enroulement cylindrique ou en spirale. Le diamètre moyen interne et externe est d'environ 75Å et 250Å respectivement. Le chrysotile est un polymorphe métastable.

La serpentine polygonale a une structure en feuillets caractérisée par des alternances des couches tétraédriques et octaédriques, similairement à la lizardite, cependant ces feuillets sont agencés en secteur polygonale, similairement au chrysotile. La serpentine polygonale a une structure mixte entre la lizardite et le chrysotile, par conséquent il est difficile de la différencier de la lizardite et du chrysotile.



### I.4.1.c Structure atomique des carbonates

Les carbonates sont caractérisés par une structure atomique centrée autour de l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ . L'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  forme une structure triangulaire avec un atome de carbone au centre entouré de trois atomes d'oxygène occupant chacun des sommets. Les atomes d'oxygène ne sont pas en commun entre les différents ions carbonates. La liaison entre le carbone et les oxygènes est relativement faible, ainsi en présence d'atome d'hydrogène, l'ion carbonate devient instable et produit du gaz carbonique  $\text{CO}_2$  et de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ . L'ion carbonate se combine avec un ion divalent  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  formant une structure rhomboédrique ou orthorhombique caractéristique des différents variétés de carbonates.



**Figure I.14** : Représentations schématiques de l'arrangement atomique (A) rhomboédrique de la calcite et (B) orthorhombique de l'aragonite (Soldati et al., 2016).

La calcite  $\text{CaCO}_3$  a un système cristallographique rhomboédrique (Figure I.14.A). L'ion  $\text{Ca}^{2+}$  est associé à l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  créant une distorsion à l'origine de la structure rhomboédrique caractérisée les paramètres de maille suivant :  $a_{rh} = 6.42 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 46.08^\circ$ . Si la maille est caractérisée par des axes rhomboédrique (rh), les faces sont définies par  $\{100\}$  et le clivage rhomboédrique par  $\{211\}$ .

L'aragonite  $\text{CaCO}_3$  a un système cristallographique trigonal avec un réseau orthorhombique (Figure I.14.B). Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont disposés parallèlement à (001). L'arrangement de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  explique la symétrie pseudo-hexagonale. Chaque oxygène a trois atomes de Ca comme voisins. Les paramètres de maille sont :  $a = 4.96 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.97 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.74 \text{ \AA}$ .

La dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  a un système cristallographique trigonal avec un réseau rhomboédrique, ressemblant à la calcite mais avec une symétrie légèrement plus faible. On peut considérer la dolomite comme une combinaison d'un groupement  $\text{CaCO}_3$  et un groupement  $\text{MgCO}_3$ . Les paramètres de maille sont :  $a_{rh} = 6.015 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 47.10^\circ$ .

La magnésite  $MgCO_3$  a un système cristallographique trigonal avec un réseau rhomboédrique, similaire à la calcite mais avec une maille plus petite due à la taille plus petite de l'ion  $Mg^{2+}$ . Les paramètres de maille sont :  $a_{rh} = 5.675 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 48.10^\circ$ .

Ces variétés de carbonates, décrites structurellement ci-dessus, sont typiquement présentes en contexte océanique (calcite et aragonite en majorité) et dans l'ophiolite d'Oman (calcite, aragonite, dolomite et magnésite). La sidérite  $FeCO_3$  qui a une structure rhomboédrique et la strontianite  $SrCO_3$  qui a une structure orthorhombique, ne sont pas présentes comme variétés parmi les carbonates étudiés. Les principaux axes cristallographiques de déformation/glissement des carbonates, qui ont été analysés à l'EBSO sont :  $[0001]$ ,  $[2110]$ ,  $[0112]$ .

## **I.4.2 Fracturation mécanique liée aux processus de serpentinisation et de carbonatation**

### **I.4.2.a Augmentation du volume lors des réactions de serpentinisation et de carbonatation ?**

Lors de la serpentinisation et de la carbonatation, les minéraux produits (serpentes et carbonates) ont une plus faible densité que les minéraux primaires (olivines et pyroxènes). La serpentine a une densité d'environ  $2.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  et les carbonates ont une densité entre  $2.7$  à  $2.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  alors que celle de l'olivine et des pyroxènes est d'environ  $3.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Cette diminution de la densité entraîne une augmentation potentielle de volume du solide de  $25$  à  $53\%$  lors de la serpentinisation et de  $44\%$  lors de la carbonatation par rapport au volume du solide initial de péridotite (Coleman, 1971 ; Kelemen et al., 2011. O'Hanley, 1992). On peut noter que la carbonatation de serpentine et non d'olivine, n'entraîne pas d'augmentation de volume, donc sans effet sur la porosité et la perméabilité de la péridotite (Hansen et al., 2005).

De nombreuses réactions métamorphiques imposent des conditions avec un volume constant (Putnis, 2009). Si le volume restait constant lors des réactions de serpentinisation et de carbonatation, cela impliquerait une perte conséquente de matériel dissout et transporté par des fluides dans un système ouvert. Les réactions de serpentinisation et de carbonatation sont isochimiques, donc ces réactions ne s'accompagnent pas ou peu de modifications de compositions chimiques des éléments majeurs des roches, excepté l'addition d' $H_2O$  et de  $CO_2$  (e.g., Andreani et al., 2007 ; Evans, 2008). Ainsi la plupart des éléments chimiques présents dans la péridotite initiale permettent de former la serpentine et les carbonates (calcite, dolomite, magnésite). Des expériences de serpentinisation et de carbonatation montrent des pertes d'éléments chimiques dans le fluide en quantité minimale ne permettant pas d'accommoder l'augmentation de volume (Andreani et al., 2009 ; Peuble et al., 2015a, 2018). Kelemen et al., 2011 montrent que la proportion des éléments qui peuvent être dissout et

partir en solution correspond à 1% du volume de l'échantillon tandis que la formation de la serpentine et des carbonates engendrerait une augmentation de volume de >10% (basé sur un bilan de masse sur les teneurs en SiO<sub>2</sub>, en MgO et en FeO).

Cette augmentation de volume entraîne des modifications de la perméabilité et de la porosité des péridotites. La notion de perméabilité correspond à la prédisposition d'un milieu poreux à laisser un fluide le traverser sous l'effet de la gravité ou un gradient de pression. La perméabilité est définie par la loi de Darcy, basée sur un écoulement newtonien et laminaire en régime de Stokes. La loi de Darcy stipule que le flux d'un fluide dans un milieu saturé en ce fluide est proportionnel à la perméabilité intrinsèque du milieu. Cette perméabilité intrinsèque est contrôlée par la porosité du milieu, la géométrie des pores, la tortuosité et la connectivité des pores. La porosité est une grandeur physique définie par le rapport du volume des pores sur le volume total du milieu. Les pores peuvent soit permettre un écoulement libre des fluides soit un piégeage des fluides dans les pores en fonction de l'interconnexion entre les pores et les angles de mouillage. Deux types de porosité peuvent être calculés : la porosité totale ou porosité effective (correspondant au volume de pores interconnectés).

L'augmentation de volume liée aux différences de densité entre les minéraux secondaires et primaires, devrait être autolimitant. Dès le début de la serpentinisation et de la carbonatation, l'augmentation de volume entraînerait un remplissage de la faible porosité existante dans la péridotite ( $10^{-19}$  to  $10^{-17}$  m<sup>2</sup>; Hatakeyama et al., 2017) et réduirait la perméabilité de la roche. Cette réduction de perméabilité engendrerait une obstruction des voies d'écoulement des fluides, même si une dissolution a lieu, et donc limiterait fortement les réactions de serpentinisation et de carbonatation (Cipolli et al., 2004). Certains modèles proposent que les serpentines et les carbonates remplissent l'espace poreux, blindent le milieu et réduisent par conséquent la perméabilité de la roche (Emmanuel et Berkowitz, 2006 ; Xu et al., 2004). Pourtant, la serpentinisation continue progressivement en s'éloignant de la ride océanique et peut se produire jusqu'à plusieurs kilomètres de profondeur (e.g., Andreani et al., 2007 ; Boschi et al., 2008, Mével, 2003). Certains auteurs montrent que la perméabilité est maintenue durant des dizaines de milliers d'années lors de la serpentinisation et la carbonatation en Oman (Kelemen et Matter, 2008 ; Kelemen et al., 2011) ainsi que dans les systèmes hydrothermaux tels que Lost City le long de la dorsale médio-atlantique MAR (Früh-Green et al., 2003 ; Ludwig et al., 2006). Des expériences montrent une augmentation ou un maintien de la perméabilité et non une diminution de la perméabilité lors de ces réactions. Pour expliquer ce maintien ou cette augmentation de la perméabilité, de nombreux auteurs proposent l'idée du développement de microfissures et de fractures comme un processus permettant le passage des fluides lors de l'altération de la lithosphère du manteau océanique (Jamtveit et al., 2009, Kelemen et al., 2011; Kelemen and Hirth, 2012, Macdonald et Fyfe, 1985, Plümper et al., 2012, Rudge et al., 2010, Zhu et al., 2016). Plusieurs processus peuvent être à l'origine de ces microfissures : des processus hydromécaniques et tectoniques

(e.g., rétractation thermique ; Boudier et al., 2005, 2010), le processus de « reaction driven cracking » (Jamtveit et al., 2009, Kelemen et al., 2011; Hirth, 2012, Macdonald et Fyfe, 1985, Plümper et al., 2012, Rudge et al., 2010, Zhu et al., 2016 ; Figure II.7) et/ou une combinaison de contraintes thermiques et tectoniques (Rouméjon et Cannat, 2014). Ainsi la serpentinisation peut créer un réseau de microfissures pénétrantes et conférer aux péridotites une certaine perméabilité permettant la circulation de fluides hydrothermaux et de fluides tardifs (à l'origine des veines de carbonates). En effet, les zones les plus serpentinisées sont souvent associées à un important réseau de veines de carbonate.

#### I.4.2.b Le modèle de « reaction driven cracking »

Dans ce paragraphe, je vais me focaliser sur la surpression locale associée à l'augmentation de volume due à la formation de minéraux secondaires (serpentes et carbonates) aux dépens de minéraux primaires de plus forte densité (olivines et pyroxènes) ce qui engendrerait le processus de « reaction driven cracking ».

La surpression locale, appelée également force de cristallisation ou pression de cristallisation, est engendrée par l'augmentation de volume associée à la croissance d'un minéral. Dans le cas idéal d'une phase minérale composée de pores remplis par un fluide, la pression de cristallisation peut être exprimée suivant la relation suivante (Steiger, 2005):

$$\Delta P = RT/V_m \ln (C_s/C_0) \quad (RI.25)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T la température (en Kelvin),  $V_m$  est le volume molaire constant de la phase cristalline,  $C_s$  est la concentration d'un soluté saturé dans la solution et  $C_0$  est la concentration d'équilibre où le fluide est saturé. Cette relation n'est correcte que si le volume molaire est constant, la solution est idéale, et pour une phase qui précipite à partir d'un composant en solution.

Dans le cas plus général, où la phase minérale précipite à partir de plusieurs composants en solution. Le rapport  $C_s/C_0$  devrait être remplacé par l'état de saturation  $\Omega$  correspondant au rapport du quotient de la réaction Q (produit des activités des réactifs divisé par le produit des activités des produits) sur la constante d'équilibre de la réaction K. La réaction (I.X) devient :

$$\Delta P = RT/V_m \ln (Q/K) = RT/V_m \ln (\Omega) \quad (RI.26)$$

L'état de saturation et la composition des fluides ne sont souvent pas connus dans les échantillons naturels ou lors des expériences. Ainsi l'état de saturation peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie de la réaction  $\Delta G$  :

$$\Omega = \exp (-\Delta G /RT) \quad (RI.27)$$

La réaction (RI.26) peut alors s'écrire :

$$\Delta P = \Delta G / \Delta V_s \quad (RI.28)$$

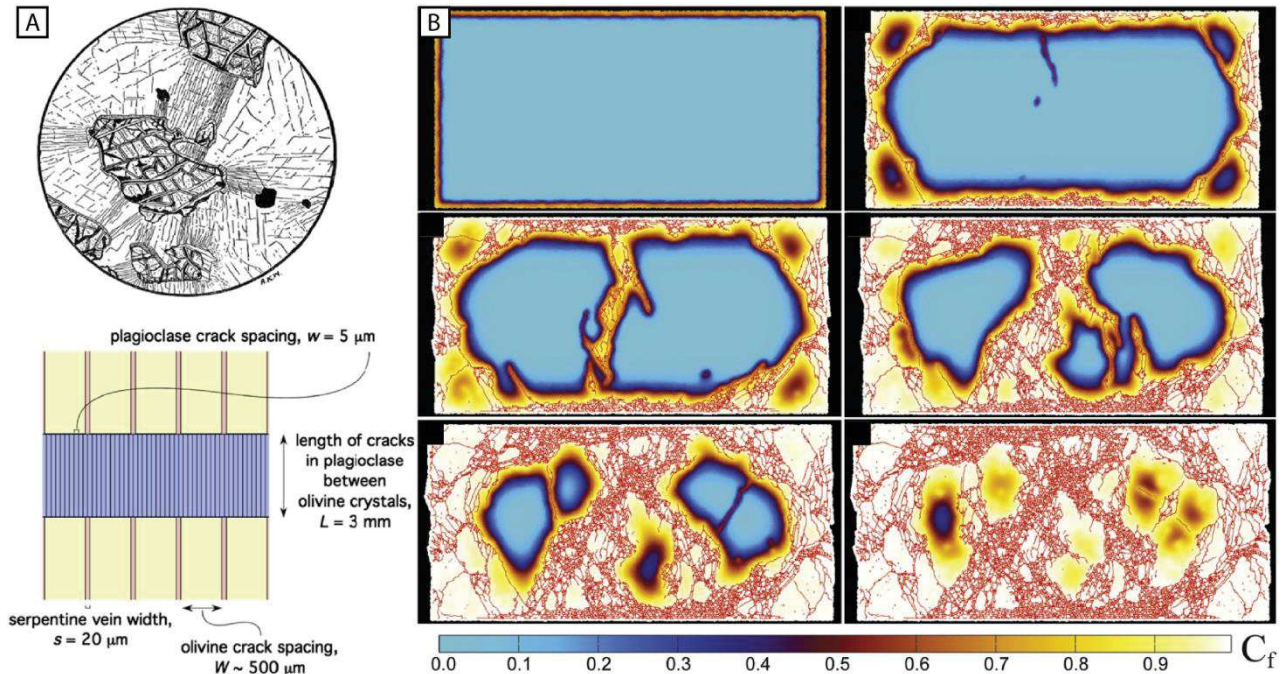
Où  $\Delta G$  est l'enthalpie de la réaction et  $\Delta V_s$  est le changement de volume lors de la réaction. En effet, lors des réactions métamorphiques impliquant la dissolution des réactifs et la cristallisation de produits, l'utilisation de  $\Delta V_s$  à la place du volume molaire ( $V_m$ ) est privilégiée par les auteurs.

La surpression locale lors des réactions de serpentinisation et de carbonatation est suffisante pour fracturer les roches. Kelemen and Hirth (2012) montrent que les contraintes dues à la serpentinisation et carbonatation de l'olivine peuvent dépasser 300 MPa à 200°C. Cette surpression est suffisante pour provoquer une rupture des roches et supérieure à la résistance fragile du manteau peu profond (<10 km). Une cristallisation rapide favorise la fracturation de la roche car les mécanismes de relaxation (fluages, dislocations) sont lents. La fracturation des roches peut être favorisée par un écoulement périodique des fluides avec des périodes de fortes pluies suivies de périodes de sécheresse, comme c'est le cas en Oman. L'évaporation des fluides dans le milieu poreux peut induire une augmentation des concentrations voire une sursaturation des solutés dans le fluide (Scherer, 2004 ; Kelemen et al., 2011).

Le processus de « reaction driven cracking » est basé sur cette idée de fracturation liée à l'augmentation du volume lors de la serpentinisation (e.g., Andreani et al. 2007; Evans 2004; Iyer et al. 2008; Jamtveit et al. 2008, 2009; Lafay et al., 2018 ; MacDonald et Fyle, 1985 ; O'Hanley 1992; Røyne et al. 2008, 2015) et également lors de la carbonatation (e.g., Kelemen and Hirth, 2012 ; Kelemen et al., 2011. Lafay et al., 2018 ; Rudge et al. 2010). Ces fractures permettent le transport des fluides, l'exposition de nouvelles surfaces de réaction et par conséquent favorise la serpentinisation et la carbonatation. Des auteurs ont montré que cette fracturation se fait de façon hiérarchique (Fletcher et al. ; 2006 ; Røyne et al., 2008, Rudge et al., 2010), caractérisée par un réseau de fractures orienté à 90 °. Un réseau de fracturation à petite échelle a d'abord été montré dans les troctolites (limite entre l'olivine et les plagioclases ; Jamveit et al., 2008 ; Figure I.15). Ce réseau de fractures est visible lors de la serpentinisation avec la formation de la « mesh texture » et lors de la carbonatation avec la formation d'un réseau typique hiérarchique de veines de carbonate mutuellement perpendiculaires allant jusqu'à la formation d'une texture bréchique (Iyer et al., 2008 ; Kelemen et al., 2001). Ce réseau à 90° des veines de serpentine ou de carbonate est engendré par une fracturation perpendiculaire à la surface d'altération. La propagation de ces fractures dépend de la vitesse de transport et d'écoulements des fluides dans le milieu poreux (Fletcher et al., 2006 ; Rudge et al., 2010). Les différentes générations de veines de serpentine et de carbonate correspondent alors à différents épisodes de fracturation suivie d'infiltration de



fluides engendrant la serpentinisation et/ou la carbonatation. Cette fracturation hiérarchique a incité les auteurs à suggérer que la fracturation se fait dans un régime isotrope lié à l'expansion de volume et non à cause de la compression ou extension tectonique (Iyer et al., 2008).



**Figure 1.15:** (A) Interprétation schématique d'un exemple de réseau de fracture formé dans les plagioclases lors de la serpentinisation des olivines autour (Kelemen and Hirth, 2012) (B) Modélisation numérique représentant le processus d'expansion induite par un modèle de diffusion-réaction basé sur le processus de « reaction driven cracking » (Royne et al., 2008).

Cependant la fracturation liée à ce processus de « reaction driven cracking » ou liée à la tectonique peut engendrer une fracturation hiérarchique si cette fracturation est contrôlée par les structures initiales de la roche (anisotropie du manteau) ; comme décrit dans le chapitre VII sur la carbonatation des péridotites en Oman. De plus, des travaux récents ont suggéré que la localisation de la contrainte au niveau de puits « etch pits » formés par dissolution de l'olivine à l'échelle micrométrique à nanométrique pourrait contribuer à la formation précoce d'un réseau de microfissures dans le manteau serpentinisé (Peuble et al, 2015a, 2018, Plümper et al., 2012). Ces surfaces de dissolutions sont localisées principalement sur le plan  $\{010\}$  de l'olivine. Ce processus expliquerait l'effet de l'anisotropie initiale du manteau sur la distribution et l'orientation des fissures.

Les mécanismes qui engendrent la distribution et l'orientation de la fracturation permettant le passage des fluides dans les roches mantelliques ne sont pas encore bien contraints. Cette thèse permettra d'apporter de nouvelles données sur la fracturation dans les péridotites et les relations spatiales entre les serpentines et les carbonates.



## LES MONTAGNES et L'OPHIOLITE D'OMAN

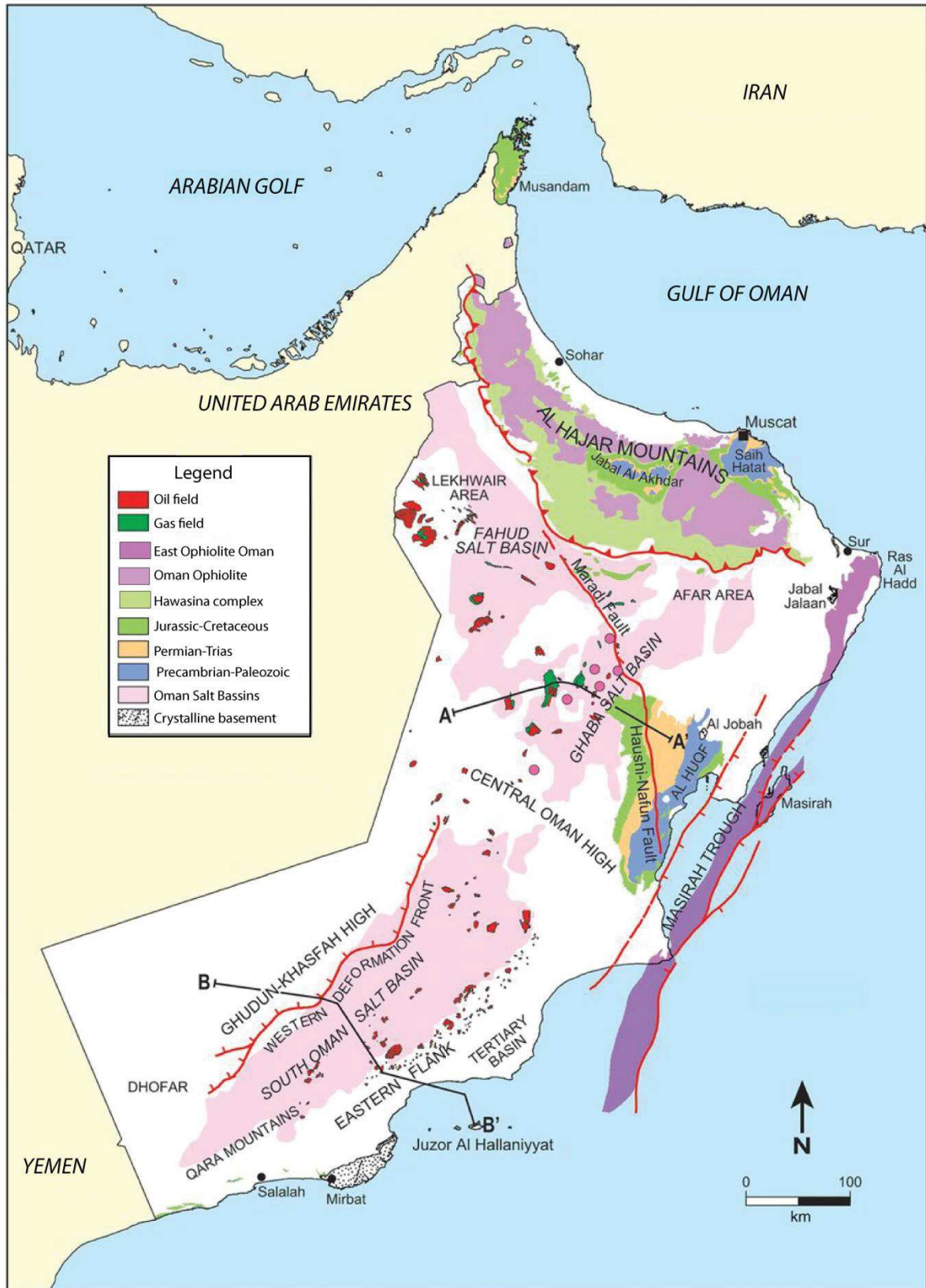
***Résumé :** ce chapitre permet d'introduire : (1) les unités tectono-stratigraphiques des montagnes et de l'ophiolite d'Oman ; (2) l'histoire géodynamique complexe et polyphasée de l'ophiolite d'Oman, caractérisée par une succession d'étape de la formation de la lithosphère océanique au niveau de la dorsale médio-océanique Néo-Théthys à la mise en place et l'évolution actuelle de l'ophiolite en passant par une phase de convergence (détachement-obduction- subduction) ; (3) l'altération mantellique de l'ophiolite d'Oman en montrant que cette ophiolite est un « laboratoire naturel » propice pour l'étude des réactions d'altération et le stockage de CO<sub>2</sub> ; et pour finir (4) les zones d'étude (Wadi Dima et Batin).*

## **II.1 Généralités sur les montagnes et l'ophiolite d'Oman**

L'Ophiolite d'Oman et des Emirats Arabes Unis (UAE) aussi appelée nappe de Samail est située au Sud-Est de la Péninsule Arabique. Elle s'étend sur environ 500 km de long et 50 à 100 km de large de la frontière des Emirats Arabes Unis au nord-ouest à la mer d'Arabie au Sultanat d'Oman au sud-est (Figure II.1).

L'ophiolite d'Oman est l'une des ophiolites les plus étudiée au monde. Elle a commencé à être étudié géologiquement au début des années 1970 avec l'expédition du groupe de Glennie et collaborateurs (Glennie et al., 1973, 1974) avec la création des premières cartes géologiques modernes, financée par les compagnies pétrolières. De nombreuses études ont suivi avec l'expédition du groupe US Geological Survey (USGS) dirigée par B. Coleman et C. Hopson dans les massifs sud de l'ophiolite dont les résultats ont été publiés dans un numéro spécial du Journal of Geophysical Research (volume 86, Coleman & Hopson 1981). En parallèle a eu lieu l'expédition dirigée par S. Lippard, I. Gass et J. Smewing, dans les massifs nord et dont les résultats ont été publiés dans le volume spécial de Geological Society of London Memoir no. 11 (Lippard et al. 1986). Ces premières expéditions ont été suivies par de nombreux projets de recherches dirigés par des groupes britanniques, américains, japonais et français avec par exemple les travaux de A. Nicolas et F. Boudier à partir de 1983 (Boudier et al., 1983, 1985 ; Nicolas et al., 1988). L'ophiolite n'a cessé d'être étudiée sous l'impulsion de projet des compagnies pétrolières ou de grands projets de recherche tels que le projet du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) dans les années 1990, le projet du ministère de géologie d'Oman, le projet de la Commission géologique du Japon, de l'Université de Berne (Suisse) et récemment le projet British Geological Survey ont permis la création de nouvelles cartes géologiques détaillées de l'ensemble de l'Oman.

La qualité de l'affleurement, la facilité d'accès ainsi que la préservation de la structure et de la composition d'une lithosphère océanique fossile sont parmi les principales raisons de ces nombreux travaux sur l'ophiolite d'Oman. Les forages Oman DP (2017-2018) font partie d'une nouvelle démarche qui a pour but d'étudier toute la séquence ophiolitique en profondeur afin de répondre à de nombreuses questions scientifiques concernant la formation de la croûte océanique, l'altération hydrothermale et l'activité biotique et abiotique dans la lithosphère océanique. Notre étude s'inscrit dans ce projet et correspond à une étude préliminaire des sites de forages Oman DP dans le manteau. En effet, l'ophiolite représente un site idéal afin d'étudier l'altération du manteau (serpentinisation, carbonatation et réactions redox associées) qui a lieu de sa formation au niveau de la dorsale médio-océanique jusqu'à sa mise en place en tant qu'ophiolite.



**Figure II.1:** Carte géologique et structurale du Sultanat d'Oman comprenant deux unités tectono-stratigraphiques majeures : (1) les unités autochtones et para-autochtones (socle Précambrien-Protérozoïque et les couvertures Permien-Trias et Jurassique-Crétacé) (2) les unités allochtones (l'Ophiolite d'Oman et les nappes d'Hawasina), d'après Rollinson et al., 2014.

## **II.1.1 Les unités structurales des montagnes d'Oman**

Pour mieux comprendre la géologie et l'environnement de l'ophiolite d'Oman, il est nécessaire de la replacer dans la structure et l'histoire des montagnes d'Oman. Les montagnes d'Oman aussi appelées « Alhajar Mountains » forment une chaîne de montagne sur environ 700 km de long et 50-150 km de large, qui s'étend de la péninsule Musandam aux Emirats-Arabs Unis au nord-ouest jusqu'à Ras Al Hadd au sud-est (Figure II.1). Cette chaîne de montagne fait partie de la ceinture orogénique Alpino-Himalayenne et s'est formée lors de la fermeture de l'océan Néo-Téthys. Les montagnes d'Oman et en particulier les structures océaniques de l'ophiolite sont préservées car la collision continentale n'a pas encore eu lieu contrairement au nord de la péninsule arabique dans la région du Zagros où elle a eu lieu il y a environ 10 Ma. Les montagnes d'Oman sont composées de trois unités tectono-stratigraphiques principales : les unités autochtones et para-autochtones, les unités allochtones dont fait partie l'ophiolite d'Oman et les unités post-orogéniques (Coleman & Hopson 1981 ; Glennie et al., 1974 ; Lippard et al., 1986).

### **II.1.1.a Les unités autochtones et para-autochtones**

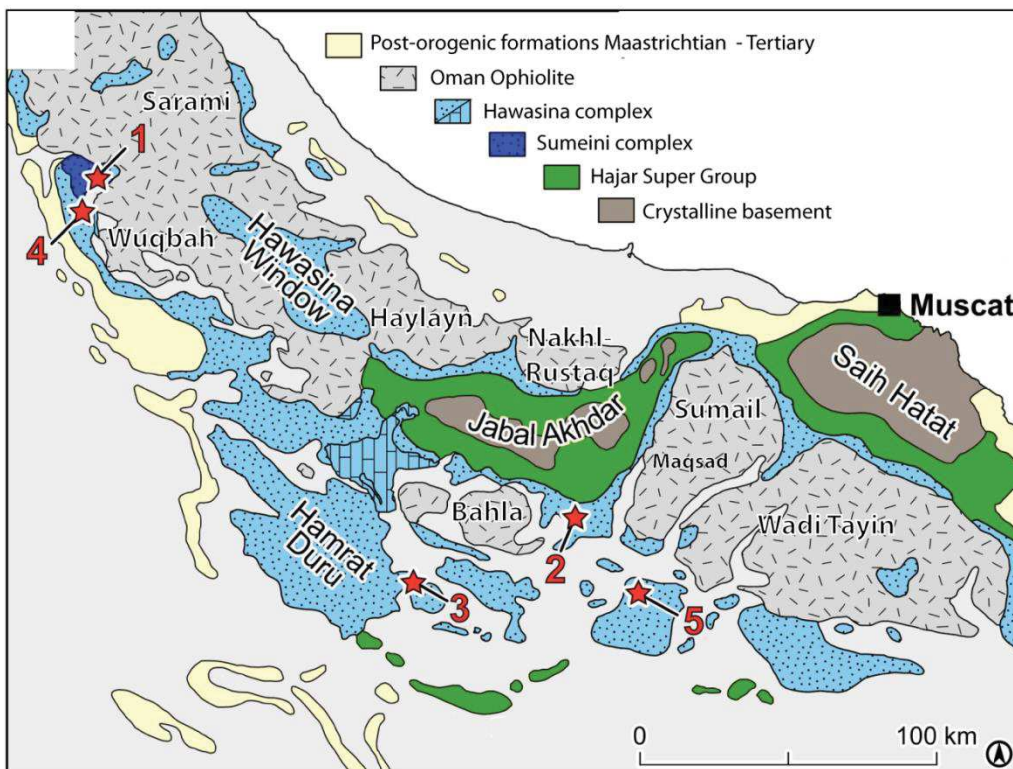
Les unités autochtones comprennent le socle cristallin néo-Protérozoïque et sédimentaire Protérozoïque-Paléozoïque, recouvert en discordance d'une plateforme continentale carbonatée, Hajar Super Group, mise en place du Permien moyen jusqu'au Crétacé tardif (Figure II.1 et 2).

Le socle cristallin et sédimentaire affleure principalement au nord et au centre de l'Oman (dans les massifs Jabal Akdar, Saih Hatat et Al Huqf ; Figure II.1 et 2). Le socle autochtone est composé de méta-sédiments ainsi que de leucogneiss, d'amphibolites, de tonalites, de pegmatites et granodiorites. Le socle cristallin faisait partie du Bouclier d'Arabie et a subi différents événements magmatiques et métamorphiques autour de 850 Ma, suivi de différents événements de glaciation-réchauffement et de transgression liés aux orogénèses panafricaine et hercynienne tardives du Carbonifère supérieur au Permien.

Les dépôts de la couverture sédimentaire autochtone, Hajar Super Group, sont exposés le long d'un axe de direction NNE-SSO, formant les massifs de Saih Hatat, Jebel Akhdar au nord de l'Oman et d'Al Huqf-Haushi au centre-est de l'Oman. Ces massifs sont composés essentiellement de sédiments carbonatés comprenant des calcaires dolomitiques, des carbonates oolithiques et des sherts radiolaires et parfois de séries volcano-sédimentaires, de quartzites et de séries métamorphiques dans le massif Saih Hatat (Gray et al., 2004a et b ; Gregory et al., 1998). Du Trias au Jurassique, la régression commencée à la fin du Permien, s'accroît sur la plateforme arabique, engendrant des épisodes d'extension à l'origine de l'effondrement de la plate-forme continentale et créant de nouvelles structures paléogéographiques. Ces événements entraînent la succession de dépôts carbonatés depuis le

Permien moyen jusqu'au Crétacé formant les massifs Jebel Akhdar et Saih Hatat. Ces massifs entourent les massifs ophiolitiques sud de Sumail et de Wadi Tayin, objet de notre étude (Figure II.2). Les massifs Jebel Akhdar et Saih Hatat forment des dômes antiformes (effondrés partiellement sous l'effet de l'érosion) topographiquement au-dessus des massifs ophiolitiques sud de Sumail et Wadi Tayin. Le Jebel Akhdar, culminant à près de 3000 m, est la plus haute montagne.

Les unités para-autochtones sont composées des formations syn-orogéniques du groupe Aruma. Elles constituent la formation Muti et le groupe Sumeini, composés de dépôts sédimentaires de bassin et récifaux. Ces formations recouvrent de façon discordante les unités autochtones.



**Figure II.2:** Carte géologique simplifiée du sud de l'ophiolite d'Oman comprenant les unités allochtones (nappes d'Hawasina et ophiolite d'Oman) et les unités autochtones (socle cristallin et Hajar Super Group). Les étoiles (de 1 à 5) indiquent la localisation des mesures en  $\delta^{18}O$  et  $\delta^{13}C$  de différentes sections de la nappe d'Hawasina dont l'ancien bassin intercontinental de Hamrat Duru (Wohlwend et al., 2016).

### I.1.1.b Les unités allochtones et généralités sur l'ophiolite d'Oman

Les unités allochtones sont constituées de deux complexes qui ont été charriés et mis en place sur la plateforme arabique durant la fermeture de l'océan Néo-Téthysien à la fin du Crétacé. Elles comprennent les nappes de Hawasina constituées principalement de roches



sédimentaires et la nappe ophiolitique d'Oman (de Samail), en contact direct avec les nappes de Hawasina ou les sédiments autochtones Hajar Super Group de la plate-forme arabe.

### ***Nappes de Hawasina***

Les nappes de Hawasina, exposées dans les monts Al Hajar (Figure II.1 et 2), sont composées de plusieurs unités tectoniques relativement minces, repliées et imbriquées. Ces nappes correspondent à des dépôts sédimentaires du Permien au Cénomaniens formés dans un bassin qui occupait la frontière nord-est de la plate-forme arabe, le bassin Hawasina. Ce bassin peut être subdivisé en plusieurs domaines paléogéographiques distincts comprenant le bassin intercontinental de Hamrat Duru composé de sédiments principalement turbiditiques (Figure II.2).

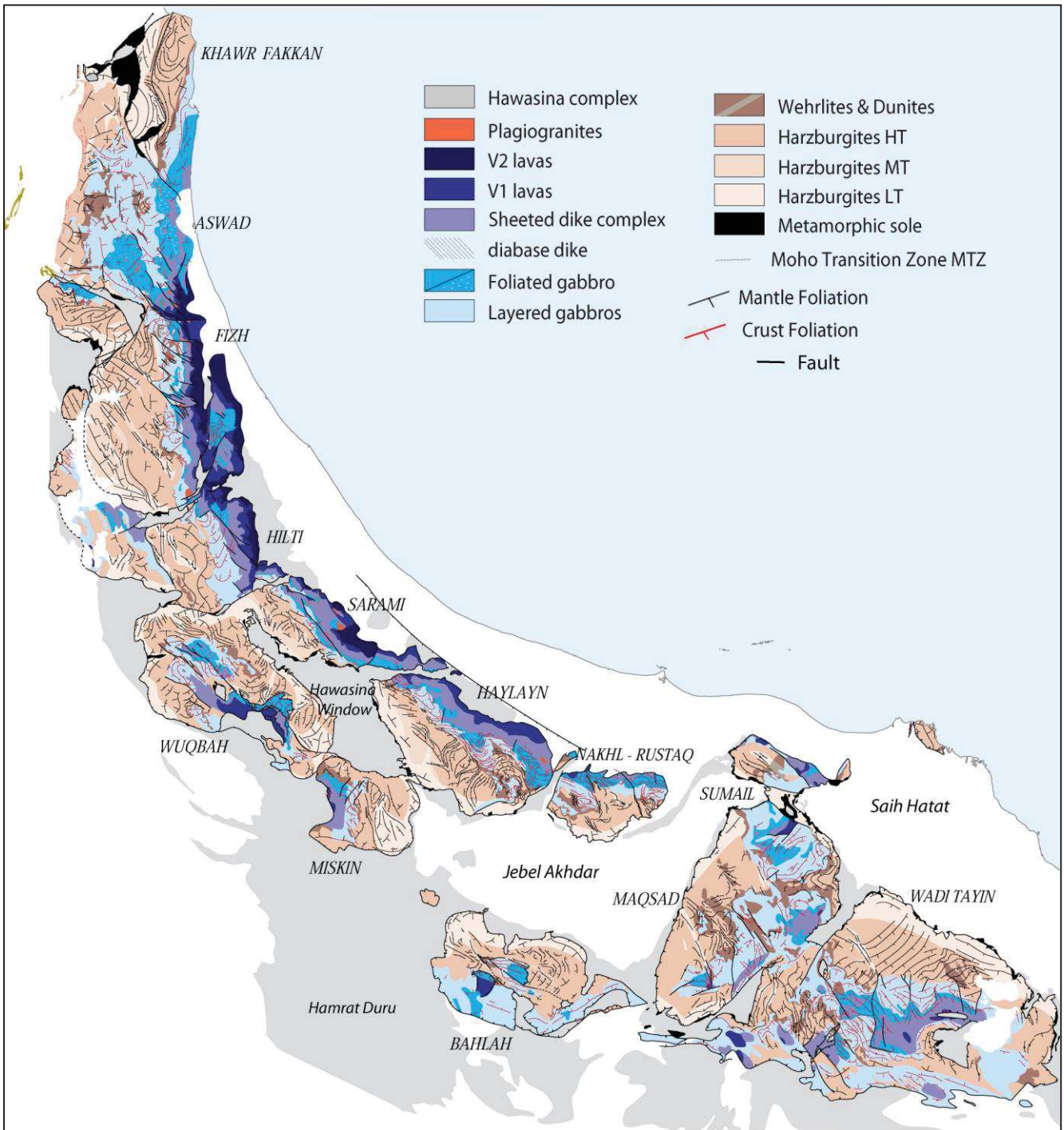
### ***Généralités sur l'ophiolite d'Oman***

L'ophiolite d'Oman est composée de douze massifs, comprenant du NO au SE : Khawr Fakkan, Aswad, Fith, Hilti, Sarami, Wuqbah, Haylayn, Miskin, Nalkl-Rustaq, Bahla, Sumail et Wadi Tayin (objet de notre étude ; Figure II.2 et 3). Ces massifs ophiolitiques sont séparés par les dépôts sédimentaires des nappes Hawasina et de la couverture autochtone, Hajar Super Group. L'ophiolite représente une tranche d'environ 20 km d'épaisseur de lithosphère océanique (croûte océanique et du manteau supérieur) formée fin Crétacé au niveau de la dorsale océanique Néo-Téthys (formation de l'ophiolite d'Oman détaillée dans le chapitre suivant II.1.2).

La nappe ophiolitique repose sur une semelle métamorphique qui la sépare de la nappe d'Hawasina (Figure II.3). La semelle métamorphique est caractérisée par un fort gradient thermique inverse, comprenant des amphibolites à grenats déformés en contact avec la nappe ophiolitique, suivies de roches amphibolites et des schistes verts de bas gradient métamorphique en s'éloignant du contact avec la nappe. Le protolithe correspond à des basaltes marins, de cherts riches en Mn et des argilites. La semelle métamorphique est recoupée par des filons à affinité tholéiitique mis en place durant la formation de la lithosphère océanique, indiquant que le métamorphisme a lieu avant et/ou pendant le chevauchement océanique (Boudier et Coleman, 1981). Le fort gradient thermique engendrant ce métamorphisme est produit durant la mise en place de l'ophiolite. Les conditions maximales du métamorphisme amphibolitique sont de l'ordre de 840-870°C et 11-14 kbar (Gnos, 1998 ; Searle and Cox, 2002). La semelle métamorphique a été datée par U-Pb sur zircon indiquant un âge de 96.1 à 94.8 Ma (Rioux et al., 2016).

La nappe ophiolitique est constituée de deux unités principales de bas en haut : la section mantellique (objet de notre étude ; détaillée dans le chapitre II.1.3) et la section crustal, séparées par la zone de transition MTZ (« Mantle Transition Zone »). L'ophiolite a donc une composition et une structure basée sur le modèle de « Penrose » (Figure II.3 et 4).





**Figure II.3:** Carte géologique comprenant les formations majeures de l'ophiolite d'Oman incluant la semelle métamorphique, le manteau, la MTZ (« Mantle Transition Zone »), les gabbros, le complexe filonien et les laves V1, V2 et V3 dans les douze massifs ophiolitiques, ainsi que la nappe d'Hawasina (d'après Nicolas et al., 2000). L'orientation principale de la foliation dans la section mantellique et crustale est également indiqué.

La section mantellique est l'unité la plus importante de l'ophiolite, représentant 52.8% de la surface de l'ophiolite avec une épaisseur variable de 5 à 12 km (Boudier et Coleman, 1981 ; Nicolas et al., 2000). Elle est essentiellement composée d'harzburgites et des intrusions mineures de dunités, de gabbros, de pyroxénites, de diabases et de chromites (Boudier et Coleman, 1981 ; Boudier et Nicolas, 1985 ; Figure II.3 et 4 ; détaillée dans le sous-chapitre II.1.3). La zone de transition, la MTZ (« Mantle Transition Zone », le « Moho ») marque la transition entre les roches ultramafiques composant le manteau et les roches mafiques et volcaniques composant la croûte.

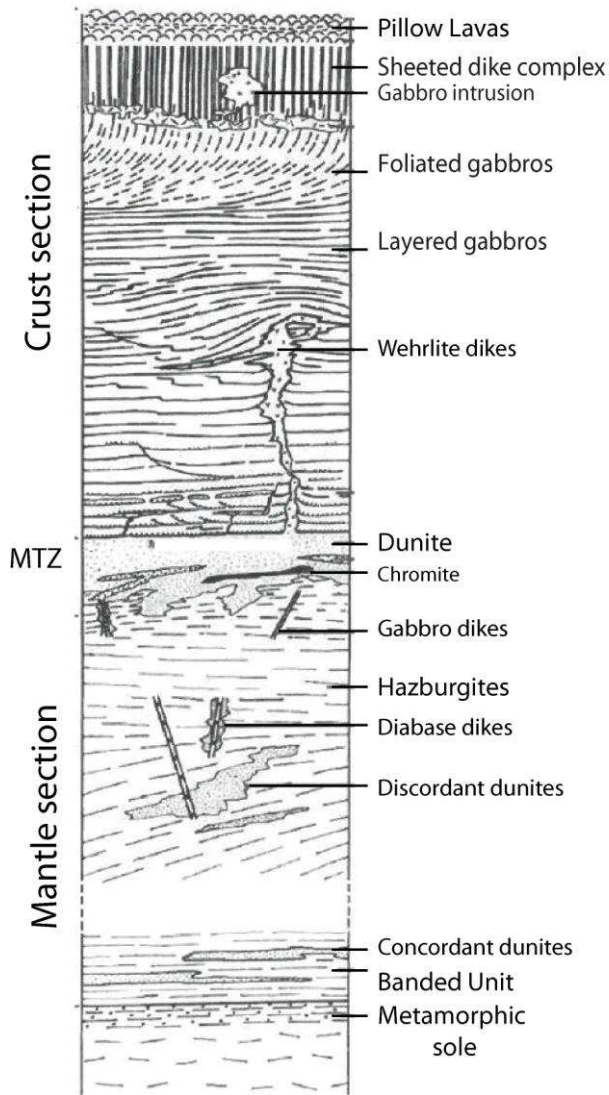
La section crustale est composée de gabbros, d'un complexe filonien et des roches volcaniques, recoupés par de nombreuses intrusions de plagiogranite (Figure II.3 et 4). Les gabbros, représentant 31.1 % de la surface de l'ophiolite, ont une épaisseur qui varie entre 3 et 5 km. Ces gabbros ont différentes structures (stratifiés ou lités, foliés ou laminés) liées à la géométrie de la ou des chambre(s) magmatique(s). Ils sont subdivisés en deux unités :

(a) Les gabbros lités représentent l'unité principale de la section crustale. Ils sont composés principalement de gabbros à olivine (Lippard et al., 1986). Ils sont caractérisés par un litage magmatique particulièrement marqué, associé à une foliation et une linéation magmatique formées lors de l'écoulement magmatique. Le litage est caractérisé par une alternance et une variation d'abondance de certains minéraux (olivine, pyroxène, plagioclase) et parfois de la taille des grains. A la base de la section crustale, le litage est parallèle à la MTZ (Nicolas, 1989). Les gabbros lités sont probablement formés lors de plusieurs cycles successifs de remplissage et de cristallisation fractionnée dans la ou les chambres magmatiques (e.g., Pallister et Hopson, 1981).

(b) Les gabbros foliés sont caractérisés par une intense foliation magmatique. Ils séparent les gabbros lités des gabbros isotropes. Ils sont recoupés par de nombreuses intrusions de plagiogranite.

Le complexe filonien représentant 7.6 % de la surface de l'ophiolite, est constitué principalement de dykes sub-verticaux sous forme de diabase, ayant une composition tholéiitique (Lippard et al., 1986). Ils ont une épaisseur comprise entre 1 et 2 km. Le complexe filonien correspond aux conduits d'alimentation des produits magmatiques.

Les roches volcaniques, représentant 5.5 % de la surface de l'ophiolite, sont situées au sommet de la section ophiolitique. Elles sont composées principalement de laves en coussins ainsi que de coulées massives, de dykes, de sills et de brèches de coulées, recoupés par endroit par des sédiments pélagiques de type cherts radiolaires.



**Figure II.4:** Log des formations majeures de l'ophiolite d'Oman comprenant la semelle métamorphique, le manteau, la MTZ (« Mantle Transition Zone »), les gabbros, et les roches volcaniques (complexe filonien et laves en coussins « pillow lavas ») ; d'après Nicolas, 1989.

Les unités volcaniques ont été intensivement étudiées pétrographiquement et géochimiquement permettant de définir initialement 5 unités (Alabaster, 1982, Lippard, 1986) qui ont été ensuite regroupées en trois unités (Ernewein, 1988 ; Figure 3) :

(a) l'unité Geotimes (nomenclature de Alabaster, 1982, Lippard, 1986) ou V1 (nomenclature de Ernewein et al., 1988) est directement en contact avec le complexe filonien. Cette unité affleurant dans toute l'ophiolite est composée principalement de laves en coussins ainsi que de rares coulées de lave, qui ont une affinité tholéiitique et dont la composition est très proche de celle des basaltes médio-océaniques (MORB ; Godard et al., 2003 et 2006). Cependant leurs compositions tendent vers des teneurs plus faibles en  $TiO_2$  et plus fortes en  $SiO_2$  que les compositions typiques des MORB et requièrent la présence d'eau en grande concentration (« Moist MORB » ; MacLeod et al., 2013)

(b) l'unité de Lasail, d'Alley et de « clinopyroxène-phyric » (nomenclature de Alabaster, 1982, Lippard, 1986) ou V2 (nomenclature de Ernewein et al., 1988) repose globalement en discordance sur l'unité V1 et affleure essentiellement dans les massifs du nord

(e.g., massif de Fizh). Cette unité est composée principalement de laves en coussins et de coulées de lave massives ainsi que de rares brèches et intrusions. Ces basaltes ont une affinité calco-alcaline à andésitique, ce qui engendre une diversité de roches volcaniques (basalte, andésite, dacite, rhyolite). Ces laves sont appauvries en terres rares (« Rare Earth Elements », REE) et en éléments à fort champ électrostatique (« High Field Strength Elements », HFSE) en particulier en titane, par rapport aux laves V1 et au MORB (Godard et al., 2003, 2006). La composition de ces laves est plus proche d'un volcanisme d'arc engendré par une zone de subduction (Pearce, 1981) ou une fusion d'un manteau appauvri (Ernewein et al., 1988 ; Godard et al., 2003). Des laves boninitiques ont aussi été observées dans l'unité Alley (Ishikawa et al., 2002).

(c) l'unité de Sahali ou V3, affleurant uniquement dans le massif de Hilti, est séparée des unités V1 et V2 par une couche sédimentaire pélagique de plusieurs mètres d'épaisseur (~15 m). Cette unité postdate la formation de l'ophiolite (Ernewein, 1988). Elle est composée principalement de coulées de lave massives ainsi que quelques laves en coussin. Ces laves ont une affinité alcaline à transitionnelle, caractérisée par un enrichissement en REE par rapport aux laves V1 et aux MORB.

Les datations des roches magmatiques (gabbros, tonalites, trondhjémite), des roches sédimentaires associées et l'étude pétrographique et géochimique de ces laves permettent de mettre en évidence une chronologie des événements lors de la formation de la dorsale médio-océanique à l'emplacement de l'ophiolite (Hacker et al., 1996 ; Lippard, 1986 ; Tilton et al., 1981 ; Rioux et al., 2012, 2013 et 2016). Le volcanisme V1 est daté entre 96,5 et 95,5 Ma. Ces âges sont typiquement interprétés comme l'âge de mise en place, de formation de la croûte océanique au niveau de la dorsale médio-océanique. Le volcanisme V2 est interprété comme marquant le début de la fermeture de l'océan Néo-Téthys, daté entre 95,4 et 95,2 Ma (Rioux et al., 2012, 2013). Le volcanisme V3 plus jeune est interprété comme un volcanisme intraplaque produit durant l'obduction.

### **II.1.1.c Les unités post-orogéniques**

Les formations post-orogéniques comprennent la couverture sédimentaire cénozoïque, recouvrant de manière discordante toutes les unités citées ci-dessus. Ces formations sont constituées d'une plate-forme calcaire, le groupe Hadramout, d'âge Eocène, et des sédiments détritiques, la Formation de Ruwaydah, d'âge Eocène-Oligocène supérieur, marquant une phase majeure de soulèvement et d'érosion de cette région. Ces formations constituent en grande partie les monts du Dhofar et recouvrent par endroit la nappe ophiolitique (Platel et Roger, 1989 ; Figure I.1).



## II.1.2 Contexte de formation de l'Ophiolite d'Oman

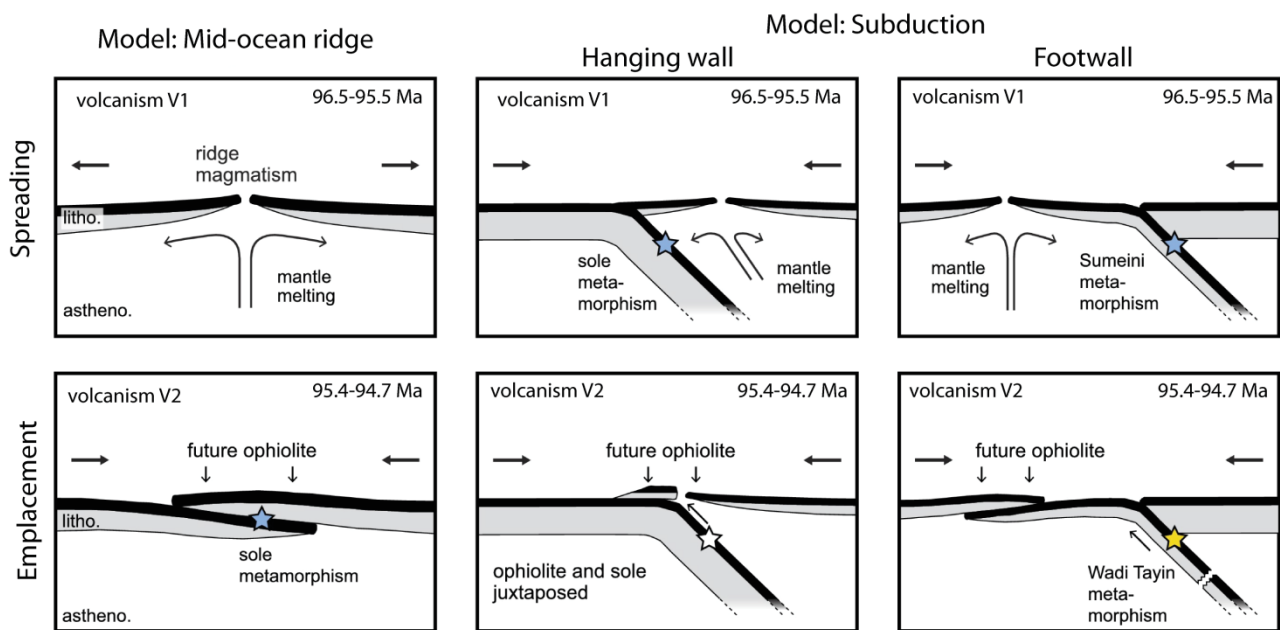
### II.1.2.a Modèles de formation de l'ophiolite d'Oman

L'ophiolite d'Oman est localisée dans la zone de convergence de la plaque Arabe et la plaque Eurasienne, liée à la fermeture de l'océan Néo-Téthys. L'ophiolite a subi une histoire complexe et polyphasée, qui a été reconstituée grâce aux nombreuses études pétrographiques, géochimiques, structurales, chronologiques et géodynamiques.

Une phase d'extension liée à l'orogénèse Pan-Africaine, débutée au Permien, engendre un rifting continental et la formation de bassins intercontinentaux (bassin d'Hamrat Duru et d'Hawasina) qui évoluent jusqu'à l'océanisation avec l'ouverture de l'océan Néo-Téthys. Au Crétacé inférieur, le régime des contraintes change et devient compressif sous l'impulsion de l'orogène Alpine (ouverture de l'Atlantique et rotation de la plaque Africaine). La convergence de la plaque Eurasienne et Arabe entraîne progressivement la fermeture de l'océan Néo-Téthys (Coleman, 1981). Cependant les modèles de formation de l'ophiolite d'Oman sont encore débattus. Deux modèles majeurs concernant la formation et de l'emplacement de l'ophiolite sont discutés ci-dessous (Figure II.5) :

- Le premier modèle est proposé par Boudier et Coleman, 1981 ; Boudier et Nicolas, 2007 ; Boudier et al., 1988 ; Gregory et al., 1998 ; Hacker et al., 1996. Ce modèle est basé sur la formation d'une dorsale médio-océanique suivie d'un détachement intra-océanique d'une portion de lithosphère océanique à proximité ou sur l'axe de la ride médio-océanique (Figure II.5). La formation d'une dorsale médio-océanique engendre le volcanisme V1 de type MORB (voir II.1.1.b) daté entre 96,5 et 95,5 Ma (Rioux et al., 2016) et la formation des gabbros datés à 95,5-96,5 Ma (Rioux et al., 2012). La formation de cette lithosphère océanique est rapidement suivie par un grand détachement intra-océanique, caractérisé par une déformation intense (mylonitique à forte température ~900°C) à la base de la section mantellique et un métamorphisme intense de la semelle métamorphique. Le métamorphisme a eu lieu lorsque la lithosphère océanique chaude a chevauché des sédiments basaltiques et siliciques de la croûte océanique supérieure le long du décrochement. Ce métamorphisme est caractérisé par des conditions de l'ordre de 840-870°C et 11-14 kbar (Gnos, 1998 ; Searle and Cox, 2002) et un âge de 94,7-95,5 Ma, très proche de l'âge des gabbros et du volcanisme V1, indiquant un détachement proche de l'axe de la ride océanique (Rioux et al., 2012, 2013, 2016). De plus, la forte température enregistrée à l'interface semelle métamorphique et roches mantelliques nécessite un plan de découplage proche de la limite asthénosphère-lithosphère à 1200°C (Boudier et al., 1988 , Nicolas et al., 2000). L'unité chevauchée rentre quant à elle en subduction avec un pendage faible, engendrant le volcanisme V2 daté entre 95,4 et 95,2 Ma, marquant la fermeture de l'océan Néo-Téthys.

- Le deuxième modèle est proposé par Pearce et al., 1981 ; Searle and Cox, 2002 ; Warren et al., 2005. Ce modèle est basé sur la formation et l'emplacement de l'ophiolite dans un contexte de supra-subduction (Figure II.5). Il est proposé dans ce modèle la création d'une zone de subduction intra-océanique à proximité de l'axe de la ride médio-océanique. La ride océanique se situe en position d'avant-arc par rapport à la zone de subduction suivant le modèle « Hanging wall » (la ride et les mouvements asthénosphériques associés initient la subduction) ou d'arrière-arc suivant le modèle « Footwall » (la subduction entraîne l'ouverture d'une ou plusieurs dorsales ; Figure II.5). La formation de cette zone de subduction proche de la ride expliquerait le caractère MOIST du volcanisme V1 daté entre 96,5 et 95,5 Ma (Rioux et al., 2016). Le détachement s'initie au niveau de la zone de subduction via détachement intra-océanique ou rupture au-dessus de la paque subduite. Ce détachement forme la semelle métamorphique datée entre 94,7-95,5 Ma. Cette zone de subduction évolue et produit le volcanisme V2 entre 95,4 et 95,2 Ma et expliquerait la présence des laves boninitiques (typiques d'un volcanisme de subduction) dans l'unité V2.



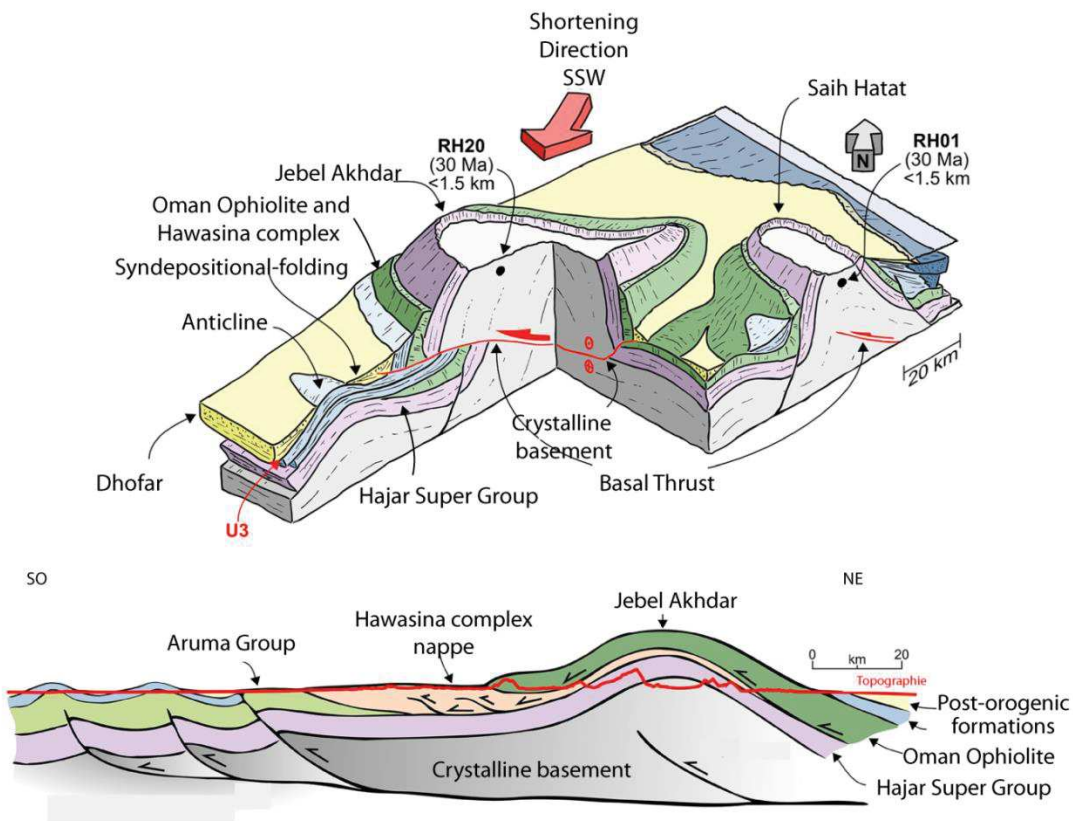
**Figure II.5:** Modèles de formation de l'ophiolite d'Oman : (1) modèle d'expansion d'une dorsale médio-océanique suivi d'un chevauchement intra-océanique (Boudier et al., 1988 ; Boudier et Coleman, 1881 ; Hacker et al., 1996) (2) modèle de supra-subduction d'avant-arc (« Footwall ») ou d'arrière-arc (« Hanging wall ») (Pearce et al., 1981 ; Searle et al., 2002) ; d'après Rioux et al., 2016.

### II.1.2.b Mise en place de l'ophiolite et évolution actuelle

Du Turonien au Campanien la progression du détachement continue, charriant les séries sédimentaires d'Hawasina et la future ophiolite d'Oman (Rabu et al., 1993). Entre 85-82 Ma (âge des premiers dépôts post-emplacement) les séries sédimentaires d'Hawasina



atteignent et s'empilent sur la marge continentale passive d'Oman. Les dépôts sédimentaires les plus internes sont ensuite renversés par la nappe ophiolitique qui atteint la marge d'Oman. La mise en place de l'ophiolite d'Oman et l'obduction se finissent au Maastrichtien par un rééquilibrage isostatique (Glennie et al., 1974). Un métamorphisme de haute pression et basse-température daté du Campanien est aussi observé, pouvant indiquer l'initiation d'une zone de subduction continentale proposée par différents modèles (e.g., Gregory et al., 1998).



**Figure II.6:** (A) Schéma 3D représentant le soulèvement Oligocène-Miocène (40-20 Ma) (B) Coupe transversale schématique SO-NE, échelle verticale exagérée (d'après Hansman et al., 2017).

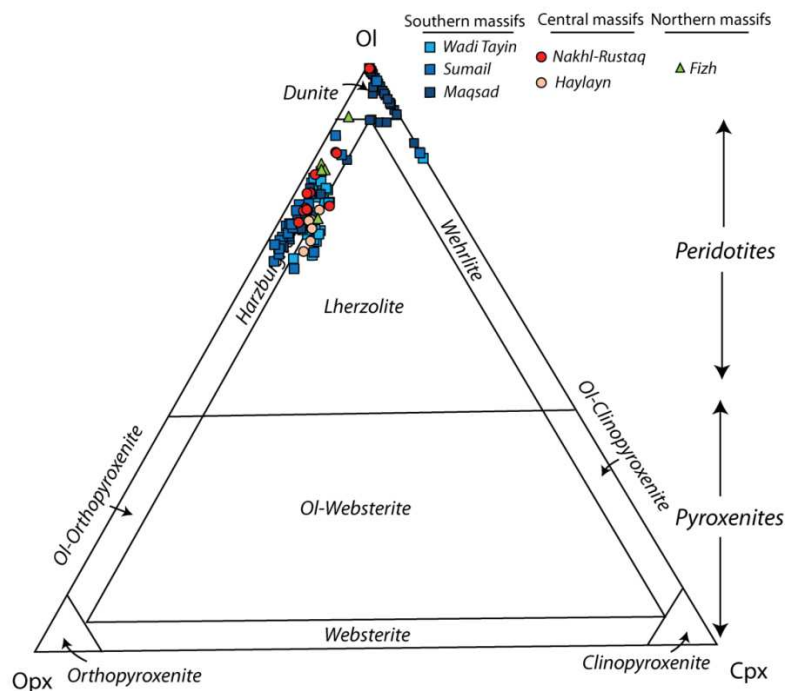
Du Maastrichtien à l'Oligocène, des événements successifs de transgression et de régression ont lieu. Durant l'Oligocène et le début du Miocène (20Ma), le rifting de la mer Rouge et du golfe d'Aden contemporain de la migration de la plaque Arabe vers le nord-est et la collision des plaques Arabe et Eurasienne dans la région du Zagros entraînent une convergence et un soulèvement des montagnes d'Oman. Ce fort soulèvement des reliefs, exacerbe l'érosion et accumule des terrasses épaisses. Dans le massif ophiolitique de Sarami, un soulèvement de 10 km sur une distance de 160 km a eu lieu. Les structures en dôme dans les monts Hajar, Jebel Akhdar et Saih Hatat sont le résultat de l'emplacement post-nappe et du soulèvement tardif (Figure II.6). La surrection de Jabal Akhdar après le chevauchement de la

nappe ophiolitique sur le nord d'Oman entraîne la division de la nappe ophiolitique en douze massifs.

## II.1.3 La section mantellique de l'ophiolite d'Oman et son altération

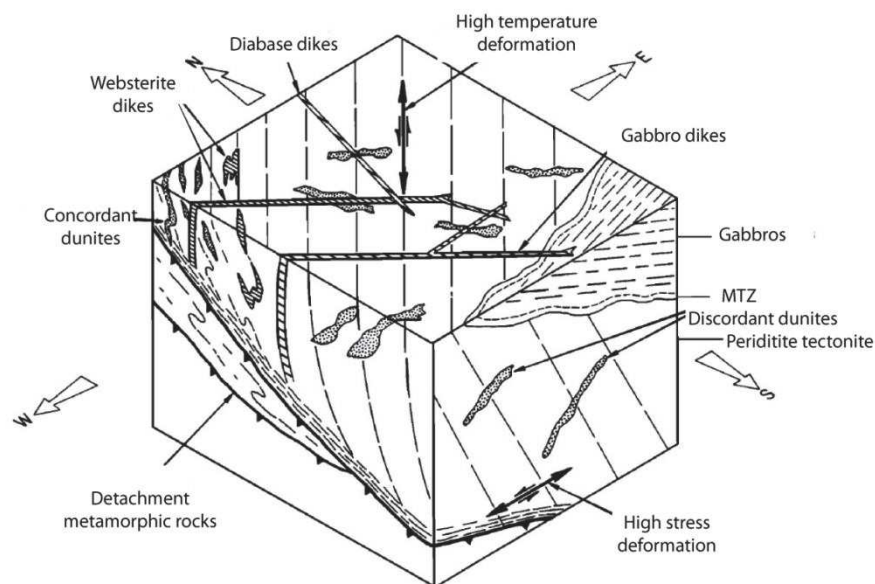
### II.1.3.a La section mantellique de l'ophiolite d'Oman

La section mantellique de l'ophiolite d'Oman comprend principalement des harzburgites (> 90%) et quelques dunites (~10%) et wehrlites (Boudier and Coleman, 1981; Godard et al., 2000 ; Hanghoj et al., 2010 ; Rospabé et al., 2018 ; Figure II. 7). Les harzburgites contiennent de l'olivine (> 80%) et de l'orthopyroxène (10-15%) et de rares clinopyroxènes (< 5%), spinelles riches en chrome (< 1%) et des oxydes (Godard et al., 2000 ; Hanghoj et al., 2010). Les dunites sont composées de > 90% d'olivines, 5 à 10% de spinelles chromifères et < 1% de pyroxènes. Les wehrlites sont composées de > 90% de pyroxènes (orthopyroxènes en majorité et clinopyroxènes). Le caractère réfractaire des péridotites d'Oman (très peu de clinopyroxène) indique que la section mantellique représente un manteau résiduel issu d'un fort degré de fusion partielle (e.g., Godard et al., 2000).



**Figure II.7:** Diagramme ternaire Olivine-Orthopyroxène-Clinopyroxène (Ol-Opx-Cpx) comprenant les compositions des péridotites de différents massifs de l'ophiolite d'Oman (compositions modales provenant de Gerbert-Gaillard, 1998 et 2002; Godard et al., 2000 et communications personnelles ; Rospabé et al., 2018).

Les roches mantelliques sont caractérisées par une foliation (plan d'aplatissement des minéraux) et une linéation (direction d'allongement des minéraux dans le plan de foliation) quasi omniprésente, reflétant le fluage mantellique (Figure II.3 et 8). Deux types de déformation sont définies en fonction de la température durant l'écoulement mantellique : la déformation lithosphérique de basse à moyenne température (BT, 900-1000°C ; MT, 1000-1100°C) et la déformation asthénosphérique de haute température allant du solidus à l'hyper-solidus (HT, ~ 1250°C). Les déformations de BT et ponctuellement de MT sont localisées le long de zones de cisaillement et de failles de détachement alors que la déformation HT affecte la majorité de la section mantellique et reflète l'écoulement plastique du manteau asthénosphérique à proximité de l'axe de la ride médio-océanique (Nicolas et al., 2000). Le fluage mantellique est enregistré dans l'olivine qui acquiert une anisotropie intrinsèque (voir chapitre I.1.1). Ce fluage se fait selon différents plans de glissement de l'olivine en fonction de la température. La direction préférentielle de glissement de l'olivine est suivant l'axe  $a$  [100] ; la direction de vitesse de glissement moyenne est suivant l'axe  $c$  [001] et la direction la plus lente est suivant l'axe  $b$  [010].



**Figure II.8:** Block diagramme illustrant la déformation et les relations structurales dans le manteau de l'ophiolite d'Oman, comprenant les relations avec les filons (e.g., diabase, websterite, gabbros, dunites) et les unités géologiques en contact (gabbros et socle métamorphique) ; d'après Boudier et Coleman, 1981.

Les harzburgites qui composent en majorité la section mantellique sont recoupées par des rubanements de dunites, pyroxénites et wherlites dans toute la section (Figure II.8). Ce rubanement est globalement parallèle à la foliation des harzburgites. Il est particulièrement intense à la base de la section mantellique en contact avec la semelle métamorphique ; ce qui forme des harzburgites à clinopyroxènes et une alternance de bandes de dunite, de pyroxénite et harzburgite (« banded unit » ; Lippard et al., 1986 ; Nicolas et al., 2000 ; Figure II.4). En

contact avec la semelle métamorphique, les harzburgites ont une déformation mylonitique interprétée comme une évidence du chevauchement intra-océanique (Boudier et Coleman, 1981). Les harzburgites sont recoupées par de nombreux filons de différentes lithologies (e.g., dunite, gabbro, troctolite, pyroxénite, plagiogranite, websterite ; Figure II.8). Ces filons sont particulièrement intenses en se reprochant de la MTZ (« Mantle Transition Zone »).

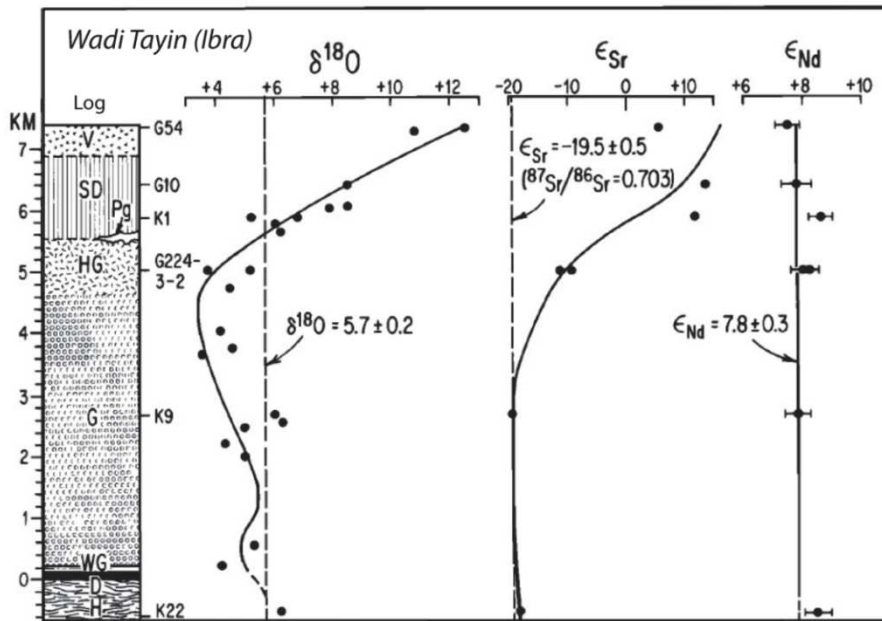
Les dunites sont observées sous forme de rubanement dans les harzburgites ou de bandes de dunite massives et isolées (Boudier et Coleman, 1981 ; Rospabé et al., 2018) d'une dizaine de mètres à plusieurs kilomètres (Figure II.3). Ces bandes de dunite sont soit concordantes avec les harzburgites encaissantes au niveau de la zone de transition manteau-croûte (MTZ) soit discordantes avec les harzburgites encaissantes au sein de la section mantellique (Boudier et Coleman, 1981). La dunite de Batin (étudiée dans le chapitre V) est une bande kilométrique massive et isolée discordante à concordante au sein de la section mantellique. Les dunites sont classiquement interprétées comme les produits formés lors de la cristallisation fractionnée d'un liquide magmatique de type MORB produit lors de la fusion partielle des harzburgites au niveau de la ride médio-océanique.

La zone de transition MTZ marque le passage entre les roches mafiques et volcaniques composant la croûte et les roches ultramafiques composant le manteau (Boudier et Nicolas, 1995 ; Rospabé et al., 2018). L'épaisseur de la MTZ varie d'une dizaine de mètres à plusieurs centaines de mètres. La MTZ est composée majoritairement de dunites recoupées par des filons de gabbro, de troctolite et pyroxénite et présentent localement des imprégnations magmatiques de plagioclase et/ou clinopyroxène. L'abondance des intrusions de gabbros augmente vers le contact de l'unité gabbroïque. Dans le massif Wadi Tayin (objet de notre étude), la MTZ est bien exprimée à l'Ouest mais moins à l'Est où les dunites sont quasi absentes de la MTZ.

### **II.1.3.b Altération du manteau de l'ophiolite d'Oman : serpentinitisation et carbonatation**

#### ***Altération hydrothermale : serpentinitisation et carbonatation***

Le manteau « frais » peu altéré a été préférentiellement étudié dans les années 70-80 lors des premières campagnes d'exploration de l'ophiolite d'Oman (Boudier et Coleman, 1981 ; Coleman, 1981 ; Glennie et al., 1974 ; Lippard et al., 1986). L'altération hydrothermale dans l'ophiolite d'Oman a été mise en évidence par McCulloch et al., en 1981 et Gregory et Taylor, en 1981 par des variations importantes en isotope de l'oxygène  $\delta^{18}\text{O}$  et en strontium  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  à travers la section crustale et mantellique de l'ophiolite (Figure II.9). La déviation en  $\delta^{18}\text{O}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  par rapport aux valeurs initiales magmatiques ( $\delta^{18}\text{O} = 5.7$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = -19.5$ ) est observée en particulier au sommet de la section crustale. Cette déviation caractérise l'interaction hydrothermale au niveau de la croûte océanique.



**Figure II.9:** Mesures en  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\epsilon_{\text{Sr}}$  ( $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})^{\text{T initial}}/(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})^{\text{T standard}} - 1) \cdot 10^4$ ) et  $\epsilon_{\text{Nd}}$  ( $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})^{\text{T initial}}/(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})^{\text{T standard}} - 1) \cdot 10^4$ ), réalisées dans la région d'Ibra dans le massif de Wadi Tayin à travers la section crustale et mantellique de l'ophiolite d'Oman. Les symboles sont : V= laves en coussins, SD = complexe filonien, HG= gabbros isotropes, G= gabbros lités, WG= filons de wehrlit ; D= dunite et H= harzburgite (McCulloch et al., en 1981)

Le manteau de l'ophiolite d'Oman a subi différents degrés d'altération au cours de l'histoire de l'ophiolite : du refroidissement off-axis lié à des circulations océaniques hydrothermales jusqu'à la mise en place de l'ophiolite avec des circulations actuelles d'eau superficielle et météorique. L'altération du manteau et en particulier son hydratation (serpentinisation) a été étudiée dans les années 2000 par Dewandel et al., 2003 et 2005 et par Boudier et al., 2009. Ces études ont permis de mettre en évidence différents degrés de serpentinisation dans la section mantellique : les péridotites sont en moyenne serpentinisées entre 30-70% allant jusqu'à 100% sur les bas-reliefs tels que les lits des rivières nommés wadis. Cette serpentinisation forme typiquement une structure maillée (« mesh texture ») composée de veines de lizardite, omniprésente dans les péridotites faiblement à complètement serpentinisées. L'orientation de ces veines de lizardite est contrôlée par la fabrique initiale ; i.e. l'anisotropie du manteau (Boudier et al., 2009 ; Dewandel et al., 2005). Les zones de bas-reliefs les plus serpentinisées sont également celles qui présentent une carbonatation intense ; indiquant l'étroite relation entre la serpentinisation et la carbonatation.

La carbonatation a commencé à être étudié dans les années 90 (Clark et Fontes, 1990, Clark et al., 1992) et de nouveau dans les années 2010 avec les travaux de Kelemen et Matter, 2008 et Kelemen et al., 2011, sous l'impulsion de l'intérêt grandissant du stockage de  $\text{CO}_2$  dans les roches mantelliques. Deux types de carbonatation ont été mis en évidence en Oman (Figure II.10) :



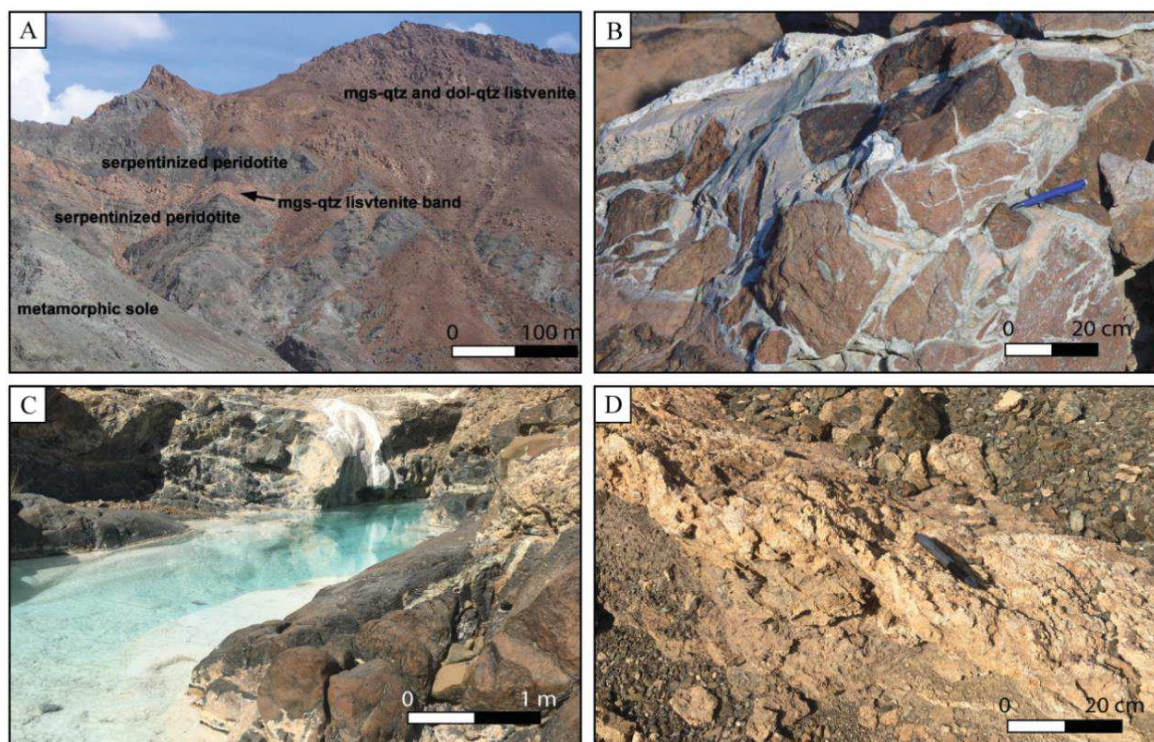
- (a) les listvenites sont composées de quartz et magnésite/dolomite, associées à des péridotites serpentinisées et localisées à la base de la section mantellique (Falk et Kelemen, 2015 ; Figure II.10). Elles se forment à relativement haute température (<150°C ; thermométrie en utilisant l'isotopie  $\Delta 47$  «clumped isotope» et l'isotopie classique de l'oxygène ; Falk et Kelemen, 2015 ; Streit et al., 2012). Les mesures en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des listvenites indiquent principalement des fluides interagissant avec des sédiments subductés et non avec les sédiments de la nappe d'Hawasina ou des massifs de Jebel Akhdar et Saih Hatat qui entourent actuellement l'ophiolite (Falk et Kelemen, 2015 ; Streit et al., 2012). Les listvenites sont donc associées au stade de la subduction/obduction.

- (b) les veines de carbonate et les travertins qui précipitent principalement à basse température associés à des sources alcalines de surface et des eaux météoriques (Clark et Fontes, 1990, Clark et al., 1992, Falk et al., 2016, Kelemen et al., 2011, Mervine et al., 2014, 2015 ; Figure II.10 C et D). Ces veines de carbonate et travertins sont présentes seulement dans quelques localités particulières à travers la section mantellique (e.g., Falaij, Duck, Batin, Wadi Kafifah, Wadi Fins) où des sources alcalines ont été mises en évidence. Les âges mesurée en  $^{14}\text{C}$  indiquent que les veines de carbonate et les travertins ont un âge < 50000 ans (Kelemen et al., 2011 ; Mervine et al., 2014, 2015). Ces âges sont relativement jeunes par rapport à l'histoire de l'ophiolite (voir II.1.2) ; ce qui indique que ces carbonates se sont formés principalement durant l'altération superficielle après la mise en place de l'ophiolite. Les mesures en isotopes stables  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  des veines de carbonate indiquent soit un fractionnement isotopique des carbonates les plus jeunes, âgés de < 10000 ans, soit un équilibre isotopique avec des eaux alcalines de surface ou de subsurface, enregistrant des températures de précipitation de surface < 60°C (températures les plus élevées en été). Le fractionnement isotopique est une conséquence soit de l'absorption du  $\text{CO}_2$  atmosphérique loin de l'équilibre chimique lors de la précipitation de ces carbonates, soit des variations paléoclimatiques (Clark et Fontes, 1990 ; Clark et al., 1992). Cependant l'étude de cette carbonatation de basse température s'est focalisée sur de larges veines de carbonate (centimétrique à métrique) et les dépôts massifs de travertin. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux veines de carbonates à plus petite échelle : millimétriques à centimétriques et à la carbonatation pénétrative dans la matrice serpentinisée, non étudiée jusque-là en Oman.

Les dépôts carbonatés sont composés essentiellement de magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ), de dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) et de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). L'une des grandes questions relatives à ces fluides est de connaître la source d'enrichissement en magnésium et en calcium, permettant la précipitation de ces carbonates (calcite, dolomite, magnésite). L'enrichissement en magnésium peut être lié à l'altération du manteau (réactions RI.8 à 10). Le calcium peut provenir de l'altération des clinopyroxènes dans le manteau mais ils sont présents en trop faible proportion (< 5%) pour permettre la précipitation de la totalité de la calcite et dolomite



en Oman. Le calcium peut provenir de toutes les roches sédimentaires qui entourent les massifs ophiolitiques, telles que les nappes de Hawasina ou les sédiments autochtones Hajar Super Group formant les massifs Jebel Akhdar et Saih Hatat. Ces massifs sont hauts topographiquement, ce qui permet l'écoulement de l'eau météorique de ces massifs vers les massifs ophiolitiques.



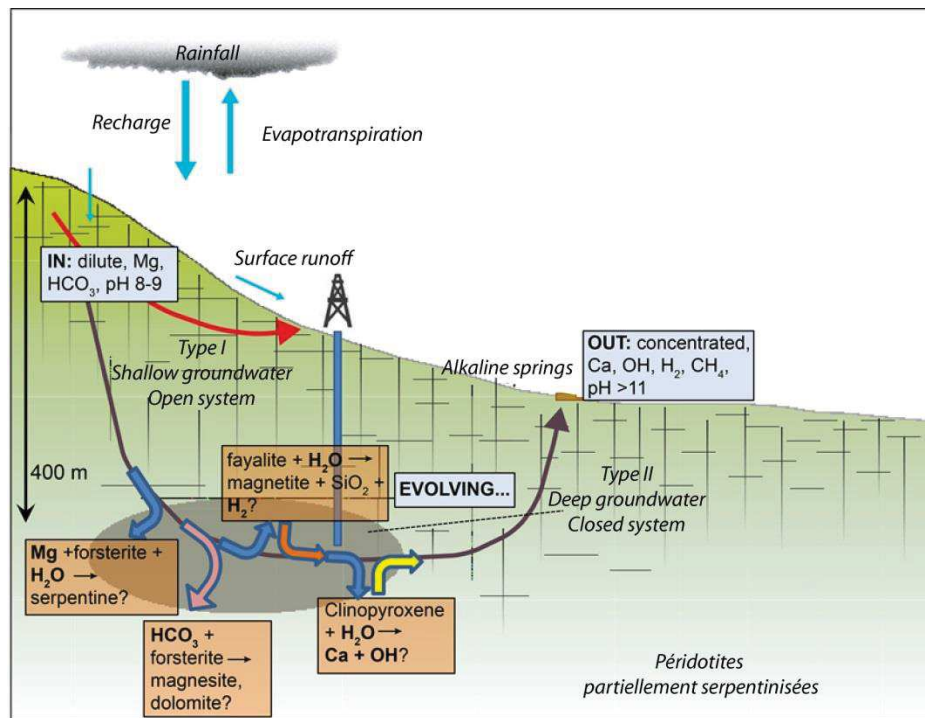
**Figure II.10:** (A) Affleurement de bandes de listvenite dans la péridotite serpentinisée à Wadi Mansah (Falk et Kelemen, 2015) ; (B) Fractures remplies de dolomite recoupant la dolomite et le quartz finement intra-cristallisés (Falk et Kelemen, 2015) (C) Source alcaline à pH élevé (11-12) de Wadi Kafifah ; (D) Exemple d'une large veine de carbonate aux-alentours de Batin.

### **Les sources alcalines**

Les études des fluides et des sources alcalines dans les ophiolites en particulier dans l'ophiolite d'Oman sont le fondement de la recherche actuelle sur l'altération active de basse température du manteau ophiolitique (Barnes et O'Neil, 1969 ; Chavagnac et al., 2013a, 2013b, Cipolli et al., 2004 ; Dewandel et al., 2003, 2005 ; Kelemen et al., 2011 ; Neal et Stanger, 1985 ; Matter et al., 2006 ; O'Neil et Barnes, 1971 ; Paukert et al., 2012, Weyhenmeyer et al., 2000). Ces études identifient trois sources de fluides pouvant être à l'origine de l'altération à basse température du manteau suivant trois étapes (Figure II.11):

- (i) l'eau météorique dans les aquifères peu profond à profond, qui s'enrichit en  $Mg-HCO_3$  après interaction avec le manteau, nommées eaux de type I.
- (ii) les eaux de type II souterraines riches en  $Ca-OH$  et pauvres en carbone dissout et à pH élevé permettant la précipitation de calcite et de dolomite.
- (iii) les eaux de type II alcalines remontant en surface, réagissent rapidement avec le  $CO_2$  atmosphérique pour précipiter les travertins riches en calcite au niveau des sources alcalines.

Les sources alcalines et les aquifères dans les péridotites sont caractérisés par une variabilité du pH et de l'alcalinité mettant en évidence différents fluides et voies d'écoulement dans la section mantellique ainsi que des réactions chimiques permettant la précipitation de la serpentine et de carbonate en profondeur et à la surface (Dewandel et al., 2005 ; Pauckert et al., 2012 ; Figure II.8). Des études récentes sur les sources alcalines en Oman (Chavagnac et al., 2013a, 2013b ; Miller et al., 2016 ; Pauckert et al., 2012), sur les travertins associés et sur les veines carbonatées (Falk et al. , 2016 ; Mervine et al., 2014, 2015) ont montré que les réactions de serpentinisation et de carbonatation sont toujours actives aujourd'hui.

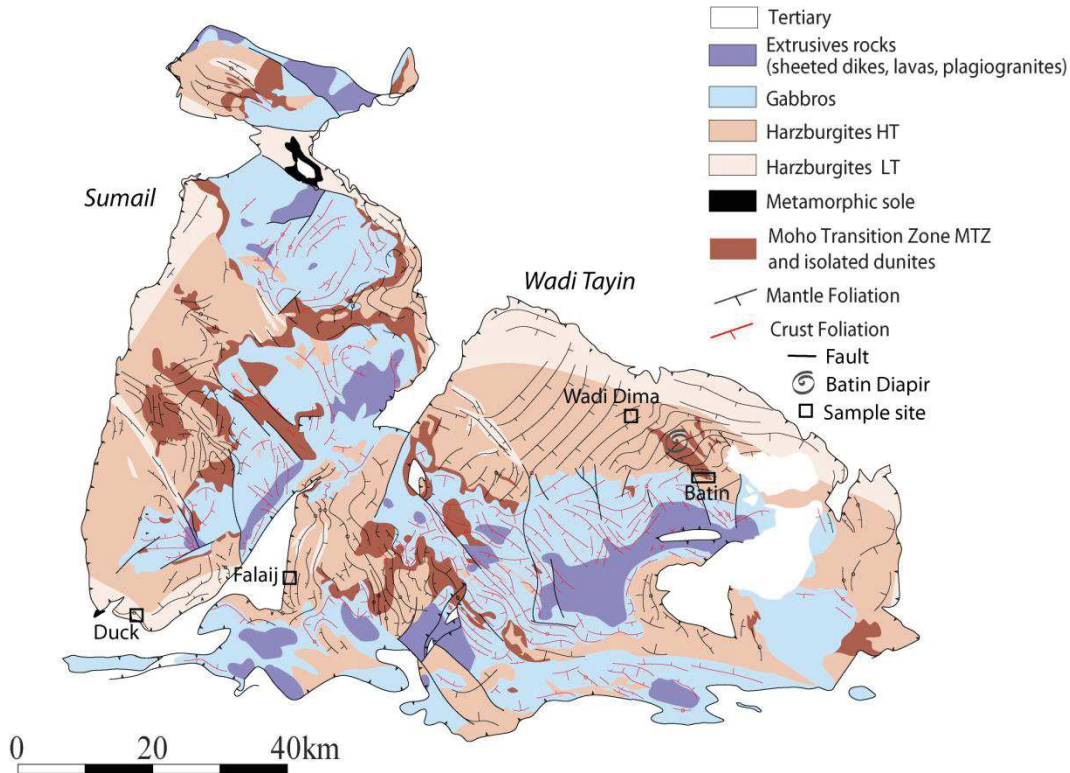


**Figure II.11:** Modèle conceptuel de la structure et du fonctionnement de l'aquifère de l'ophiolite d'Oman (modifié par J. Matter, d'après Dewandel et al., 2005). La flèche rouge indique le trajet de l'eau météorique dans les aquifères peu profonds (Type I). La flèche grise indique le trajet des eaux de Type II : en profondeur avec les réactions qui peuvent avoir lieu au contact des péridotites (flèches colorées) jusqu'à leur remontée en surface formant les sources alcalines et les travertins.

Ma thèse s'inscrit dans cette démarche de comprendre et d'étudier la serpentinisation et la carbonatation passée et active dans l'ophiolite d'Oman. De grandes incertitudes existent encore, relatives aux processus mécaniques, physiques et chimiques contrôlant la minéralisation du CO<sub>2</sub> et son couplage à la serpentinisation aux différentes étapes de l'altération du manteau de l'ophiolite d'Oman. Ces questionnements concernent en particulier : les sources des fluides, le développement des microfissures à l'origine des voies d'écoulement, la contribution des différentes étapes d'altération (circulation hydrothermale océanique VS fluides contaminés lors de l'obduction VS l'altération actuelle) et l'effet de la serpentinisation, de l'activité microbienne ainsi que de certains paramètres tels que la fugacité en oxygène, en hydrogène et l'état redox, sont encore mal compris.

## II.2 Zones d'étude

Les zones d'étude sont localisées dans la section mantellique du massif de Wadi Tayin le plus méridional de l'ophiolite d'Oman. L'épaisseur du manteau dans ce massif peut atteindre 12 km. Le manteau est caractérisé par une foliation globalement NE-SO avec un fort pendage et une linéation quasi-plate (Figure II.12).

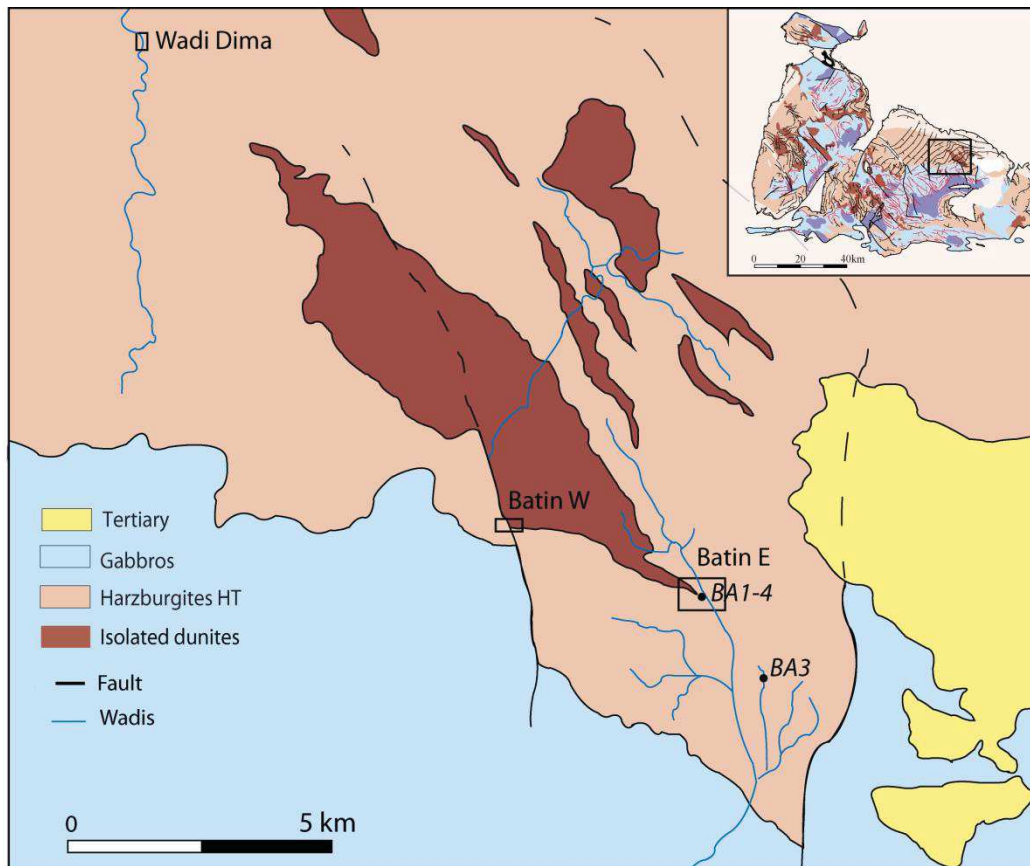


**Figure II.12:** Carte géologique et structurale des massifs ophiolitiques sud de Wadi Tayin et Sumail (d'après Nicolas et al., 2000). La localisation des sites d'échantillonnage (Wadi Dima, Batin, Falaij et Duck) est également indiquée.

Quatre sites : Wadi Dima, Falaij, Duck et Batin ont été étudiés et ont fait l'objet de deux campagnes d'échantillonnage (Février 2015 et Février 2017 ; Figure II.12 et 13). Ces campagnes ont été dédiées à l'échantillonnage et la caractérisation de zones intensément serpentinisées et comprenant une forte densité de veines de carbonate. Les échantillons prélevés sont essentiellement des carottes pluri-centimétriques orientées (de 4 cm de diamètre et entre 10 et 25 cm de long) et quelques blocs orientés afin de mesurer la foliation et la linéation mantellique (après décoloration, bain d'eau + acide chloridique). Au total, 39 échantillons (34 carottes pluri-cm et 5 blocs) à Wadi Dima, 43 échantillons (31 carottes et 12 blocs) à Batin, et 7 échantillons à Duck et 11 à Falaij ont été collectés (Table A1. Figure II.12). La première campagne d'échantillonnage s'est focalisée sur quatre sites : Wadi Dima (22°58'46.99"N et 58°35'38.23"E), Batin (22°53'43.65"N et 58°39'47.07"E), Falaij (22°50'16.40"N et 58°3'24.48"E) et Duck (22°48'52.98"N et 57°49'56.94"E). Après



l'observation pétrographique des échantillons, nous avons décidé de focaliser l'étude sur deux sites: Wadi Dima et Batin à proximité des sites de forage Oman DP (Kelemen et al., 2013). La deuxième campagne, à laquelle j'ai participé, consistait à (1) classifier les veines observées pétrographiquement lors de l'expédition précédente ; (2) réaliser des mesures structurales des orientations des veines ainsi qu'une cartographie du nouveau site de forage Oman DP à Batin ; (3) échantillonner des péridotites peu altérées à Wadi Dima et des péridotites avec différents degrés d'altération sur le site du forage Oman DP (Figure II.13).

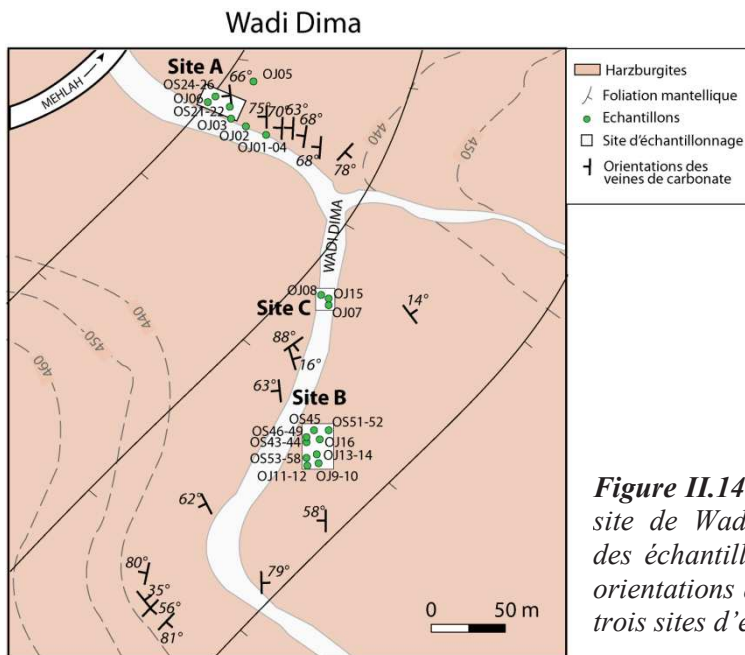


**Figure II.13:** Carte géologique à moyenne échelle autour des sites d'échantillonnage de Wadi Dima et de Batin (Ouest et Est), avec la localisation des sites de forages Oman DP (BA1, BA3, BA4). En insert, la localisation de la zone cartographiée est indiquée (carré noir) sur la carte géologique à grande échelle des massifs de Wadi Tayin et Sumail.

## II.2.1 Wadi Dima

Le site de Wadi Dima est situé à 10-15 km au nord-ouest du site BA du projet de forage OmanDP (Figure II.13). Il est situé au nord-ouest de la pointe septentrionale de la bande de dunite de Batin. L'échantillonnage et les mesures de terrain ont été réalisés sur une surface plane de 200 x 400 m<sup>2</sup>, subdivisée en 3 sites principaux (Figure II.14). Le site A (le plus au nord) a une surface plane avec un pendage faible de 20-30° (50 m x 10 m), le site B (le plus au

sud) a une surface plane sub-horizontale (100 m x 10 m) traversée par le wadi (formant des surfaces localement verticales) et le site C (au centre) correspond à un bloc au cœur du wadi avec des surfaces principalement verticales (5 m x 5 m).

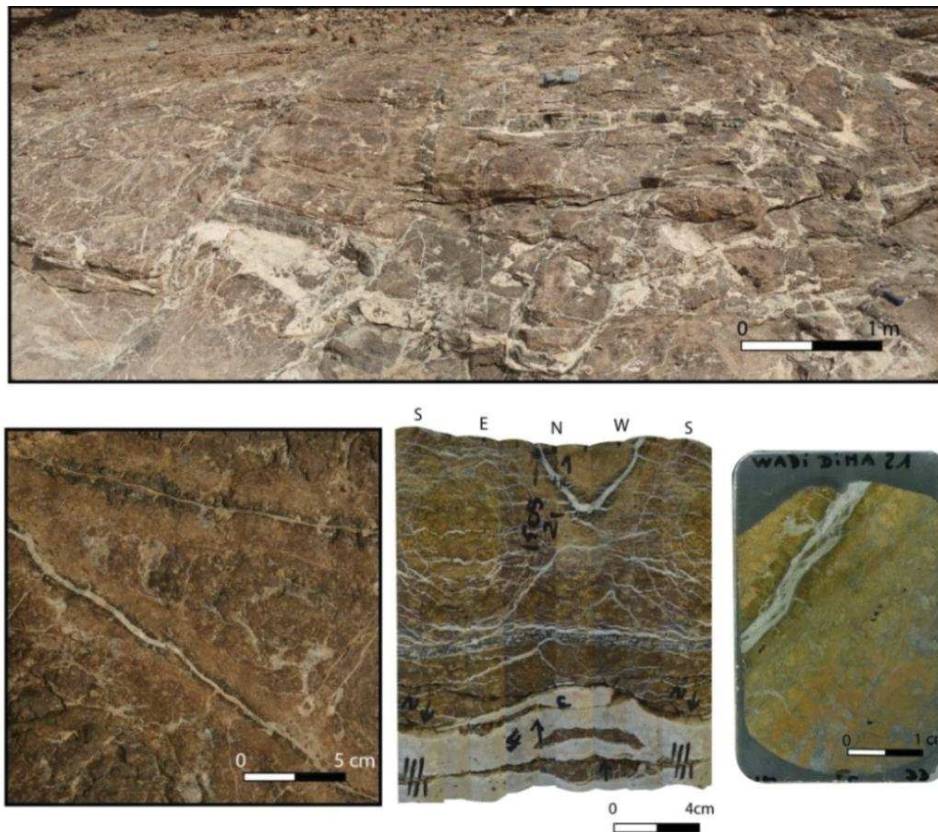


**Figure II.14:** Carte géologique et structurale du site de Wadi Dima comprenant la localisation des échantillons et les mesures structurales des orientations des veines de carbonates autour des trois sites d'étude (A, B, et C).

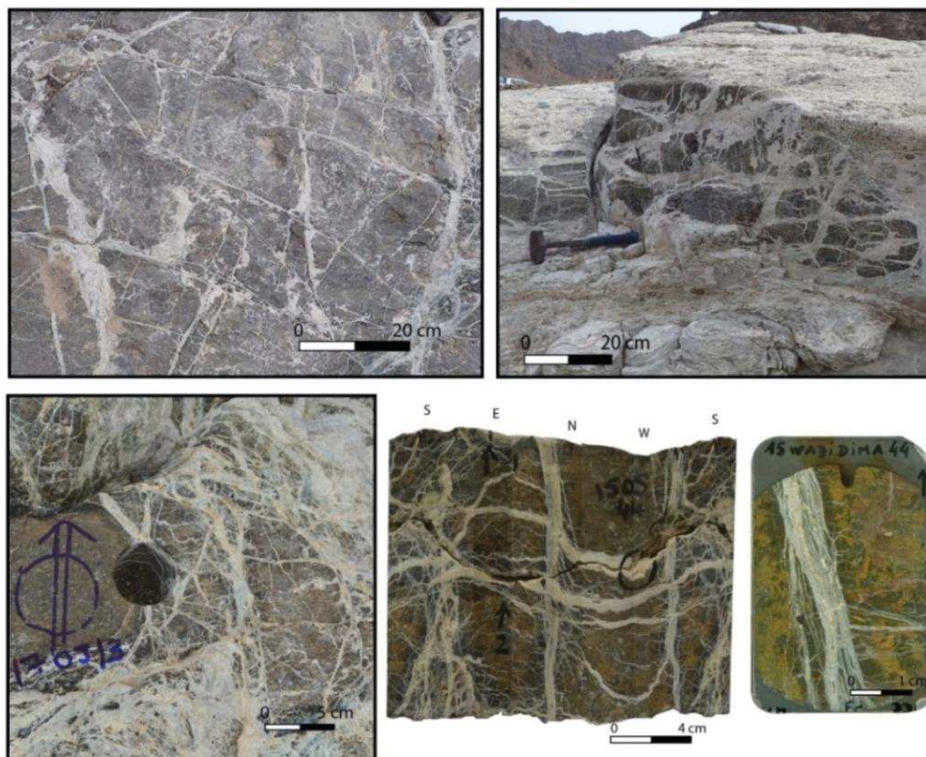
Ces sites sont composés d'harzburgites partiellement à totalement altérées avec un réseau intense de veines de carbonate (~30 %). Les veines de carbonates ont été classifiées en 3 groupes en fonction de leur morphologie et de leur relation structurale (e.g., relations de recoupement, présence d'une éponte sombre de serpentine ; nommées Type 1, 2 et 3 ; détaillées dans le Chapitre VII). Les 3 sites correspondent aux zones les plus altérées (Figures II.15, 16 et 17), entourées de massifs d'harzburgites modérément serpentinisées (< 50 %) et carbonatées (< 10 %) et localement recouverts par des conglomérats. Une cartographie et des mesures structurales ont été réalisées sur ces 3 sites et autour de ces sites (Figure II.14).

Les échantillons sont répertoriés dans l'Annexe Table A1 et localisés sur la carte (Figure II.14). La plupart des échantillons sélectionnés et analysés sont des harzburgites fortement à totalement serpentinisées et carbonatées (>90% ; Figures II.15, 16 et 17). Ils ne contiennent plus de reliques d'olivine qui sont totalement serpentinisées, formant une texture maillée; les pyroxènes y sont rares puisque ils sont en majorité transformés en bastite. Les carbonates sont présents sous différentes formes : en veines de différentes tailles et morphologies recoupant l'harzburgite serpentinisée (nommées veines de Type 2 et Type 3 ; chapitre VII), en veinules millimétriques et de façon diffuse au cœur de la texture maillée de serpentine (nommée Type 1 ; chapitre VII). Ils contiennent également des minéraux secondaires tels que des oxydes de fer (en majorité de la magnétite) et des spinelles. Certains échantillons sont modérément serpentinisés (< 80%) et non carbonatés. Ils contiennent de nombreuses reliques d'olivine et de pyroxène.

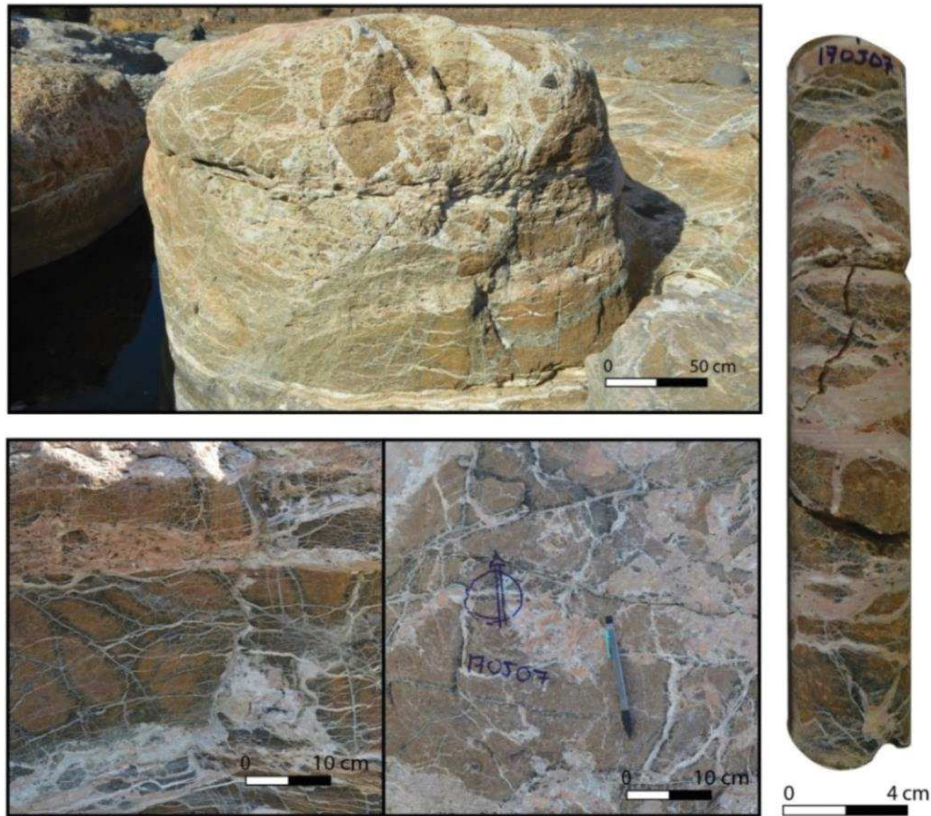




**Figure II.15:** Photographies d'affleurement à différentes échelles du site A de Wadi Dima, de la carotte pluri-centimétrique et de la lame mince de l'échantillon 15OS21,



**Figure II.16:** Photographies d'affleurement à différentes échelles du site B de Wadi Dima, de la carotte pluri-centimétrique et de la lame mince de l'échantillon 15OS44.



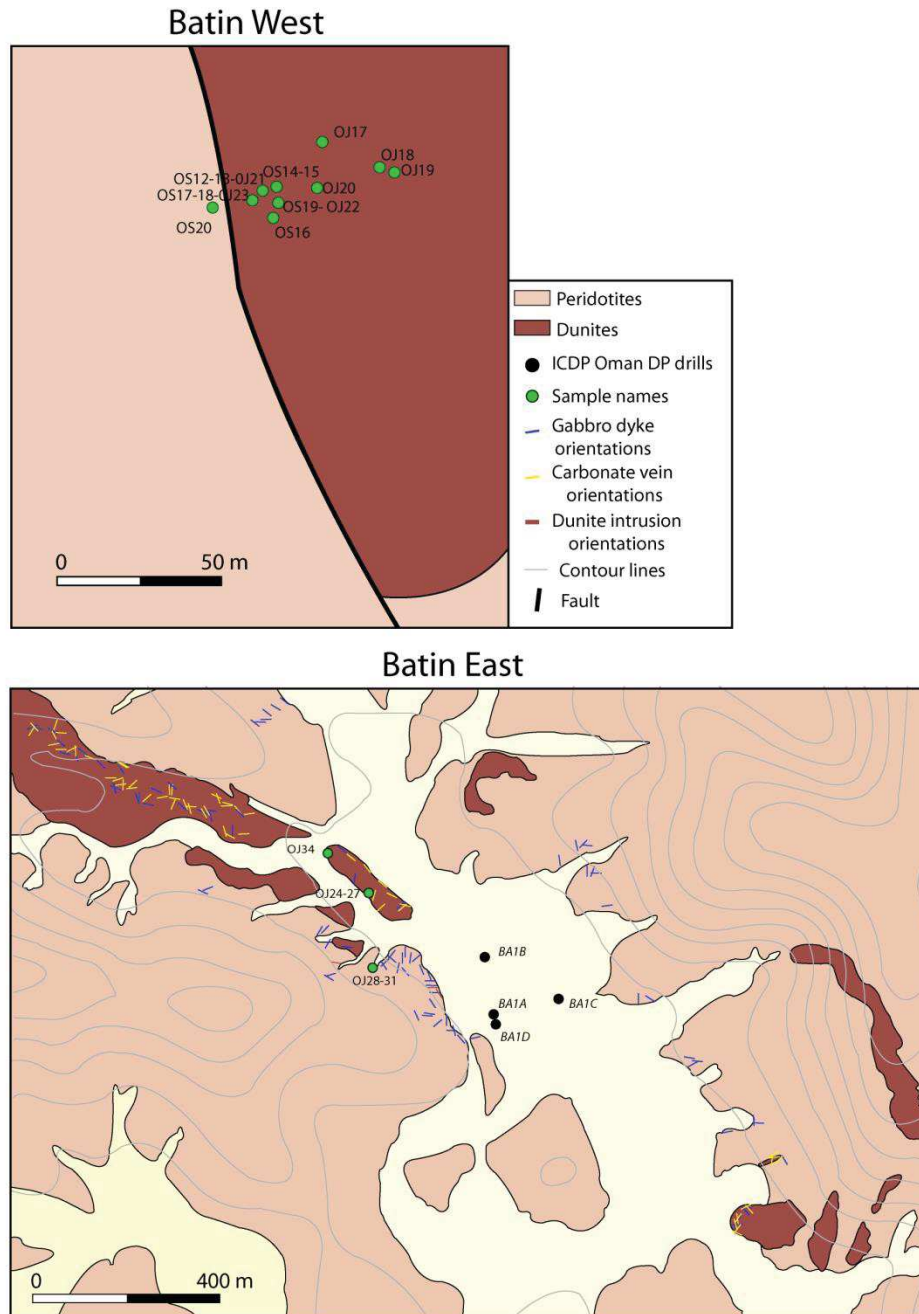
**Figure II.17:** Photographies d'affleurement à différentes échelles du site C de Wadi Dima et de la carotte pluri-centimétrique de l'échantillon 17OJ07.

## II.2.2 Batin

Dans le massif de Wadi Tayin, les dunites sont divisées en plusieurs groupes : (a) les dunites formant des bandes métriques (« banded dunite ») concordantes avec les harzburgites, localisées principalement à la MTZ et caractérisées par une forte déformation lithosphérique (jusqu'à mylonitique); (b) les dunites rubanées formant des lits centimétriques concordants, caractérisées par une déformation asthénosphérique et localement associées à des lits de pyroxénite liés à différents degrés de différenciation ; (c) les dunites métrique à pluri-métrique tabulaire au cœur de l'harzburgite HT, discordantes à localement concordantes avec les harzburgites.

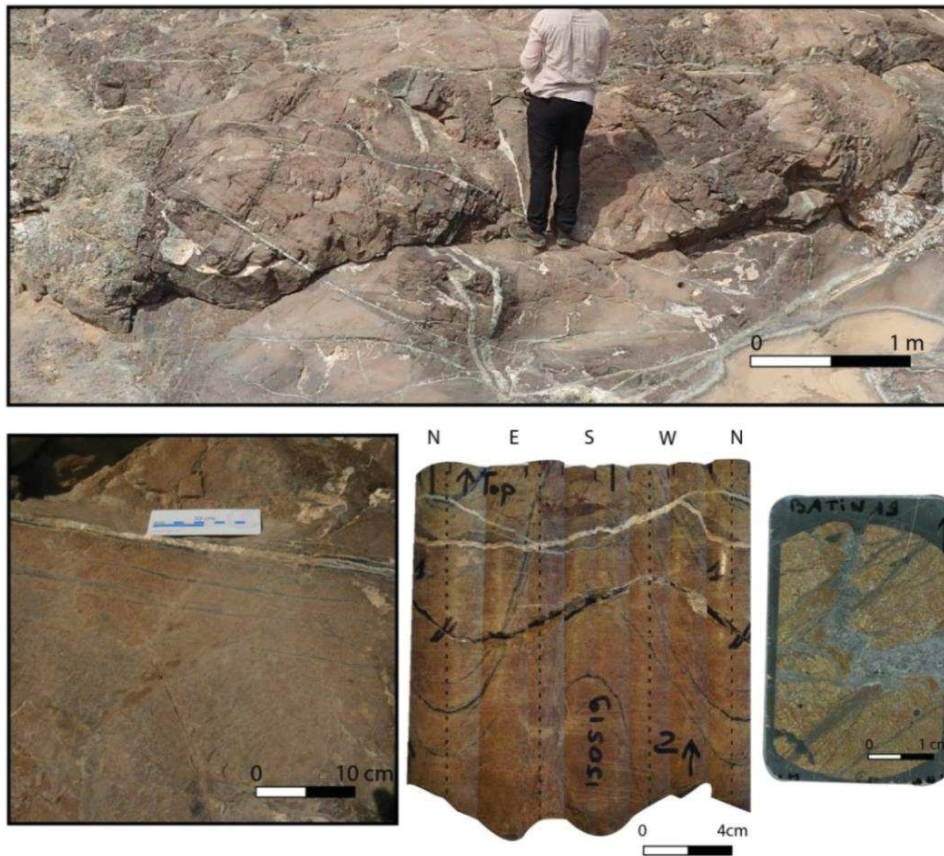
La dunite tabulaire de Batin est une particularité du massif de Wadi Tayin. Cette dunite de Batin est localisée près d'une perturbation de la foliation interprétée comme un diapir (Figure II.12). Un diapir est caractérisé par des structures verticales correspondant à une remontée asthénosphérique. La dunite tabulaire de Batin est traversée par d'épaisses veines de carbonate (dolomite, magnésite) ainsi que de nombreux filons de gabbro, de pyroxénite et des zones riches en chromite, similairement à une zone de transition MTZ. Deux sites ont été étudiés au niveau de la pointe méridionale de cette dunite de Batin (Figure II.18).





**Figure II.18:** Carte géologique et structurale des sites Est et du Ouest de Batin comprenant la localisation des échantillons et les mesures structurales des orientations des veines de carbonates, des filons de gabbro et des bandes de dunite.

Le premier site, nommé Batin Ouest, est situé dans une vallée très encaissée à 4 km à l'ouest des forages OmanDP, à la limite dunite-harzburgite et à proximité d'une grande faille décrochante qui traverse la dunite de Batin (22°53'43.65"N et 58°39'47.07"E ; Figure II.13). Ce site correspond à un lit de rivière avec des surfaces principalement planes avec un pendage de 45° (65 m x 35 m). L'échantillonnage comprend des dunites recoupées par des veines de serpentine et de carbonate ainsi que des filons de gabbro et de pyroxénite (Figure II.19). La densité des veines de carbonate est beaucoup plus faible qu'à Wadi Dima (< 5-10%).

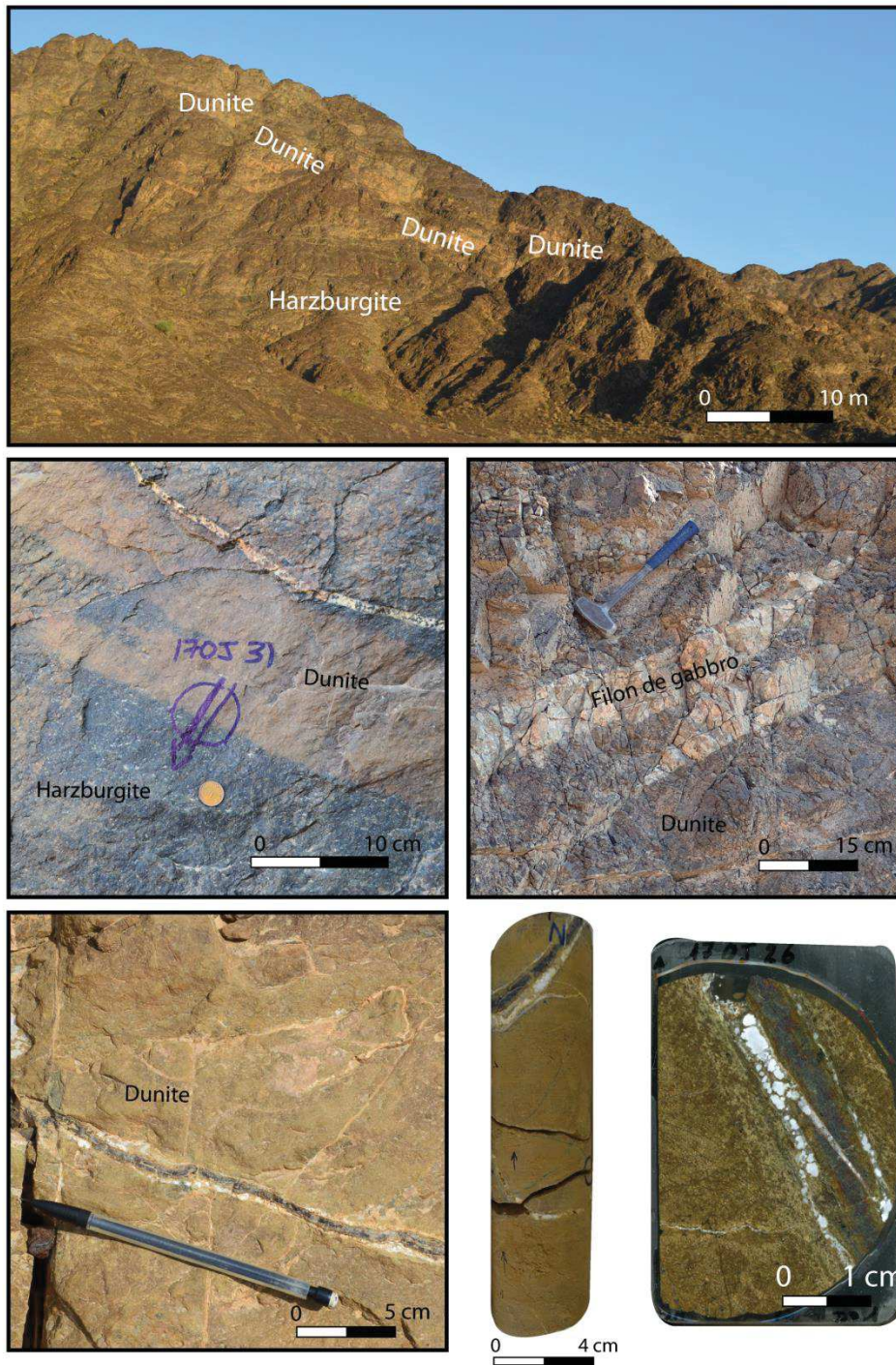


**Figure II.19:** Photographies d'affleurement à différentes échelles du site A de Batin, de la carotte pluri-centimétrique et de la lame mince de l'échantillon 15OS19.

Le deuxième site correspond à une zone de 1.8 km x 1.8 km autour des forages BA OmanDP (22°52'55.16"N et 58°42'3.54"E ; Figure II.13 et 18). Une cartographie et des mesures structurales (orientations des veines de carbonates, des filons de gabbros) ont été réalisées dans cette zone (Figure II.18). On peut noter la forte densité des filons de gabbros (principalement sub-horizontaux) dans les harzburgites et les dunites et l'abondance des veines de carbonate localisées dans les dunites. Les dunites sont probablement des voies préférentielles de passage des fluides dans la section mantellique. L'échantillonnage comprend des harzburgites, des dunites traversées par des veines de serpentine et de carbonate et la transition harzburgite-dunite (Fig. II.20).

Les échantillons des sites Ouest et Est de Batin sont répertoriés dans l'Annexe Table A1 et localisés sur la carte (Figure II.18). Les échantillons sélectionnés et analysés sont totalement serpentinisés et modérément carbonatés (Figures II.15, 16 et 17). Les olivines sont totalement remplacées par de la serpentine sous forme d'une texture maillée. La serpentine y est présente également sous forme de veines sombres. Les carbonates sont présents uniquement en veines centimétriques recoupant la dunite.





**Figure II.20:** Photographies d'affleurement à différentes échelles du site Est de Batin, de la carotte pluri-centimétrique et de la lame mince de l'échantillon 17OJ26.



### METHODES ANALYTIQUES

**Résumé :** ce chapitre permet de présenter les différentes préparations et les méthodes utilisées. Une approche multi-technique et multi-échelle a été mise en place afin de répondre aux grandes problématiques de cette thèse. Cette approche permet de combiner des analyses structurales, pétrographiques, minéralogiques, microstructurales, géochimiques, isotopiques et de microtomographie 3D (X-ray et XANES) de l'échelle kilométrique à une échelle micrométrique. Cette approche a été appliquée dans les études suivantes : (1) l'étude pétro-minéralogique, géochimique et isotopique des serpentines des harzburgites de Wadi Dima (Massif de Wadi Tayin) (2) l'étude structurale, pétro-minéralogique, géochimique, isotopique et par microtomographie X-Ray des dunites de Batin (Massif de Wadi Tayin, lieu du forage ICDP-Oman Drilling Project) (3) l'étude par microtomographie XANES des dunites de Batin et (4) l'étude structurale, pétro-minéralogique, microstructurale, géochimique, isotopique et par microtomographie X-Ray des carbonates des harzburgites de Wadi Dima ainsi que des autres sites de Batin, Falaj et Duck.

## **Introduction**

L'approche multi-technique et multi-échelle a été réalisée suivant différentes stratégies qui ont été menées en parallèles, incluant :

(1) Une étude à l'échelle du terrain métrique à kilométrique comprenant l'acquisition de nombreuses mesures d'orientation des veines de carbonate et des filons de gabbro.

(2) Une étude à l'échelle de l'affleurement et de la carotte comprenant une identification des différentes veines de carbonate et de serpentine basée sur des observations structurales et texturales.

(3) Une étude en roche totale comprenant une analyse géochimique des éléments majeur sur poudres (broyage d'un cube de roche de 16 cm<sup>2</sup>) par X-Ray Fluorescence (XRF) au laboratoire Geo Labs (Ontario, Canada) ; une analyse « micro-bulk-rock » des éléments traces sur poudres (broyage de mini-carottes) en utilisant un spectromètre de masse (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICPMS ; Géosciences Montpellier, Université de Montpellier) après attaque chimique ; et une analyse isotopique « micro-bulk-rock » du carbone et de l'oxygène sur poudres (broyage de mini-carottes) par spectromètre de masse ThermoFisher Delta V - IRMS GasBench sous flux continu de CO<sub>2</sub> et azote (IPGP, Paris).

(4) Une étude à l'échelle de mini-carottes comprenant une analyse X-ray par microtomographie (HR-XCT, ID19, European Synchrotron Radiation Facility ESRF, Grenoble) sur des mini-carottes de 2.7 mm de diamètre pour identifier et visualiser les microstructures en 3D.

(5) Une étude micrométrique détaillée à l'échelle de la lame mince comprenant : - une observation détaillée au microscope optique afin d'identifier les phases et les zones d'intérêt.

- une analyse microstructurale en utilisant « Electron Backscattered Diffraction » (EBSD, Géosciences Montpellier, Université de Montpellier), méthode non destructive, sur les lames minces polies de 30 µm, permettant d'identifier les textures, la déformation interne des cristaux et l'orientation des carbonates et des olivines.

- une analyse pétro-minéralogique en utilisant la cathodoluminescence (Géosciences Montpellier, Université de Montpellier) et le spectromètre RAMAN (Renishaw Invia, laboratoire Charles Colomb, Université de Montpellier) sur les mêmes lames minces polies de 30 µm, permettant d'identifier les carbonates et les serpentines respectivement.

- une analyse pétro-géochimique in-situ des éléments majeurs en utilisant la microsonde électronique (EPMA, CAMECA SX100 équipé de cinq spectromètres X-ray à dispersion WDS, Géosciences Montpellier, Université de Montpellier), méthode non destructive sur les mêmes lames minces polies de 30 µm, métallisées avec une fine couche de carbone.

- une analyse isotopique du carbone et de l'oxygène en utilisant un spectromètre de masse à haute sensibilité d'ions secondaires avec un collecteur multiple SHRIMP SI (ANU, Canberra, Australie), méthode partiellement destructive, sur les lames minces de 30 µm, métallisées avec une fine couche d'aluminium.

- une analyse in-situ des éléments en traces en utilisant un laser GeoLas Q + Excimer (laser CompEx102 par LambdaPhysik) couplé à un spectromètre de masse Thermo Scientific Element 2 XR (eXtended Range) haute résolution - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (LA-ICPMS ; Géosciences Montpellier, Université de Montpellier), méthode partiellement destructive sur des lames polies de 100 µm.

(6) Une étude de micro-échantillons comprenant une analyse XANES par microtomographie (ID24, European Synchrotron Radiation Facility ESRF, Grenoble) sur des micro-échantillons de 100-200 µm de dimension pour caractériser et visualiser la spéciation du fer et l'état redox des structures en 3D.

### III.1 Préparation des échantillons

Les analyses ont été réalisées sur des lames minces polies (30 et 100 µm), sur des mini-carottes (de 2.7 à 8.0 mm), sur des micro-échantillons (100 à 200 µm) et sur poudres. Les échantillons ont été soigneusement sélectionnés et prélevés sur les carottes pluri-centimétriques échantillonnées en Oman. Les protocoles de préparation des échantillons sont détaillés dans l'annexe A2.

Les lames minces ont été coupées parallèlement à la surface pour garder l'orientation et à 2-5 cm de la surface pour éviter la partie la plus altérée-oxydée en surface tout en recoupant les veines de carbonate mesurées sur le terrain. Les lames minces sont orientées avec le nord parallèle au côté de la lame. Les lames minces polies de 30 µm, de 100 µm et les lames doubles polies à 100 µm (nécessaire à la préparation de micro-échantillons pour l'analyse en TomoXAS) ont été réalisées sur les mêmes cubes de roches d'environ 4x3x1 cm.

Les mini-carottes ont été forées à différents endroits d'intérêt directement sur les carottes pluri-centimétriques pour : (1) la microtomographie X-ray (carotte de 2 mm de diamètre et 5 mm de long), (2) pour les analyses isotopiques « micro-bulk-rock » (carotte de 6 mm de diamètre et ~5 mm de longueur dans la matrice et 3,8 mm de diamètre et ~5 mm de longueur dans les veines de carbonate), et (3) pour les analyses géochimiques sur poudres (carotte de 7 mm de diamètre et 1 cm de long). Les mini-carottes utilisées pour les analyses géochimiques ont été concassées puis broyées dans un mortier en agate manuellement ou avec un mortier à agate automatique FRITSCH PULVERISETTE 2, pendant 30 min afin d'obtenir une poudre fine homogène. Le mortier à agate est nettoyé 3 fois à l'eau, à l'eau milliQ et pour finir à l'éthanol avant d'être séché pour le broyage d'un nouvel échantillon.

Des lames minces de 30  $\mu\text{m}$ , préalablement caractérisées pour leur minéralogie et leur pétro-géochimie (cathodoluminescence, Raman et éléments majeurs), ont été découpées en blocs rectangulaires (3 x 5 mm) puis assemblées dans un disque d'époxy de 25 mm de diamètre avec les standards pour l'analyse isotopique in-situ. Les disques sont polis, nettoyés et placés sous vide à 60°C pendant 3 jours pour évaporer l'eau, avant d'être recouvert de  $\sim 8$  nm d'Al.

La préparation des micro-échantillons pour la tomographie XANES de 50 à 100  $\mu\text{m}$  de dimension pour l'analyse XANES a été très complexe et expérimentale. Le protocole mis en pratique a été de réaliser une lame mince double polie d'environ 50-100  $\mu\text{m}$  puis de découper des micro-morceaux à la scie circulaire et/ou de casser aléatoirement la lame double polie pour récupérer des échantillons d'environ 100x100 $\mu\text{m}$  de dimension. La résine adhésive Aquabond 55 qui se dissout via une solution d'immersion de nettoyage aqueux a été utilisée pour réaliser la lame double polie. Le protocole de la préparation des micro-échantillons et de l'utilisation de la résine Aquabond est détaillé dans l'annexe A.2. Une découpe manuelle à l'aide de pince est parfois réalisée pour réduire la taille de l'échantillon. Les micro-échantillons sélectionnés sont mis dans des capillaires de 200 $\mu\text{m}$  de diamètre.

## **III.2 Analyses microstructurales, minéralogiques et pétrographiques**

Dans cette thèse, la minéralogie et la microstructure des échantillons ont été analysées en utilisant différentes méthodes : le spectromètre Raman afin d'identifier la nature des serpentines (lizardite, chrysotile ou antigorite), la cathodoluminescence pour localiser et identifier les carbonates et l'Electron Backscattered Diffraction (EBSD) afin d'analyser la microstructure des carbonates (forme, dimension, déformation et les axes cristallographiques).

### **III.2.1 Spectroscopie Raman**

#### *Principe*

La spectroscopie RAMAN est basée sur l'envoi de radiations par un laser monochromatique ; conduit par une fibre optique jusqu'à l'échantillon (une lame mince polie dans notre cas). Lorsque l'échantillon reçoit la radiation incidente, il réémet une radiation (un photon) de plus faible énergie. Cette radiation est le produit de la diffusion élastique de Rayleigh sans changement d'énergie par rapport à la radiation incidente et la radiation de Stokes liées aux photons qui interagissent avec la molécule. Cette radiation réémise est collectée et analysée par un détecteur adéquat. La variation d'énergie entre le photon incident et le photon réémit donne une information sur le niveau énergétique de rotation et de vibration

de la molécule. Lors d'une analyse, le spectre obtenu est défini par la fréquence de vibration de la molécule sur l'axe des abscisses et par l'intensité des pics sur l'axe des ordonnées. La fréquence de vibration est fonction de la taille, de la valence et de la masse de la molécule excitée. L'intensité des pics est fonction de la concentration de la molécule, de l'orientation du cristal et de l'énergie du photon incident. Les avantages de la spectroscopie RAMAN sont qu'elle est non destructive, non intrusive, facile dans la préparation et elle permet des mesures in-situ. Cette technique est utilisée dans notre cas pour identifier les différentes variétés de serpentines.

### ***Conditions d'analyse***

Les analyses par spectroscopie RAMAN ont été acquises à l'aide d'un spectromètre Renishaw Invia du laboratoire Charles Coulomb, à l'Université de Montpellier, en collaboration avec Thierry Michel. Les conditions du spectromètre Raman pour l'analyse des serpentines sont diverses dans la littérature : longueur d'onde de 514 nm et puissance entre 200 et 700  $\mu\text{W}$  (Debret et al., 2013 ; Andreani et al., 2003, 2007 ; Auzende et al., 2004; Schwartz et al., 2013), longueur d'onde 632.8 nm avec une puissance de 120  $\mu\text{W}$  (Rinaudo et al., 2003; Groppo et al., 2006). On a réalisé divers tests afin de choisir les conditions optimales du signal pour l'analyse des serpentines. Le spectromètre utilisé possède deux réseaux : 1200 et 2400 tours et trois lasers : 532 nm (vert), 633 nm (rouge), 785 nm (infra-rouge). La fluorescence des échantillons est importante ainsi l'analyse en lumière verte a été impossible. Les conditions optimales pour les analyses ponctuelles sont une puissance de 760 nW, 20 secondes d'accumulation, un laser opérant à une longueur d'onde de 633 nm et un réseau de 1200 trous. La gamme spectrale couverte pour les analyses ponctuelles est de 100 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les cartographies, les conditions utilisées sont une puissance de 7.6 mW, 0.4 seconde par point, un laser opérant à une longueur d'onde de 633 nm et un réseau de 1200 trous, avec une résolution de 1 à 1.5  $\mu\text{m}$ . La gamme spectrale couverte pour les cartographies RAMAN est de 3500 à 3900  $\text{cm}^{-1}$ . Les analyses ponctuelles et les cartographies ont été réalisées en utilisant un objectif x50 (Leica N Plan), permettant d'avoir une surface d'analyse de l'ordre de 1.5-2  $\mu\text{m}$ .

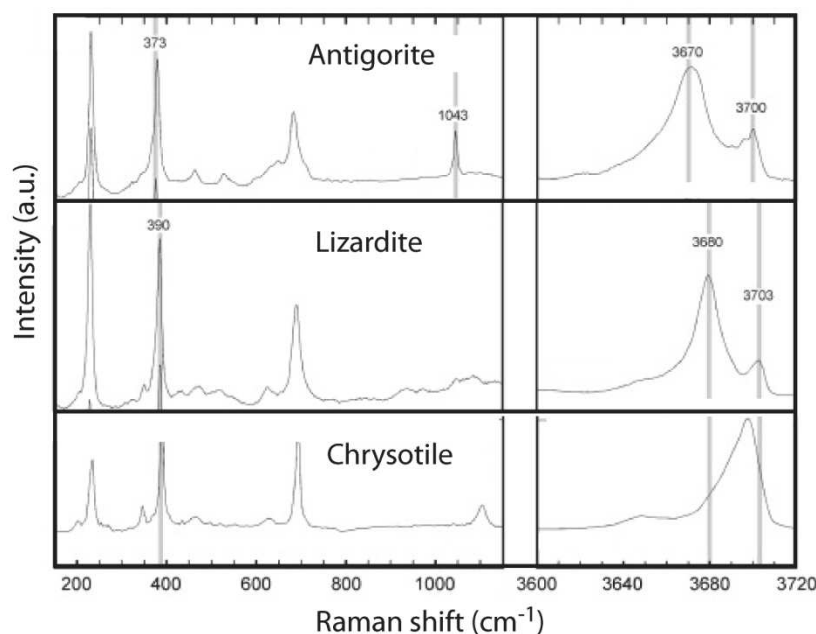
### ***Analyses des serpentines : pics caractéristiques***

Dans la littérature la fréquence de vibration (Raman shift  $\text{cm}^{-1}$ ) pour une même espèce de serpentine peut être très variée (Figure III.1). Le spectre RAMAN de la serpentine s'étale de 150  $\text{cm}^{-1}$  à 1200  $\text{cm}^{-1}$  dans les basses fréquences, correspondant aux vibrations des liaisons Si-O et entre 3600 et 3750  $\text{cm}^{-1}$  dans les hautes fréquences, correspondant aux vibrations des liaisons O-H.

Le spectre de la lizardite est généralement caractérisé par 4 pics vers 230, 388, 690 et 1090  $\text{cm}^{-1}$ , des pics de plus faibles intensités aux alentours de 350, 465, 525 et 625  $\text{cm}^{-1}$  dans



les basses fréquences et deux pics vers 3685 et 3705  $\text{cm}^{-1}$  dans les hautes fréquences. Les pics distinctifs de la lizardite sont : le pic vers 1090  $\text{cm}^{-1}$  et deux pics vers 3685 et 3705  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre du chrysotile est caractérisé par 4 pics vers 230, 388, 690 et 1005-1100  $\text{cm}^{-1}$ , des pics de plus faibles intensités aux alentours de 350, 465, 525 et 625  $\text{cm}^{-1}$  dans les basses fréquences et un pic à 3695  $\text{cm}^{-1}$  dans les hautes fréquences. Les pics distinctifs du chrysotile sont : un pic plus marqué que la lizardite vers 1100-1005  $\text{cm}^{-1}$  et un seul pic à 3695  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre de l'antigorite est caractérisé par 4 pics vers 230, 388, 690 et 1044  $\text{cm}^{-1}$ , des pics de plus faibles intensités, moins abondant, aux alentours de 460, 525 et 640  $\text{cm}^{-1}$  dans les basses fréquences et deux pics à 3670 et 3697  $\text{cm}^{-1}$  dans les hautes fréquences. Les pics distinctifs de l'antigorite sont : un pic intense à 1044  $\text{cm}^{-1}$  et deux pics à 3670 et 3697  $\text{cm}^{-1}$ . Dans les échantillons naturels, les spectres peuvent être parfois mixtes entre le chrysotile, la lizardite et les serpentines polygonales, dans notre cas.



**Figure III.1** : Les spectres Raman des différentes variétés de serpentine d'antigorite, de lizardite et de chrysotile. Les gammes spectrales sont : dans basse fréquence (150-1150  $\text{cm}^{-1}$ ) et dans les hautes fréquences correspondant aux liaisons O-H (3600 à 3720  $\text{cm}^{-1}$  ; Schwartz et al. 2013).

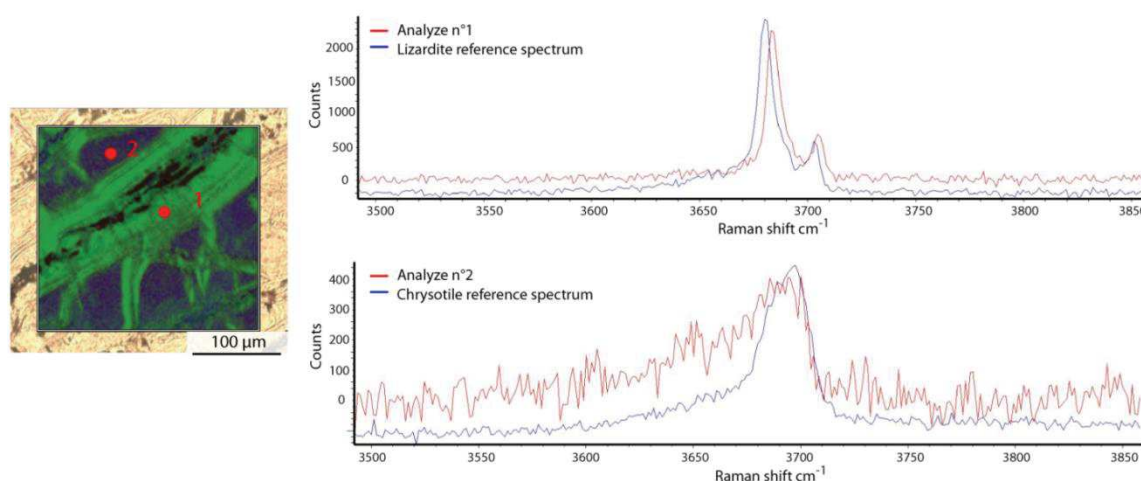
### Traitement des analyses ponctuelles et des cartographies Raman

Les spectres Raman des analyses ponctuelles et des cartographies sont corrigés afin de supprimer les raies cosmiques (bombardement solaire) et le bruit de fond en utilisant les logiciels OriginPro et Wire. Certains spectres de l'analyse ponctuelle, représentant les phases pures de lizardite et chrysotile (sans mix), sont sélectionnés et tronqués de 3500 à 3900  $\text{cm}^{-1}$  afin de les utiliser lors du traitement DCLS des cartographies Raman.

Plusieurs traitements des cartographies Raman du logiciel Wire ont été utilisés : (1) en fonction de l'intensité du signal ; (2) des composants principaux PCA (« Principal Components ») ; (3) des composants prédéfinis DCLS (« Components »). Dans ce manuscrit,

les cartographies présentées sont traitées en fonction des composants prédéfinis DCLS (« Components »). Les traitements supplémentaires sont présentés dans l'Annexe A2.

Le traitement DCLS (« Direct Classical Least Squares ») est utilisé lorsque les spectres de référence sont connus pour tous les composants de la cartographie. Ce traitement est basé sur un algorithme approximant le spectre de référence en chaque point d'analyse de la carte et en additionnant à différentes échelles chacun des spectres de référence. Dans notre cas, les spectres de référence sont des spectres des phases pures de lizardite et de chrysotile et un spectre d'oxyde (Figure III.2). Les spectres sélectionnés (de l'analyse ponctuelle) sont tronqués de 3500 à 3900  $\text{cm}^{-1}$ . Les facteurs d'échelle sont définis afin d'obtenir le meilleur ajustement possible. Une carte montrant la distribution (valeurs de corrélation) de chacun des spectres de référence et des informations quantitatives (estimations de la fraction de chaque composant) sont obtenues. Cependant, un composant inattendu sans spectre de référence, peut créer un biais dans le traitement de la cartographie. Pour cette raison un spectre composé uniquement de bruit de fond (sans pics) est utilisé comme un spectre de référence et correspond à des phases non hydratés (sans liaison O-H) comme les oxydes. De plus l'option «manque d'ajustement» crée une autre carte affichant les régions de l'échantillon qui s'écartent le plus de la solution DCLS optimale, permettant de vérifier la véracité de la cartographie. Pour un meilleur traitement, les spectres de références doivent être collectés dans des conditions identiques aux conditions de la cartographie. Ainsi les spectres de références (analyses ponctuelles) et les spectres de chaque point de la cartographie sont similairement traités afin de supprimer les raies cosmiques et surtout le bruit de fond.



**Figure III.2 :** Traitement de la cartographie de l'échantillon 15OS21: comparaison entre les spectres analysés (en rouge) et les spectres de références de la lizardite et du chrysotile (en bleu) sur chaque pixel (~1  $\mu\text{m}$ ).

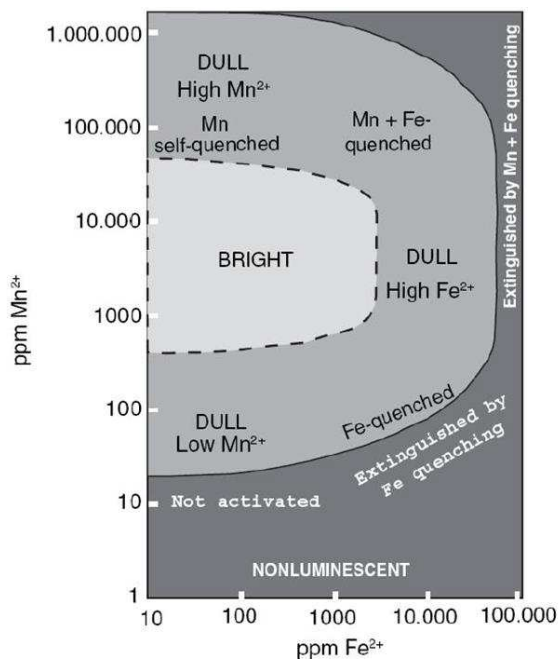
### III.2.2 Cathodoluminescence

La minéralogie et la distribution des carbonates ont été identifiées sur des lames minces polies non couvertes à l'aide d'un microscope optique à cathodoluminescence à

cathode froide CITL 8200 Mk5-1 couplé à un microscope optique Olympus BX41 (Géosciences Montpellier, Université de Montpellier), fonctionnant à 15 kV et 250  $\mu$ A.

### Principe

La cathodoluminescence (CL) est basée sur l'émission d'un faisceau d'électron à haute énergie, par un canon à électrons à cathode sous tension, dans une chambre à échantillon sous vide, où est positionnée une lame mince polie. Dans le cas d'une cathode froide (cas de la cathodoluminescence à Montpellier), les électrons sont dirigés par une décharge à partir d'une cathode ayant un voltage négatif vers une anode. Dans le cas d'une cathode chaude, le filament est chauffé et envoi des électrons à plus faibles voltages vers l'anode. Cet appareillage est couplé à un microscope optique et à une caméra. L'émission de ce faisceau d'électron entraîne une augmentation temporaire du niveau d'énergie de certains éléments, présents en faible quantité dans les minéraux ; tels que les éléments traces, REE, actinides ou encore Mn, et Fe. Pour revenir à leur niveau d'énergie initial, les éléments déchargent l'énergie absorbée en émettant une luminescence (un photon) caractéristique du visible et dans l'UV, appelée cathodoluminescence.



**Figure III.3 :** Luminescence en fonction des teneurs en  $Mn^{2+}$  ion activateur et  $Fe^{2+}$  ion inhibiteur (Machel, 2000)

que le  $Fe^{2+}$  pour les carbonates, formant des phonons et inhibant les photons (Figure III.3).

Pour notre étude, la cathodoluminescence permet d'observer différentes générations de carbonates, des zonation de croissance des cristaux, des structures d'interaction fluide-roche. Les zonation correspondent soit à des changements des conditions de croissance, soit à des variations dans le mécanisme de croissance. La luminescence des carbonates est contrôlée par

### Identification des carbonates

La cathodoluminescence se caractérise par sa couleur ou par son spectre d'émission (intensité lumineuse en fonction d'une longueur d'onde) et varie en fonction de la concentration des éléments impactés par le faisceau d'électrons et des défauts du cristal. La luminescence dépend de la concentration de ces éléments, de leur valence, et de l'environnement atomique.

Certains éléments activent la cathodoluminescence et d'autres l'inhibent. Les cations activateurs de la luminescence sont des ions de différentes valences qui se substituent aux cations principaux tels que le  $Mn^{2+}$  qui se substitue au  $Ca^{2+}$  et au  $Mg^{2+}$  par exemple ; ou  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , les terres rares ( $Sm^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ). Les cations peuvent être des inhibiteurs tels

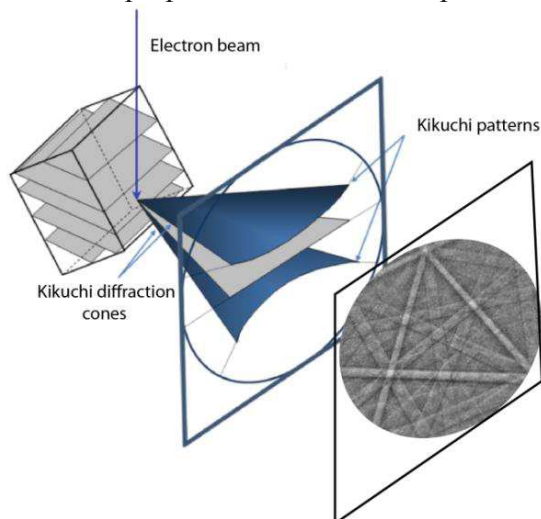
l'abondance d'ions activateurs tels que le  $Mn^{2+}$  et les REE trivalents et par des ions inhibiteurs tels que le  $Fe^{2+}$  (Figure III.3). La cathodoluminescence de la calcite est caractérisée par une variation de couleur du noir-bleu au marron-orange-jaune en fonction de la teneur en Mn, Fe. Le cation activateur  $Mn^{2+}$  donne une couleur dans les jaunes ou oranges, les REE dans les jaunes-oranges ou vert. La cathodoluminescence de la dolomite est caractérisée par des couleurs du rouge au jaune. La cathodoluminescence de l'aragonite est caractérisée par une luminescence dans les verts ou jaune-vert. Elle diffère de la calcite et de la dolomite en raison de son réseau cristallin orthorhombique.

### III.2.3 Electron BackScatter Diffraction (EBSD)

L'étude de la microstructure d'un minéral décrit les textures des grains en termes de dimension, forme, déformation des grains et la cristallographie en termes de distribution des axes cristallographiques et d'orientations cristallographiques préférentielles (CPO). La microstructure à l'échelle du grain a été caractérisée en utilisant la technique EBSD (Electron Backscattered Diffraction). Pour nos études, deux équipements ont été utilisés le JEOL JSM 5600 (analyse microstructurale de l'olivine) et le CamScan X500FE CrystalProbe (analyse microstructurale des carbonates).

#### *Principe*

Le principe de la technique EBSD est basé sur l'émission d'un faisceau d'électrons. Sur le JEOL JSM 5600, la source d'électron est un filament de tungstène chauffé à environ 2800 K qui produit des électrons par effet thermoélectrique sous vide contrôlé ( $<10^{-5}$  Pa). Sur



**Figure III.4 :** Schématisation du principe de l'EBSD : diffraction des électrons formant les cônes et les raies de Kikuchi en suivant la loi de Bragg (Site internet du service EBSD Montpellier).

le CamScan X500FE CrystalProbe, le canon à électron (FEG) – SEM crée un faisceau à l'aide d'un champ électrique intense appliqué sur une pointe de tungstène recouverte d'oxyde de zirconium  $ZrO$ , chauffée à 1800 K, en utilisant l'effet «Schottky». Des conditions de vide plus élevées ( $<10^{-7}$  Pa) sont nécessaires dans la colonne FEG-SEM. Ce canon à électron permet d'avoir un faisceau de faible diamètre donc une meilleure luminosité et une meilleure résolution du faisceau. Le faisceau d'électrons est ensuite accéléré, dirigé et focalisé à travers une combinaison de lentilles optiques et de bobine dans la colonne FEG-SEM pour atteindre la surface de l'échantillon. Les électrons sont

ensuite diffractés par l'interaction du faisceau incident d'électrons et du réseau cristallin. Les électrons diffractés forment les cônes de Kikuchi qui sont détectés par un écran phosphorescent installé dans le détecteur de la caméra EBSD (détecteur EBSD HKL NordlysNano ; Figure III.4). Le motif des cônes de Kikuchi est unique pour chaque réseau cristallin donc pour chaque phase. La formation de ces motifs suit la loi de Bragg :  $n\lambda = 2d \sin\theta$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde de l'énergie du faisceau,  $d$  est la distance entre les plans réticulaires, spécifique à un certain réseau cristallin et  $\theta$  est l'angle de diffraction. La géométrie des installations SEM-EBSD focalise le faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon à un faible angle d'incidence donc un faible  $\theta$  (typiquement inférieur à  $1^\circ$ ), ce qui aplatit le plan des cônes de diffraction de Kikuchi formant des lignes presque droites, les raies de Kikuchi. Un angle de  $20^\circ$  est appliqué entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon afin d'atteindre l'intensité maximale de diffraction et la meilleure résolution spatiale possible. Sur le JEOL JSM 5600, la colonne SEM est verticale et le porte-échantillon est incliné à  $70^\circ$  par rapport à l'horizontale. Sur le CamScan X500FE CrystalProbe, le porte-échantillon est horizontal et le canon à électron FEG-SEM est incliné de  $20^\circ$  par rapport à l'horizontale. Une meilleure résolution spatiale est obtenue avec le FEG-SEM (10 nm), par rapport au SEM du JEOL JSM 5600. Le signal est enregistré et transformé en une image par le système de caméra EBSD, un CCD Phototonic Science CoolView, installé perpendiculairement au faisceau d'électrons incidents, avec une résolution angulaire de  $0,3^\circ$ . L'image est ensuite analysée par le système d'acquisition Oxford Instruments AZtec HKL. De plus, le CrystalProbe est équipé d'un détecteur X-MaxN  $20\text{mm}^2$  à spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) pour les analyses chimiques qualitatives. Des cartographies chimiques de 13 éléments ont été réalisées : C, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe et Ni.

### ***Conditions d'analyse***

Les conditions d'analyses sont : pour le JEOL JSM 5600, une tension d'accélération de 17 kV et de courant de faisceau de 0,5 nA, et des conditions de vide de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa et pour le CrystalProbe, une tension d'accélération de 15 kV, courant de faisceau de 3,5 nA et une distance de travail de 20 mm dans des conditions de faible vide ( $4\text{-}5$  Pa d'azote gazeux).

### ***Traitement des images EBSD***

Les images EBSD sont traitées à l'aide du logiciel CHANNEL5 (Oxford Instruments HKL) et du logiciel MTEX Matlab Toolbox (Mainprice et al., 2015). En plus des deux traitements présentés ci-dessous, des traitements supplémentaires ont été essayés et détaillés dans l'Annexe A2.

La première partie du traitement réalisé sur CHANNEL5 consiste tout d'abord à supprimer les pixels isolés (« wild spikes ») qui sont entourés de pixels non indexés ou indexés d'une autre phase que celle du pixel isolé et ensuite à extrapoler les pixels non



indexés qui ont 8 puis 7 voisins indexés de la même phase et de même orientation. A chaque étape, les images EBSD ont été vérifiées et l'extrapolation des pixels n'a pas dépassé 7 voisins. Le taux d'indexation varie de 39.57 à 87.27 % en fonction de la proportion de phases non indexées dans la zone concernée.

La deuxième partie du traitement, réalisée sur MTEX qui est une boîte de dialogue de Matlab, permet une analyse quantitative de la microstructure (taille, forme et allongement des grains, pourcentage modale des phases, etc.) et de l'orientation des phases (figure de pôle). La limite des grains est déterminé par une différence d'orientation  $>10^\circ$  entre deux pixels. Deux traitements préliminaires sont appliqués : (1) supprimer les pixels mal indexés ayant une déviation angulaire MAD  $> 1.2$  (« mean angular deviation »); (2) supprimer les grains trop petits dont la taille est inférieure à 5 pixels. Une fois ces traitements réalisés, des figures de pôle et des données microstructurales sont produites en utilisant les paramètres et propriétés suivantes:

- l'orientation cristallographique définie par les angles d'Euler qui sont les angles de rotation  $\phi_1$ ,  $\phi_2$ , and  $\phi_3$  entre les 3 principaux axes cristallographiques ; ou par l'inverse pôle figure (IPF) qui indique l'orientation de chaque pixel en fonction des trois axes principaux (x,y,z).
- le paramètre de « misorientation » (de 0 à  $90^\circ$ ) peut être calculé en fonction de la différence angulaire entre l'orientation de chaque pixel par rapport à l'orientation moyenne du grain (« Mis2Mean ») ; en fonction de l'angle moyen par rapport à la moyenne pour chaque pixel (« GOS ») ; et en fonction de l'angle moyen par rapport aux quatre pixels voisins (« Kernel Average Misorientation », KAM).
- des propriétés concernant la fabrique des minéraux telles que l'index J, indiquant la prédominance de certaines orientations telles que l'orientation cristallographique préférentielle (« Crystallographic Preferred Orientation »). L'index J varie de 1 (pas de fabrique, uniformité de l'orientation) à un nombre infini (orientation préférentielle)
- les propriétés du grain : allongement, aire, tortuosité (rapport entre le périmètre réel et le périmètre d'un cercle de même surface).

Plusieurs images EBSD sont produites montrant différentes caractéristiques : carte des phases, de misorientation, des orientations cristallographiques (Angle d'Euler et « Inverse Pole Figure »). L'orientation cristallographique préférentielle (« Crystallographic Preferred Orientation », CPO) est représentée dans des figures de pôles montrant la distribution de chaque axe cristallographique dans un repère simple. Les figures de pôles représentent une projection des principaux axes cristallographiques de chaque phase (dans l'hémisphère inférieure). La représentation des données un point par grain (moyenne de l'orientation de chaque grain) donne des résultats assez similaires à la représentation des données de tous les pixels. Cinq zones de l'échantillon 15OS21, trois zones de l'échantillon 15OS44 et une zone

des échantillons 15OS25 et 15OS26 ont été analysées à l'aide du CamScan X500FE CrystalProbe (analyse microstructurale des carbonates). Les principaux axes cristallographiques des carbonates (calcite et dolomite) sont : [0001], [0118], [1014], [0112], [2110] et [1010]. La symétrie de la calcite est  $-3m1$ , [4.99 4.99 17.064], celle de la dolomite est de  $-3$ , [4.8069 4.8069 16.0034]. Deux échantillons d'harzburgites peu altérées 170J01 et 170J11, ont été analysés à l'aide du JEOL JSM 5600 (analyse microstructurale de l'olivine). Les principaux axes cristallographiques de l'olivine sont : l'axe a [100], [010], [001].

### **III.3 Analyses géochimiques**

#### **III.3.1 Analyses géochimiques in-situ des éléments majeurs : Microsonde électronique (EPMA)**

Les analyses in-situ des éléments majeurs (Si, Ti, Al, Cr, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ni) et volatils (S, Cl) et les cartographies chimiques (Si, Mg, Fe, Ni, Cr, Ca) ont été réalisées sur lames minces polies en utilisant la microsonde électronique (Electron Probe Micro Analyser, EPMA, CAMECA SX100) à Géosciences Montpellier (Service Microsonde Sud), à l'Université de Montpellier. Les lames minces polies sont préalablement recouverte d'une fine couche de carbone.

#### ***Principe***

Le principe de la microsonde électronique est basé sur l'envoi d'un faisceau d'électrons par un canon à électron, composé d'une cathode de filament de tungstène chauffée à 2700 ° K, sous vide, sur un échantillon poli et métallisé pour éviter l'accumulation de particules chargées. Le faisceau d'électrons est accéléré et focalisé sur un diamètre d'environ 0,5-1  $\mu\text{m}$ . L'interaction des électrons et de la surface de l'échantillon n'entraîne aucune ablation de l'échantillon mais excite les atomes de l'échantillon qui renvoient des électrons et des rayons X par transitions électroniques. Les photons X sont détectés par des cristaux analyseurs couplés à un compteur à gaz. Cinq spectromètres à dispersion d'onde de longueur d'onde (WDS) sont installés sur la microsonde électronique de Montpellier. Le cristal réfléchit les photons X d'une longueur d'onde donnée vers le compteur, ce qui engendre l'ionisation d'argon, créant un courant proportionnel. Les positions du compteur à gaz et des cristaux analyseurs associés sont synchrones en fonction de la loi de Bragg. Le spectromètre WDS fonctionne avec une standardisation préalable des éléments sur le spectromètre correspondant. Les standards utilisés pour calibrer les éléments sont la wollastonite pour Si et Ca,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour Al,  $\text{TiO}_2$  pour Ti, la forstérite pour Mg, l'hématite pour Fe, l'orthose pour K, l'albite pour Na, l'apatite pour P, des métaux pour Ni, Mn, Cu, de la barytine pour S et Ba, de la fluorite pour F et de la chloroapatite pour Cl.

**Conditions d'analyse**

Les analyses in-situ des éléments majeurs à la microsonde électronique ont été effectuées avec une tension d'accélération de 20 kV, un courant de faisceau de 10 nA, un faisceau focalisé à <1 µm et un temps de comptage de 20 à 30 s pour tous les éléments mesurés (pour un temps total de 3 minutes et 18 secondes). L'erreur « Standard Deviation » et la limite de détection (DL) sur les mesures sont répertoriées dans la Table III.1.

**Table III.1** : Ecart types et limite de détection des analyses EPMA des minéraux principaux.

	Serpentines		Carbonates		Olivine	Pyroxène
	Wadi Dima n=108	Batin n=60	Wadi Dima n=86	Autres sites n=13	Wadi Dima n=37	Wadi Dima n=9
Déviation standard (wt%)						
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.89	0.84	0.03	0.03	0.23	0.26
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.16	0.03	0.03	0.02	0.02	0.06
<b>FeO</b>	0.30	0.48	0.12	0.04	0.19	0.15
<b>MgO</b>	0.36	0.37	0.41	0.23	0.41	0.29
<b>MnO</b>	0.04	0.05	0.05	0.06	0.04	0.04
<b>CaO</b>	0.05	0.05	1.07	1.11	0.03	0.12
<b>NaO</b>	0.04	0.06	0.07	0.04	0.04	0.04
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
<b>NiO</b>	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.09	0.04	0.05	0.04	0.04	0.08
<b>SO<sub>2</sub></b>	0.07	0.05	0.05	0.04	0.02	0.02
<b>ClO<sub>2</sub></b>	0.08	0.08	0.04	0.04	0.05	0.04
Limite de détection moyenne (ppm)						
<b>Si</b>	217	214	157	143	226	234
<b>Ti</b>	352	345	399	403	395	400
<b>Al</b>	188	187	182	163	199	197
<b>Fe</b>	335	333	352	337	356	354
<b>Mg</b>	266	267	285	221	326	284
<b>Mn</b>	309	312	340	323	328	329
<b>Ca</b>	197	241	306	333	208	242
<b>Na</b>	338	344	391	364	410	402
<b>K</b>	157	155	129	136	158	161
<b>Ni</b>	380	378	510	389	401	395
<b>Cr</b>	436	433	484	471	489	488
<b>S</b>	277	225	290	314	173	172
<b>Cl</b>	285	273	259	270	292	295

### ***Acquisition***

Les carbonates et les serpentines sont des minéraux riches en éléments volatils (H et C essentiellement). Le pourcentage total d'oxydes d'une analyse est de l'ordre de 50 wt% pour les carbonates et de 75-85 wt% pour les serpentines. Afin de vérifier les mesures, des analyses standards d'olivines et de pyroxènes (dont le pourcentage total d'oxyde est de l'ordre de 99% à 101%) ont été réalisées avant chaque séance afin de vérifier l'exactitude des analyses.

La microsonde électronique a permis de réaliser des analyses ponctuelles et des profils d'analyse (à travers les veines de carbonates, à travers les structures en « fingerprint texture») et des cartographies chimiques. Les cartographies d'éléments majeurs (Si, Mg, Fe, Ni, Cr, Ca) ont été effectuées avec une tension d'accélération de 20 kV, un courant de faisceau de 40 nA, focalisé à <1 µm et un temps de comptage de 200 ms par micron. Ces cartographies chimiques ont été réalisées sur des zones d'intérêt entre 9 et 55 mm<sup>2</sup>, qui ont été observées et analysées précédemment au spectromètre Raman et/ou à l'EBSD.

### **III.3.2 Analyses géochimiques des éléments en traces en roche totale : Spectroscopie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)**

Les teneurs des éléments en trace sur roche totale sont mesurées à l'aide du spectromètre de masse ICP-MS Agilent 7700x (Laboratoire Géosciences Montpellier). Les analyses des éléments traces sur poudre ont été réalisées sur 12 échantillons d'harzburgites de Wadi Dima (15OS21-26-43-44-48-55, 17OJ01-02-11-12-14 et 93OE35) et 5 échantillons de dunités de Batin (15OS12-18-19 et 17OJ25-26). Les échantillons doivent être sous forme liquide donc les poudres de roches subissent une attaque chimique et une dilution avant l'analyse ICP-MS. De plus, 4 échantillons (17OJ01-02-11-12) ont été envoyés au laboratoire Geolab (Ontario, Canada) afin de déterminer les concentrations en éléments majeurs et mineurs, ainsi que les volatils (L.O.I.) par fluorescence X.

### ***Attaque chimique***

Le principe de l'attaque chimique utilisée est de mélanger des acides forts (fluorhydrique et perchlorique) à des poudres de roches dans des Savilex® Teflon® à travers différentes étapes (attaques et évaporations) afin de casser les liaisons atomiques et ainsi permettre leurs analyses quantitatives par spectrométrie de masse. La procédure de l'attaque chimique HClO<sub>4</sub>-HF est détaillée dans l'annexe A.2.

Le jour de l'analyse ICP-MS, les solutions sont diluées à 1:1000 afin d'éviter la saturation des éléments lors de l'analyse. Trois blancs sont préparés et subissent les mêmes étapes (attaques et évaporations) que les échantillons afin d'analyser la contamination au cours de la procédure de digestion. Les standards permettent de vérifier l'exactitude des résultats.

### *Principe*

Les solutions obtenues après l'attaque chimique sont introduites en utilisant un micro-nébuliseur auto-aspirant fonctionnant à un taux de 0,2 ml/min et une chambre de pulvérisation de type Scott dans le spectromètre de masse Agilent 7700x. Les éléments et masses correspondantes analysés sont :  $^7\text{Li}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{68}\text{Zn}$ ,  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{123}\text{Sb}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{167}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{173}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{177}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{238}\text{U}$ . Les analyses sont répétées trois fois pour chaque élément.

Le spectromètre de masse ICP-MS Agilent 7700x est un spectromètre quadripôle, composé d'une cellule de collision sous flux d'argon permettant de réduire les interférences. Ce spectromètre est constitué d'un analyseur quadripolaire et d'un détecteur. L'analyseur, constitué de barreaux aimantés, permet de séparer les ions de masse différente. A un courant donné appliqué aux barreaux, un seul type d'ion, caractérisé par un rapport masse/charge donné, aura une trajectoire rectiligne lui permettant de traverser le quadripôle et d'atteindre l'analyseur. Une fois séparés, les ions sont envoyés au détecteur qui mesure le nombre d'impacts d'ions par unité de temps pour chaque masse. Les ions sélectionnés sont détectés par un détecteur discret de dynode (multiplicateur d'électrons secondaires, SEM) et convertis en un signal électrique. Ce signal est traité en nombre de coups par seconde et converti en concentration d'élément en utilisant les étalons.

### *Procédure analytique*

La procédure analytique est composée du passage :

- d'un « blanc machine » et de standards internes composés de solutions ultra-pures enrichies en In et Bi (1ppb), pour vérifier la contamination instrumentale, la dérive instrumentale et les variations de sensibilités au cours de l'analyse ;
- de trois « blanc chimie » pour vérifier la contamination lors des attaques chimiques ;
- des solutions standards multi-élémentaires (Merck) d'étalonnage ;
- de 5 standards internationaux (UB-N, BIR-1, BHV-O, JP1 et DTS-2b) ;
- de 17 échantillons.

L'analyse des échantillons dure environ 60 secondes, précédées d'une minute pour stabiliser le signal. Une procédure de rinçage contenant une solution de 10% de HNO<sub>3</sub> et une solution de 2% de HNO<sub>3</sub> est effectuée entre chaque analyse.

### *Standardisation et calibration*

Les concentrations sont déterminées en mode He [1] ou non [2] par des étalonnages externes préparés quotidiennement à partir de solutions multi-élémentaires Merck avec des concentrations comprises entre 0,25 et 5 ppb ; excepté le néobium Nb et le tantane Ta. Le



passage de blancs permet de corriger la contamination instrumentale et la contamination liée à la procédure de digestion chimique et de dilution. Les standards internationaux comprenant des standards proches du matériel analysé (UB-N une serpentine, JP1 une péridotite et DTS-2b une dunite) et des standards différents (BIR-1 un basalte d'Islande, BHV-O un basalte) sont utilisés afin de calibrer les données et vérifier la qualité des mesures et du traitement des données.

### Traitement et correction des interférences

Certains isotopes ont des interférences causées par la formation d'ions poly-atomique ayant la même masse molaire que l'isotope analysé. Ces ions interférant se forment par interaction avec l'oxygène et l'hydrogène lors de l'introduction des échantillons par nébulisations. Afin de limiter ces interférences, une cellule de collision permet de neutraliser les ions interférant mais certaines interférences ont encore lieu. Les données sont alors corrigées des interférences principales sur Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Hf. Ces interférences sont corrigés à l'aide d'équations basées sur des solutions de calibration externes ayant différentes concentrations en zirconium (Zr), hafnium (Hf), plomb (Pb), thorium (Th), uranium (U), rubidium (Rb), baryum (Ba), strontium (Sr), et en terres rares REE. Les solutions de calibration permettent de tracer des droites de calibrations en fonction des concentrations connues, le facteur de dilution et l'intensité coups/seconde mesurée. Les équations des corrections des concentrations compte tenu des interférences sont les suivantes :

<i>Isotope</i>	<i>Interférences</i>	<i>Facteur de correction</i>
<i>Eu 151</i>	$^{151}\text{Eu} = I(151) - ^{135}\text{BaOH} - ^{134}\text{BaOH}$	(Eu/Ba)
<i>Gd 157</i>	$^{157}\text{Gd} = I(157) - ^{141}\text{PrO} - ^{134}\text{CeOH}$	(Gd-Gd/Pr*Pr)/Ce et (Gd/Pr)
<i>Tb 159</i>	$^{159}\text{Tb} = I(159) - ^{143}\text{NdO} - ^{142}\text{NdOH}$	(Tb/Nd)
<i>Dy 163</i>	$^{163}\text{Dy} = I(163) - ^{147}\text{SmO} - ^{146}\text{NdOH}$	(Dy-Dy/Sm*Sm)/Nd et (Dy/Sm)
<i>Ho 165</i>	$^{165}\text{Ho} = I(165) - ^{149}\text{SmO} - ^{148}\text{SmOH} - ^{148}\text{NdOH}$	(Ho-Ho/Sm*Sm)/Nd et (Ho/Sm)
<i>Er 167</i>	$^{167}\text{Er} = I(167) - ^{151}\text{EuO}$	Er/(Eu-Eu/Ba*Ba)
<i>Tm 169</i>	$^{169}\text{Tm} = I(169) - ^{153}\text{EuO}$	Tm/(Eu-Eu/Ba*Ba)
<i>Yb 174</i>	$^{173}\text{Yb} = I(173) - ^{157}\text{GdO}$	Yb/(Gd-Gd/Pr*Pr-Gd/Ce*Ce)
<i>Lu 175</i>	$^{175}\text{Lu} = I(175) - ^{159}\text{TbO}$	Lu/(Tb-Tb/Nd*Nd)
<i>Hf 178</i>	$^{178}\text{Hf} = I(178) - ^{162}\text{DyO}$	Hf/(Dy-Dy/Sm*Sm-Dy/Nd*Nd)

Le néobium Nb de masse 93 et le tantane Ta de masse 181 n'ont pas d'interférence avec d'autres isotopes mais ils sont présents dans les composés des capillaires en Teflon. Ainsi le Nb et le Ta peuvent être remobilisés lors des analyses. Les concentrations en Nb et le Ta sont alors surestimés. Les concentrations en Nb et en Ta sont calculées à l'aide d'équations

prenant en compte les concentrations des éléments ayant des propriétés d'ionisation proches : le zirconium Zr et le hafnium Hf (d'après Jochum et al., 1990). Les droites de calibration du Zr et d'Hf permettent de calculer les concentrations en Nb et Ta, suivant les équations:

$$C_{Nb93} = \left( \frac{I_{Nb93}}{I_{Zr90}} \right) \left( \frac{M_{Nb93}}{M_{Zr90}} \right) (C_{Zr90}) (RSF_{Nb/Zr})$$

Où  $C_{Nb93}$  et  $C_{Zr90}$  sont les concentrations respectivement en Nb et en Zr;  $I_{Nb93}$  et  $I_{Zr90}$  sont les mesures en coups/sec des masses 93 et 90 ;  $M_{Nb93}$  et  $M_{Zr90}$  sont les masses molaires de Nb et Zr respectivement et  $RSF_{Nb/Zr}$  est le facteur de sensibilité contrôlé par les différences d'ionisation, de transmission et de détection entre Nb et Zr. Il est calculé à partir d'une solution à 10 ppb de  $^9Be$ ,  $^{59}Co$ ,  $^{115}In$ ,  $^{140}Ce$ ,  $^{208}Pb$ ,  $^{209}Bi$  et  $^{238}U$ .

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

Où  $C_{Ta181}$  et  $C_{Hf178}$  sont les concentrations en Ta et en Hf respectivement ;  $I_{Ta181}$  et  $I_{Hf178}$  sont les mesures en coups/sec des masses 181 et 178 ;  $M_{Ta181}$  et  $M_{Hf178}$  sont les masses molaires de Ta et Hf respectivement et  $RSF_{Ta/Hf}$  est le facteur de sensibilité contrôlé par les différences d'ionisation, de transmission et de détection entre Ta et Hf.

Les interférences sur Pr et Ta sont également corrigées postérieurement à l'aide des standards internationaux externes. Le Pr et le Ta peuvent former des complexes, si l'évaporation et le séchage ne sont pas été assez efficaces.

### III.3.3 Analyses géochimiques in-situ des éléments en traces : ICP-MS par ablation laser (LA-ICP-MS)

La composition des éléments en traces in-situ dans les serpentines et les carbonates a été déterminée à l'aide d'un système d'ablation laser (Plateforme GeoLas Q+ dotée d'un laser Excimer CompEx102) couplé à un spectromètre de masse à source plasma (ThermoFinnigan Element XR). Les analyses ont été réalisées sur des lames épaisses d'environ 100  $\mu m$  (du même bloc que les lames minces 30  $\mu m$  préalablement analysées à la microsonde électronique). Les zones analysées à la microsonde électronique ont été soigneusement localisées sur les lames épaisses optiquement.

#### *Principe*

Le LA-ICP-MS possède un système d'ablation laser (LA) constitué d'une plate-forme automatisée Microlas (Geolas Q +) avec un laser Excimer Compex 102 de 193 nm de LambdaPhysik. Le faisceau laser formé par un mélange de gazs rares (Ar, Kr, ou Xe) et d'halogènes (F, Cl, Br) est pulsé et focalisé jusqu'à une cellule d'ablation de 30  $cm^3$  contenant

la lame épaisse, sous hélium pour améliorer la sensibilité et réduire le fractionnement. Le volume ablaté dépend de la taille du spot. Dans notre cas, un spot de 102  $\mu\text{m}$  a été utilisé. Les particules ablatées sont ensuite conduites par un flux d'He, d'Ar et de N<sub>2</sub> (ajoutés à la sortie de la cellule) dans la torche plasma. Les particules sont nébulisées puis atomisées et ionisées à haute température dans la torche plasma à Ar. Les ions produits sont ensuite focalisés par un quadripôle puis envoyés à travers un détecteur de type cage de Faraday (taux de comptage de 109 coups). Le détecteur de type Faraday évite la surestimation des concentrations des éléments et les interférences en détectant exclusivement la charge d'isotopes. Les ions sont ensuite conduits vers un mono-collecteur qui mesure le nombre d'impacts d'ions par unité de temps pour chaque isotope. On obtient ensuite un spectre temporel du nombre de coups reçus par unité de temps pour chaque isotope mesuré.

### ***Conditions d'analyse***

Les éléments en traces analysés dans les carbonates et les serpentines sont : <sup>7</sup>Li, <sup>11</sup>B, <sup>45</sup>Sc, <sup>47</sup>Ti, <sup>51</sup>V, <sup>52</sup>Cr, <sup>53</sup>Cr, <sup>55</sup>Mn, <sup>59</sup>Co, <sup>62</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu, <sup>66</sup>Zn, <sup>85</sup>Rb, <sup>88</sup>Sr, <sup>89</sup>Y, <sup>90</sup>Zr, <sup>93</sup>Nb, <sup>123</sup>Sb, <sup>121</sup>Sb, <sup>137</sup>Ba, et <sup>139</sup>La, <sup>140</sup>Ce, <sup>141</sup>Pr, <sup>146</sup>Nd, <sup>147</sup>Sm, <sup>151</sup>Eu, <sup>157</sup>Gd, <sup>159</sup>Tb, <sup>163</sup>Dy, <sup>165</sup>Ho, <sup>167</sup>Er, <sup>169</sup>Tm, <sup>173</sup>Yb, <sup>175</sup>Lu, <sup>177</sup>Hf, <sup>181</sup>Ta, <sup>208</sup>Pb, <sup>232</sup>Th and <sup>238</sup>U. Certains éléments ou masse ont été écartés en raison d'interférence poly-atomiques. Les conditions d'analyse sont une énergie de laser de 10-12 J cm<sup>2</sup>, une fréquence de 7 - 8 Hz et une taille de faisceau de 102  $\mu\text{m}$ . Une pré-ablation à 122  $\mu\text{m}$  de quelques secondes est réalisée avant chaque mesure. Le temps d'analyse est d'environ 1 minute précédé d'une analyse du bruit de fond pendant 1 minute 15 secondes.

### ***Calibration et standardisation***

Une calibration sur un verre rhyolitique synthétique NIST 612 (compositions de Pearce et al., 1997) est nécessaire entre chaque session (d'environ 10 analyses). Un basalte de référence BIR-1G est également analysé entre chaque session afin de vérifier l'exactitude des analyses et de quantifier de possibles problèmes analytiques au cours de la journée.

Les données sont ensuite traitées à l'aide du logiciel Glitter® (Griffin et al., 2008) en utilisant une méthode d'ajustement linéaire. Les concentrations en CaO et SiO<sub>2</sub> (pds %) analysées à la microsonde électronique sont utilisées comme standards internes afin de corriger des effets de la matrice et de calculer les concentrations en éléments en traces des carbonates et des serpentines respectivement. Les signaux ont été filtrés des pics et examinés dans le cas de signaux complexes résultants de fortes hétérogénéités de phases. Ce traitement permet de convertir le signal en coups/sec en concentration à l'aide des concentrations connues du NIST et des corrections internes en CaO et SiO<sub>2</sub>. Un traitement supplémentaire a été réalisé afin de supprimer les analyses dont les valeurs sont inférieures à la limite de détection et dont l'erreur est > 50% de la mesure. La sensibilité et la reproductibilité des analyses sont répertoriées dans la Table III.2 et III.3.

**Table III.2 :** Moyenne et écart moyen  $1\sigma$  de la sensibilité instrumentale calculée à parti des mesures du NIST612 (nombre de coups/sec) pour les différentes masses analysées, avec un spot de 102  $\mu\text{m}$ , de chaque jour d'analyse

27/10/2016	Moyenne n=13	$1\sigma$	08/12/2016	Moyenne n=5	$1\sigma$	16/03/2017	Moyenne n=13	$1\sigma$	29/03/2017	Moyenne n=17	$1\sigma$	24/04/2018	Moyenne n=14	$1\sigma$
Li7			Li7	6709	276	Li7	4991	500	Li7	1713	859	Li7	10479	2926
Sc45	2136	158	Sc45	11078	553	Sc45	30324	1793	Sc45	14881	6522	Sc45	35771	8384
Ti47	188	17	Ti47	1082	58	Ti47	2491	139	Ti47	1268	531	Ti47	2685	627
Ti49	142	11	Ti49	814	40	Ti49	1887	106	Ti49	943	393	Ti49	2061	464
V51	2284	226	V51	14287	646	V51	28974	1958	V51	14835	6555	V51	30562	6487
Cr52	1728	228	Cr52	10983	364	Cr52	23460	2646	Cr52	12173	6036	Cr52	25077	6682
Cr53	189	23	Cr53	1207	75	Cr53	2615	318	Cr53	1355	693	Cr53	2790	785
Mn55	2089	232	Mn55	12545	693	Mn55	31146	4003	Mn55	14988	7875	Mn55	34628	10049
Co59	2308	271	Co59	14646	706	Co59	33186	3333	Co59	16420	8320	Co59	33564	9660
Ni62	77	9	Ni62	517	32	Ni62	1153	131	Ni62	576	301	Ni62	1177	354
Cu63	1411	151	Cu63	9321	448	Cu63	21446	2407	Cu63	10340	5469	Cu63	21436	6594
Zn66	353	61	Zn66	2821	168	Zn66	6437	630	Zn66	2790	1431	Zn66	6111	1679
Rb85	2347	209	Rb85	13502	641	Rb85	40269	3405	Rb85	14494	7290	Rb85	35856	10014
Sr88	6265	531	Sr88	30019	1460	Sr88	101594	9108	Sr88	35887	16969	Sr88	96606	28866
Y89	2777	169	Y89	10860	551	Y89	41583	1928	Y89	14841	5463	Y89	48955	11867
Zr90	1372	83	Zr90	5219	278	Zr90	18848	703	Zr90	7054	2451	Zr90	22210	5027
Nb93	2962	243	Nb93	12018	574	Nb93	38567	1896	Nb93	15505	5997	Nb93	38107	8581
Sb123	884	112	Sb123	5787	314	Sb123			Sb123	5575	2882	Sb123	14915	4716
Ba137	495	44	Ba137	2010	94	Ba137	8867	802	Ba137	2333	1101	Ba137	6469	1965
La139	3391	201	La139	10921	542	La139	51232	1888	La139	13723	4470	La139	41750	8566
Ce140	3595	251	Ce140	13227	702	Ce140	55559	2455	Ce140	14599	5220	Ce140	42928	9276
Pr141	4305	381	Pr141	15533	729	Pr141	71016	5135	Pr141	18339	7388	Pr141	54648	15199
Nd146	640	50	Nd146	2182	109	Nd146	10971	993	Nd146	2789	1147	Nd146	8818	2824
Sm147	556	39	Sm147	1874	91	Sm147	9549	976	Sm147	2436	1022	Sm147	7910	2674
Eu151	1826	142	Eu151	6515	337	Eu151	31935	3873	Eu151	8177	3754	Eu151	24899	9051
Gd157	490	36	Gd157	1641	88	Gd157	8843	1628	Gd157	2450	1375	Gd157	8309	3882
Tb159	3072	178	Tb159	9148	450	Tb159	49038	5709	Tb159	17746	6925	Tb159	46004	16948
Dy163	922	51	Dy163	2975	147	Dy163	11118	1407	Dy163	3995	1567	Dy163	14820	5338
Ho165	3739	205	Ho165	11731	537	Ho165	44202	5648	Ho165	15904	6121	Ho165	59344	20957
Er167	847	49	Er167	2627	125	Er167	9995	1337	Er167	3560	1383	Er167	13672	4896
Tm169	3629	203	Tm169	11255	545	Tm169	42537	5916	Tm169	15205	5931	Tm169	59031	21333
Yb173	616	41	Yb173	1916	88	Yb173	7203	1177	Yb173	2596	1090	Yb173	10372	4145
Lu175	3358	189	Lu175	10233	496	Lu175	38576	5835	Lu175	13900	5396	Lu175	54496	20282
Hf177	608	35	Hf177	1743	95	Hf177	6657	902	Hf177	2356	831	Hf177	9438	3289
Ta181	3017	172	Ta181	7931	420	Ta181	48325	5264	Ta181	11391	4222	Ta181	42097	15286
Pb208	1823	158	Pb208	6525	319	Pb208	30599	5980	Pb208	10018	4866	Pb208	21640	9744
Th232	4113	207	Th232	9939	409	Th232	33983	4789	Th232	11505	3060	Th232	46053	14888
U238	4875	385	U238	15522	643	U238	67667	10056	U238	14773	5642	U238	49294	18939

**Table III. 3 : Moyenne (en ppm) et écart moyen  $1\sigma$  des mesures du BIR I-G et reproductibilité des analyses par rapport aux valeurs préférentielles du BIR I-G (Jochum et al., 2016).**

27/10/2016	Moyenne n=7	Ecart moyen $1\sigma$	Exactitude %	08/12/2016	Moyenne n=4	Ecart moyen $1\sigma$	Exactitude %	16/03/2017	Moyenne n=10	Ecart moyen $1\sigma$	Exactitude %
Sc45	38.374	1.819	10.757	Li7	2.988	0.086	0.417	Li7	3.092	0.196	3.067
Ti47	6419.806	557.523	18.885	Sc45	45.303	0.212	5.355	Sc45	43.436	1.293	1.014
Ti49	6478.107	166.330	19.965	Ti47	7538.013	70.509	39.593	Ti47	6821.585	144.814	26.326
V51	325.811	8.433	0.058	Ti49	7454.703	37.902	38.050	Ti49	6915.601	124.099	28.067
Cr52	400.063	20.023	2.057	V51	331.385	3.135	1.652	V51	338.787	9.342	3.922
Cr53	409.110	14.383	4.365	Cr52	425.958	3.661	8.663	Cr52	419.110	11.874	6.916
Mn55	1298.177	26.826	11.798	Cr53	406.760	4.840	3.765	Cr53	419.006	11.984	6.889
Co59	52.499	1.102	0.959	Mn55	1436.928	20.244	2.371	Mn55	1399.904	32.736	4.887
Ni62	178.064	7.104	0.036	Co59	51.960	0.415	0.077	Co59	52.769	0.949	1.479
Cu63	110.881	3.455	6.822	Ni62	165.683	2.772	6.920	Ni62	173.456	4.240	2.553
Zn66	74.007	1.995	5.119	Cu63	114.190	1.965	4.042	Cu63	110.435	3.104	7.197
Rb85	0.218	0.020	10.732	Zn66	76.655	0.463	1.724	Zn66	77.958	1.404	0.054
Sr88	97.754	3.288	10.317	Rb85	0.239	0.019	21.066	Rb85	0.219	0.009	11.223
Y89	11.281	0.668	21.109	Sr88	103.325	0.892	5.206	Sr88	100.657	3.262	7.654
Zr90	10.771	0.631	23.061	Y89	12.978	0.148	9.248	Y89	13.096	0.364	8.420
Nb93	0.488	0.050	6.154	Zr90	12.258	0.203	12.446	Zr90	12.048	0.356	13.943
Sb123	0.521	0.046	6.964	Nb93	0.535	0.011	2.837	Nb93	0.502	0.009	3.538
Ba137	5.941	0.273	8.593	Sb123	0.557	0.026	0.580	Sb123			
La139	0.543	0.021	10.861	Ba137	5.938	0.128	8.654	Ba137	5.785	0.188	11.000
Ce140	1.754	0.088	7.181	La139	0.567	0.017	6.938	La139	0.553	0.013	9.146
Pr141	0.338	0.030	8.726	Ce140	1.745	0.024	7.672	Ce140	1.751	0.030	7.333
Nd146	2.123	0.073	10.410	Pr141	0.351	0.007	5.203	Pr141	0.333	0.009	10.081
Sm147	0.908	0.092	16.671	Nd146	2.178	0.048	8.101	Nd146	2.132	0.058	10.063
Eu151	0.480	0.046	7.074	Sm147	0.985	0.027	9.633	Sm147	0.972	0.029	10.862
Gd157	1.399	0.084	24.386	Eu151	0.502	0.036	2.901	Eu151	0.471	0.019	8.975
Tb159	0.279	0.017	20.408	Gd157	1.511	0.071	18.324	Gd157	1.488	0.090	19.578
Dy163	2.066	0.139	18.969	Tb159	0.305	0.010	12.786	Tb159	0.301	0.012	14.034
Ho165	0.436	0.036	22.219	Dy163	2.323	0.065	8.922	Dy163	2.226	0.067	12.690
Er167	1.281	0.086	24.647	Ho165	0.504	0.014	9.955	Ho165	0.493	0.017	11.946
Tm169	0.186	0.016	22.655	Er167	1.472	0.044	13.426	Er167	1.433	0.050	15.700
Yb173	1.393	0.135	15.087	Tm169	0.224	0.007	6.490	Tm169	0.214	0.008	10.917
Lu175	0.202	0.024	18.629	Yb173	1.603	0.030	2.256	Yb173	1.501	0.058	8.506
Hf177	0.419	0.044	26.466	Lu175	0.222	0.006	10.423	Lu175	0.215	0.009	13.484
Ta181	0.030	0.005	15.516	Hf177	0.448	0.006	21.404	Hf177	0.451	0.024	20.842
Pb208	4.099	0.299	10.772	Ta181	0.038	0.004	6.806	Ta181	0.035	0.002	1.611
Th232	0.025	0.007	15.381	Pb208	4.673	0.418	26.284	Pb208	4.192	0.523	13.297
U238	0.016	0.003	29.379	Th232	0.028	0.002	8.000	Th232	0.026	0.002	12.233
				U238	0.014	0.002	38.913	U238	0.016	0.001	29.443



Table III.3 : Suite

29/03/2017	Moyenne (ppm) n=9	Ecart moyen 1 $\sigma$	Exactitude %	24/04/2018	Moyenne (ppm) n=7	Ecart moyen 1 $\sigma$	Exactitude %	Valeurs préférentielles (ppm)	Ecart type 1 $\sigma$
Li7	3.031	0.163	1.037	Li7	3.023	0.042	0.762	3.000	0.700
Sc45	40.633	2.135	5.504	Sc45	42.679	0.822	0.748	43.000	3.000
Ti47	6496.980	85.353	20.314	Ti47	6414.511	172.156	18.787	5400.000	200.000
Ti49	6532.793	134.527	20.978	Ti49	6588.154	93.318	22.003	5400.000	200.000
V51	325.327	5.028	0.207	V51	337.769	2.078	3.610	326.000	32.000
Cr52	400.829	14.218	2.252	Cr52	415.609	4.808	6.023	392.000	24.000
Cr53	409.831	5.748	4.549	Cr53	421.573	4.235	7.544	392.000	24.000
Mn55	1399.616	40.992	4.907	Mn55	1315.634	10.402	10.612	1471.831	77.465
Co59	52.713	0.670	1.372	Co59	53.294	0.289	2.489	52.000	5.000
Ni62	171.218	3.520	3.810	Ni62	175.346	1.891	1.491	178.000	18.000
Cu63	112.750	2.340	5.252	Cu63	111.939	1.153	5.934	119.000	12.000
Zn66	78.494	1.875	0.634	Zn66	82.809	1.073	6.165	78.000	17.000
Rb85	0.192	0.007	2.420	Rb85	0.193	0.006	1.965	0.197	0.007
Sr88	97.939	2.728	10.148	Sr88	100.640	1.031	7.670	109.000	2.000
Y89	12.201	0.830	14.678	Y89	13.383	0.128	6.414	14.300	1.400
Zr90	11.279	0.675	19.437	Zr90	12.130	0.157	13.357	14.000	1.200
Nb93	0.498	0.014	4.209	Nb93	0.481	0.011	7.500	0.520	0.040
Sb123	0.561	0.020	0.119	Sb123	0.565	0.009	0.944	0.560	0.090
Ba137	5.708	0.175	12.188	Ba137	5.957	0.091	8.352	6.500	0.070
La139	0.545	0.019	10.527	La139	0.571	0.011	6.169	0.609	0.020
Ce140	1.713	0.041	9.347	Ce140	1.796	0.010	4.966	1.890	0.040
Pr141	0.318	0.013	13.964	Pr141	0.336	0.004	9.305	0.370	0.020
Nd146	2.013	0.119	15.059	Nd146	2.184	0.030	7.866	2.370	0.030
Sm147	0.939	0.055	13.863	Sm147	0.987	0.018	9.476	1.090	0.020
Eu151	0.463	0.028	10.423	Eu151	0.483	0.009	6.632	0.517	0.005
Gd157	1.418	0.209	23.375	Gd157	1.500	0.127	18.927	1.850	0.020
Tb159	0.288	0.021	17.778	Tb159	0.313	0.006	10.449	0.350	0.040
Dy163	2.169	0.152	14.959	Dy163	2.327	0.037	8.762	2.550	0.020
Ho165	0.468	0.035	16.448	Ho165	0.515	0.009	8.036	0.560	0.030
Er167	1.376	0.116	19.085	Er167	1.509	0.021	11.210	1.700	0.020
Tm169	0.204	0.016	14.977	Tm169	0.224	0.005	6.637	0.240	0.030
Yb173	1.409	0.087	14.058	Yb173	1.541	0.021	6.010	1.640	0.030
Lu175	0.204	0.018	17.594	Lu175	0.228	0.001	8.047	0.248	0.009
Hf177	0.415	0.041	27.115	Hf177	0.488	0.012	14.411	0.570	0.030
Ta181	0.034	0.002	6.698	Ta181	0.033	0.001	9.603	0.036	0.006
Pb208	3.598	0.139	2.763	Pb208	3.619	0.055	2.201	3.700	0.300
Th232	0.026	0.005	13.556	Th232	0.028	0.001	7.571	0.030	0.002
U238	0.015	0.002	33.575	U238	0.017	0.001	27.602	0.023	0.006

### III. 4 Analyses isotopiques

Les compositions isotopiques en carbone  $\delta^{13}\text{C}$  et en oxygène  $\delta^{18}\text{O}$  des carbonates ont été analysées sur roche totale (en "micro-bulk-rock") et sur lames minces. L'analyse élémentaire en carbone (Carbone Total TC et Carbone Organique TOC) a été réalisée sur roche totale (en "micro-bulk-rock"). La composition en oxygène  $\delta^{18}\text{O}$  des serpentines a été mesurée sur lames minces.

#### III.4.1 Analyses isotopiques en "micro-bulk-rock"

Une première analyse isotopique a été réalisée sur poudres provenant de mini-carottes forées à différents endroits de la carotte pluri-centimétriques prélevée en Oman (voir III.1.3). Les analyses isotopiques "micro-bulk-rock" en oxygène et en carbone ont été réalisées en utilisant un système de préparation et d'introduction « Thermo-Fisher GasBench » couplé à un spectromètre de masse Delta V à l'IPGP (Paris, France).

##### *Procédure de préparation des échantillons*

La première étape de la procédure de l'analyse isotopique est de peser les échantillons et les standards. 0,5 à 0,7 mg de poudre provenant des veines de carbonates et 2 à 15 mg de poudre provenant de la matrice serpentinisée et carbonatée ont été prélevées. Six standards de calcite pure (RII, A, M) et de dolomite pure (Cri, MI, T) ont été utilisés pour calibrer la composition isotopique. 0.4 à 0.55 mg de standards ont été prélevés pour vérifier la reproductibilité entre chaque série de 5 échantillons ainsi qu'une gamme de 0.05 à 1 mg (0.05-0.2-0.3-0.55-0.8-1 mg) des standards RII et Cri afin de calculer la linéarité permettant d'obtenir la composition isotopique des échantillons. Ces poudres sont placées dans des flacons dans lesquelles de l'hélium pure est envoyé pour chasser l'air (« flush »). De l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) est introduit dans les flacons permettant la décomposition de la calcite après 4h à température ambiante avec une agitation mécanique. Le  $\text{CO}_2$  libéré durant l'attaque est ensuite mesuré au spectromètre de masse. Après l'analyse et un second « flush » d'hélium afin d'éliminer tout le  $\text{CO}_2$  produit par la décomposition de la calcite, de l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) est de nouveau introduit dans les flacons permettant la décomposition de la dolomite après 4h à 90°C avec une agitation mécanique. Le  $\text{CO}_2$  produit est mesuré par le spectromètre de masse.

##### *Principe*

Le principe de la mesure est basé sur le couplage d'un système de préparation et d'introduction « Thermo-Fisher GasBench » et un spectromètre de masse Delta V. Le système Thermo-Fisher GasBench II est composé de deux aiguilles, une permettant d'envoyer de

l'hélium dans les échantillons (un « flush » avant chaque analyse) et une pour prélevée le gaz produit lors de l'attaque acide. Le gaz passe, sous flux d'hélium continu, à travers plusieurs pièges à eau, des membranes à piégeage d'ions, des boucles et une colonne chromatographique chauffée à 60°C afin de purifier le CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> est ensuite analysé par un spectromètre de masse Delta V possédant une source tungstène. Les ions sont accélérés par un champ magnétique et déviés selon leur masse. Trois collecteurs permettent de collecter les ions en fonction de la masse 44 (<sup>12</sup>C + 2\*<sup>16</sup>O), la masse 45 (<sup>13</sup>C + 2\*<sup>16</sup>O) et la masse 46 (<sup>12</sup>C + <sup>16</sup>O + <sup>18</sup>O). On obtient un signal composé d'un pic standard de l'hélium, puis des pics de l'échantillon de la masse 44, 45 et 46. Le signal est intégré et traité afin de calculer l'intensité en chaque masse et ainsi les compositions isotopiques en δ<sup>13</sup>C brut et δ<sup>18</sup>O brut. Pour améliorer la précision et la fiabilité des données, chaque mesure a été répétée six fois et les échantillons ont été analysés deux à trois fois. Chaque donnée en δ<sup>13</sup>C et δ<sup>18</sup>O correspond à la moyenne sur six mesures.

### ***Calibration et standardisation***

La reproductibilité des mesures est vérifiée à l'aide des mesures des standards au début, à la fin et entre chaque série de 5 mesures d'échantillon. Les données sont ensuite corrigées à l'aide d'une équation linéaire en fonction de la masse. Cette équation est basée sur les mesures de la gamme de 0.05 à 1 mg des standards (RII et Cri) permettant de corriger les mesures en δ<sup>13</sup>C et δ<sup>18</sup>O des échantillons en fonction de la masse. Les données sont également corrigées en fonction d'une équation entre les valeurs vraies en δ<sup>13</sup>C et δ<sup>18</sup>O des standards et les valeurs mesurées. Les données en δ<sup>13</sup>C et δ<sup>18</sup>O sont ensuite exprimées en utilisant la notation delta conventionnelle (δ) en ‰ versus SMOW pour l'isotope de l'oxygène et PDB pour l'isotope du carbone. La précision moyenne de cette méthode est de 0,058% pour δ<sup>13</sup>C<sub>PDB</sub> et de 0,075% pour δ<sup>18</sup>O<sub>SMOW</sub>.

### **III.4.2 Analyse élémentaire du carbone : Carbone Totale (TC) et Carbone Total Organique (TOC).**

Des mini-cartes ont été prélevées de la matrice serpentinisée puis concassées afin d'analyser le Carbone Totale (TC) et Carbone Total Organique (TOC). Entre 200 et 340 mg de poudres ont été prélevées pour l'analyse du carbone organique et le reste entre 150 et 200 mg pour l'analyse du carbone totale.

#### ***Principe***

L'analyse du carbone organique nécessite généralement un traitement de l'échantillon en condition acide (HCl) afin d'éliminer les carbonates présents. L'analyse est ensuite réalisée sur le résidu dé-carbonaté de l'attaque acide (pour le carbone organique) et sur l'échantillon

total (pour le carbone totale) par combustion en tube scellé par un analyseur élémentaire EA couplé à un spectromètre de masse Conflo IV. L'analyseur élémentaire utilisé possède 2 fours : le premier à 1020°C permettant l'oxydation de la matière (étain + oxydant) et le second à 650°C qui engendre la réduction (cuivre réducteur). Le gaz passe ensuite à travers des pièges à eau et une colonne chromatographique. Une interface « open split » permet d'envoyer qu'une partie du gaz (dilution). Cette analyse se fait sous flux d'hélium et d'oxygène. Les données obtenues sont l'intensité de la masse 44 et  $\delta^{13}\text{C}$  brut des échantillons non décarbonatés pour l'analyse du carbone totale et des échantillons décarbonatés pour le carbone organique.

### ***Calibration et standardisation***

Les standards utilisés pour la vérification et la correction des mesures sont un graphite, CAP et LC. De plus différents test sont réalisés en début d'analyse : analyse de la masse 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et 40 (fuite d'Argon).

Différents traitement sont réalisés pour obtenir les mesures en  $\delta^{13}\text{C}$  et de concentration du carbone totale et organique. Les données sont tout d'abord corrigées à l'aide d'une équation linéaire en fonction de la masse uniquement pour les mesures qui ont des intensités en dessous de 2.7 V (au-dessus, on considère le signal stable). Le calcul de la linéarité est basé sur les mesures de la gamme de 0.01 à 0.14 du standard Graphite. Les données en  $\delta^{13}\text{C}$  sont ensuite corrigées en fonction d'une équation entre les valeurs vraies en  $\delta^{13}\text{C}$  et les valeurs mesurées des standards (Graphite, CAP et LC). Les concentrations en carbone total (TC) et organique (TOC) sont calculées en utilisant une droite d'étalonnage des mesures du standard Graphite sachant que le graphite est composé de 85.6% de carbone. Les mesures en carbone inorganique (TOC) sont ensuite recalculées par rapport à la masse de l'échantillon initial avant la décarbonatation afin de déterminer la concentration du carbone organique dans l'échantillon initial. On obtient alors  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ , TC (ppm), TOC (ppm).

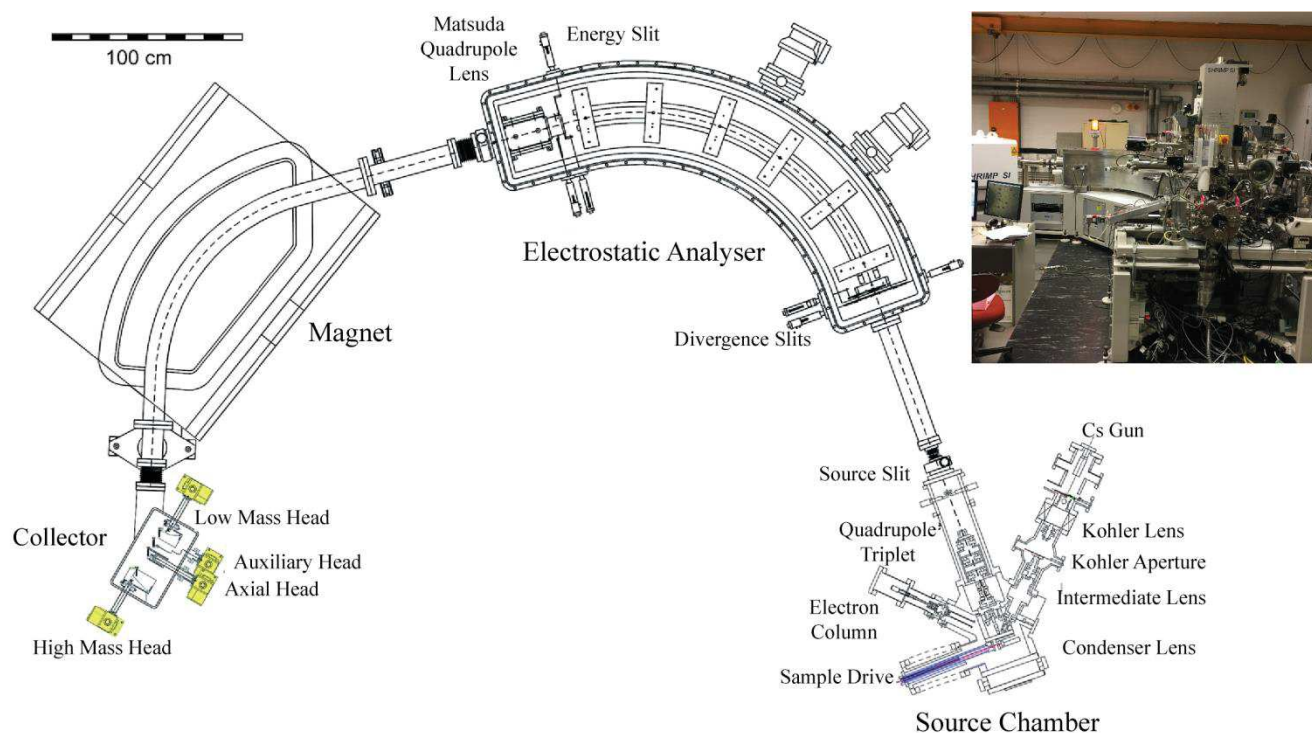
### **III.4.3 Analyses isotopiques in-situ**

Les compositions isotopiques in situ en  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  des carbonates et en  $\delta^{18}\text{O}$  des serpentines ont été analysées à l'aide de SHRIMP SI à l'Australian National University (ANU, Canberra, Australie ; Figure III.5).

### ***Principe***

SHRIMP-SI est un spectromètre de masse à ions secondaires avec un collecteur multiple conçu spécifiquement pour l'analyse des isotopes stables (Ireland et al., 2008). Les mesures ont été réalisées avec un faisceau primaire de  $3,5 \text{ Cs}^+$  et une taille de spot de 25-30  $\mu\text{m}$ . Le spectromètre de masse SHRIMP-SI est composé d'un canon à électron, de bobines de

Helmholtz et un multi-collecteur avec des cages de Faraday. Le canon à électrons crée un faisceau d'électrons défocalisé afin de minimiser la charge à la surface de la lame mince. Les bobines de Helmholtz permettent de minimiser la dispersion isotopique pendant le transport d'ions en raison des champs magnétiques parasites. Le multi-collecteur composé de deux cages de Faraday permet de mesurer les rapports isotopiques des ions de différentes masses :  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ . La tension sur le Faraday de faible masse est d'environ 6,5-7V.



**Figure III.5:** Illustration schématique (modifiée d'après Turner et al., 2015) et photographie en insert du spectromètre de masse à ions secondaires SHRIMP-SI, à l'ANU, Canberra, Australie

### Traitement des données

Les données ont été traitées en utilisant le logiciel POXI-MC (développé spécifiquement pour la réduction des données SHRIMP par Peter Lanc, ANU). Le traitement des données comprend la soustraction du bruit de fond, la normalisation des émissions d'ions secondaires induites par les électrons (EISIE, correction uniquement pour les mesures isotopiques de l'oxygène: voir Ickert et al., 2008) et la correction pour la dérive du FMI.

### Procédure d'analyse des carbonates : Calibration et standardisation

Pour l'analyse des carbonates, les mesures isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  ont été effectuées sur des spots proches l'un de l'autre sur une même phase. Plusieurs mesures ont été rejetées en raison du mélange des phases de carbonates et de la contamination par la serpentine.



Deux standards de calcite NBS18 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 7.10 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -5.01 \text{ ‰}$ , Verkouteren et Klinedinst, 2004) et NBS19 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 28.65 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 1.95 \text{ ‰}$ ; Verkouteren et Klinedinst, 2004) et un standard de dolomite (Hammerfall Dolomitt AS Quarry, Sørfold, Nordland, Norvège, 67 ° 23 '29 ' Nord, 15 ° 32' 17 " Est,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 20.09 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -0.25 \text{ ‰}$ ) ont été mesurés pendant ces sessions. NBS19 et NBS18 ont été utilisés comme matériau de référence principal pour les mesures d'oxygène et les mesures de carbone respectivement.

Les valeurs moyennes en  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  mesurées sont de 28,54 ‰ pour le matériau de référence principal NBS19, et de 7,37 ‰ et 12,27 ‰ pour les matériaux de référence secondaires NBS18 et DOL, respectivement. Les valeurs moyennes en  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  mesurées sont de -5,07 ‰ pour le matériau de référence principal NBS18 et de 3,62 ‰ et -1,52 ‰ pour les matériaux de référence secondaires NBS19 et DOL respectivement. NBS19 présentait une reproductibilité de  $\pm 0,087 \text{ ‰}$  (2 erreurs standards, 2SE) et  $\pm 0,90 \text{ ‰}$  (2 écarts type, 2SD) pour  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  et  $\pm 0,56 \text{ ‰}$  (2SE) et  $\pm 0,61 \text{ ‰}$  (2SD) pour  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ . NBS18 présentait une reproductibilité de  $\pm 0,088 \text{ ‰}$  (2SE) et  $\pm 0,92 \text{ ‰}$  (2SD) pour  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  et  $\pm 0,45 \text{ ‰}$  (2SE) et  $\pm 1,79 \text{ ‰}$  (2SD) pour  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ . Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  mesuré de la référence dolomite (Hammerfall dolomite) présente une moyenne de 12,27 ‰ et donc un biais mesuré de +7,8 ‰ (différence entre la valeur mesurée et la valeur de référence de 20,09 ‰  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ), légèrement supérieure à l'étalonnage de C. Kooymans (de + 6 ‰ par rapport à la calcite, suivant l'équation:  $-0,283 \text{ ‰} * \text{poids\% MgO} + 0,2448 \text{ ‰}$ ). La correction de l'effet de la matrice en  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  entre la calcite et la dolomite a été réalisée en utilisant la correction de Kooyman (biais de matrice par rapport à la calcite de:  $-0,283 \text{ ‰} * \text{poids\% MgO} + 0,2485 \text{ ‰}$ ; communication personnelle de I. Williams).

### ***Procédure d'analyse des serpentines : Calibration et standardisation***

Les mesures en  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  sur les serpentines ont été vérifiées et corrigées en utilisant un standard d'antigorite (CdA ;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 8.32 \text{ ‰}$ ), un standard d'olivine (olivines de San Carlos, SCO ;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 5.30 \text{ ‰}$ ), un standard de lizardite (Liz ;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 5.26 \text{ ‰}$ ) et un standard de chrysotile selon deux directions perpendiculaires (Ctl-Horizontal et Ctl-Vertical ;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 4.37 \text{ ‰}$ ). Les standards de serpentines utilisés ont fait l'objet d'une thèse et d'un article (Maria) pour référencer la composition et la variation des standards.

Les valeurs moyennes en  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  sont de 8,31‰ pour l'antigorite CdA (n=41), 3,08‰ pour l'olivine SCO (n=18), 5,18‰ pour la lizardite Liz (n=14), 3,61‰ pour le chrysotile (n=14, moyenne de Ctl-H et Ctl-V). La reproductibilité est de  $\pm 0,07 \text{ ‰}$  (2SE) pour l'antigorite CdA,  $\pm 0,12 \text{ ‰}$  (2SE) pour l'olivine SCO,  $\pm 0,17 \text{ ‰}$  (2SE) pour la lizardite Liz et  $\pm 0,78 \text{ ‰}$  (2SE) pour le chrysotile Ctl. Les mesures de serpentine sont également corrigées du biais de matrice. Cette correction est basée sur la différence en  $\delta^{18}\text{O}$  entre la valeur mesurée et réelle des standards. Cette correction nécessite de connaître la nature de chaque serpentine

analysée. La correction est de -2.22 ‰ pour l'olivine SCO, -0.08 ‰ pour la lizardite Liz, -0,76 ‰ pour le chrysotile Ctl.

### III. 5 Analyses ESRF Synchrotron

#### III.5.1 Microtomographie aux rayons X

La microtomographie aux rayons X (RX) permet de réaliser des images 3D sans destruction de matériel. Une fois traitées, ces images 3D permettent de visualiser la distribution spatiale des phases, de quantifier la porosité, les pourcentages des phases et ainsi d'estimer la perméabilité et d'autres propriétés physiques. Dans notre cas, les images 3D des échantillons naturels sont complexes et permettent essentiellement de visualiser la distribution des phases et certaines structures d'intérêt (par exemple : les nodules de carbonate, la texture en « fingerprint »).

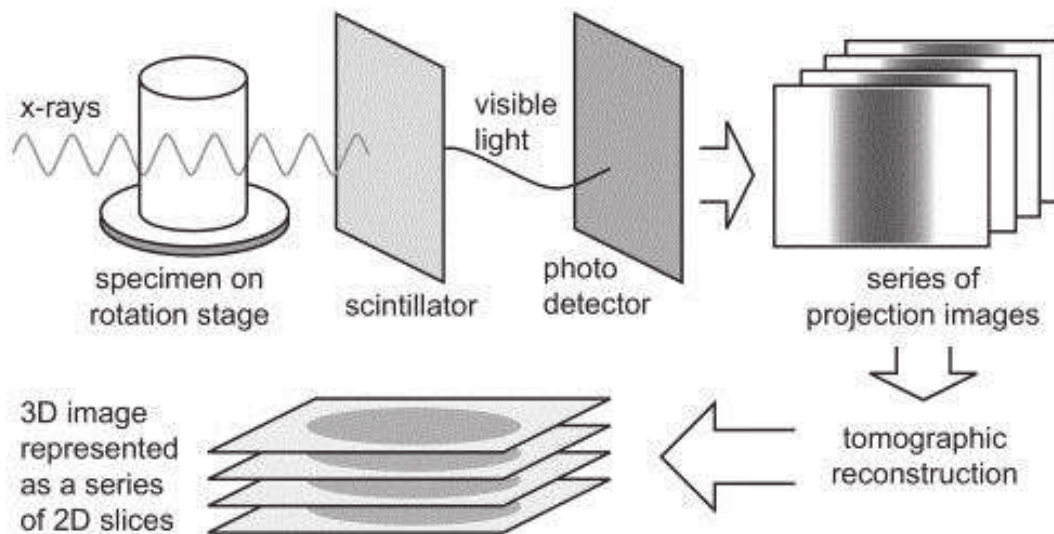
#### *Principe*

Les microtomographies aux rayons X à haute résolution ont été réalisées sur la ligne de faisceau ID19 à l'ESRF, Grenoble, France (expérience ES-277). ID19 est une ligne de haute résolution spatiale et temporelle dédiée à l'imagerie 3D. ID19 possède une longue ligne de faisceau (145 m), un ondulateur à champ magnétique élevé à intervalle variable et une source composée de onze pôles ( $B_{\max} = 1,4$  T,  $E_c, \max = 32$  keV) permettant d'avoir un faisceau homogène (spectralement et spatialement). Le faisceau est parallèle et monochromatique. L'échantillon (mini-carotte) est disposé sur un support, permettant sa rotation, perpendiculairement au faisceau. Les détecteurs sont composés de compteurs et de plusieurs caméras CCD tels que la caméra FReLoN CCD (2k, E2V). Les conditions d'analyses sont de 19 KeV et les images radiographiques 3D ont été produites à moyenne résolution de 0,65  $\mu\text{m}$  et à haute résolution de 0.18  $\mu\text{m}$ . Le temps total d'acquisition est d'environ 1 heure, et les données enregistrées sont souvent de plusieurs gigaoctets.

Pour plus d'informations se référer au site internet ESRF de la ligne ID19 : (<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID19/BeamlineDescription/GeneralDescription>)

Le principe de la microtomographie, similaire à un scanner médical, est basé sur l'enregistrement d'une série de radiographies répétées à différentes positions angulaires, produisant une série d'images projetées, nommées sinogrammes. Pour cela, l'échantillon tourne sur un axe perpendiculaire au faisceau. Cet enregistrement est répété à plusieurs hauteurs dans l'échantillon. Après des traitements mathématiques, les sinogrammes sont reconstruits et forment des images 2D, nommées slices. Chaque slice correspond à une tranche de l'échantillon à différentes hauteurs. L'image 3D est reconstruite comme une

superposition de ces slices. Sur ces images 3D, chaque voxel (pixel 3D) représente l'absorption X-ray en chaque point (Landis et Keane, 2010 ; Figure III.6).



**Figure III.6:** Illustration schématique de l'acquisition et de la reconstruction d'une image tomographique. Un traitement mathématique permet la reconstruction d'une série d'images de rayons X en une image 3D. L'image 3D est généralement présentée comme une série d'images de tranches 2D (modifié d'après Landis et Keane, 2010)

Le rayonnement X-ray du synchrotron résulte de la flexion d'un faisceau d'électron de haute énergie lié à un champ magnétique. Les rayons X-ray sont des radiations électromagnétiques à haute fréquence constituées de photons dont la longueur d'onde est dans la lumière visible (de 0.01 à 2 nm : « hard X-ray » ; de 2 à 20 nm : « soft X-ray »). Le principe des images X-ray est basé sur l'absorbance de ces rayons X. A l'échelle atomique, l'atome excité par le rayon incident éjecte un électron de l'orbitale de sa couche interne K, puis un électron des couches externes vient combler la lacune permettant à l'atome de redevenir stable et créant un photon de fluorescence X. L'énergie requise pour éjecter un électron de la couche K est dépendante de l'énergie orbitale initialement occupée par l'électron. L'absorption de la lumière lorsqu'elle traverse un matériau est une fonction logarithmique de l'absorptivité du matériau, et la distance à travers laquelle la lumière voyage (Landis et Keane, 2010). L'absorption atomique diminue lorsque la longueur d'onde diminue, donc que l'énergie des photons incidents augmente (sauf « effet de bords » ; Landis et Keane, 2010). L'absorption est fonction de la loi de Lambert-Beer :

$$I(x,y) = I_0 e^{-\mu x}$$

où  $I$  est l'intensité mesurée en un point  $(x,y)$  ;  $I_0$  est l'intensité initiale ;  $\mu$  est le coefficient d'atténuation linéaire et  $x$  est l'épaisseur du matériel. Le coefficient d'atténuation varie pour chaque matériau.

Si les rayons X traversent plusieurs phases :

$$I(x,y) = I_0 e^{-(\mu_1' + \mu_2' + \mu_3') \cdot dx} , \mu_1' = \mu_1 \cdot X$$

Où  $\mu_1$  est l'atténuation linéaire et  $X$  est la fraction volumique

Le coefficient d'absorption linéaire est fonction de la densité des phases :

$$\mu = \rho_e \left( a + \frac{Bz}{E} \right) , \rho_e = \rho \cdot \frac{Z}{A} \cdot N_{av}$$

où  $\rho_e$  est la densité électronique,  $\rho$  est le densité d'un matériau,  $A$  est le poids atomique,  $N_{av}$  est le nombre d'Avogadro. L'absorption est donc fonction de la densité des phases présentes. Les niveaux de gris dans l'image 3D sont donc fonction de l'absorption des matériaux. Si la densité est forte, l'absorption est forte et par conséquent la phase apparaîtra claire sur l'image 3D.

Les avantages de cette technique est la non-destruction du matériel, la rapidité et la haute résolution. Les rayons produits sont beaucoup plus lumineux que les rayons X conventionnels (CT), permettant un meilleur facteur d'absorption et donc un meilleur contraste entre les phases. Le faisceau entrant de haute intensité est parallèle et monochromatique, empêchant un grossissement de l'image et permettant d'avoir une haute résolution spatiale (de la taille du pixel du détecteur). Le parallélisme du faisceau simplifie la reconstruction. Le faisceau monochromatique améliore la précision de la reconstruction des images tomographiques en éliminant la question de l'énergie dépendante de l'absorption des rayons X.

Une reconstruction tomographique est nécessaire. Les algorithmes permettant la reconstruction des images sont complexes. Dans notre cas, les images 3D ont été reconstruites en utilisant pyHST (High Speed Tomography en python, créé par A. Hammersley et optimisé par A. Mirone, Mirone et al., 2014). De plus, plusieurs post-traitement ont été réalisés afin de supprimer les artefacts en particulier les artefacts en anneaux fréquents dû à l'inégalité de la sensibilité des pixels sur la caméra FReLoN CCD. L'alignement géométrique peut être également corrigé si le centrage de l'échantillon (dans notre cas la mini-carotte) avec le faisceau est mauvais. Une reconstruction est aussi réalisée puisque chaque carotte correspond à deux ou trois séries de tomographie. Cette reconstruction permet d'obtenir une image 3D de toute la longueur de la mini-carotte.

### ***Traitement des images 3D: ImageJ et Avizo***

Les images 3D ont été traitées en utilisant le logiciel Avizo® (développé par FEI Visualization Sciences Group Burlington, MA) et Image J pour effectuer la visualisation 3D. Le principe du traitement réalisé est essentiellement de segmenter les images 3D afin de visualiser les phases et les structures. Dû à la relation entre l'absorption X-ray et la densité, les nuances de gris des images 3D reflètent différentes densités donc potentiellement différentes phases et permettent ainsi de visualiser la structure interne en 3D. La segmentation passe par un seuillage arbitraire (en donnant une valeur précise de seuillage à chaque phase) ou en utilisant des fonctions automatiques de seuillages. Pour un meilleur seuillage, il faut une forte nuance entre les phases, pour cette raison le traitement sur des images en 16 ou 32 bit non réduites est essentiel.

ImageJ permet une pré-visualisation en 2D de toutes les slices (tranche 2D de l'échantillon à différentes hauteurs). Des traitements peuvent être réalisés sur les tranches 2D tels que recadrer l'image pour faire des calculs de porosité et avoir une première vue 3D grâce à des vues orthogonal de la série de slices. De plus, une segmentation rapide peut être réalisée sur les slices. Différentes segmentations sont possibles, soit manuelles soit automatiques avec différents algorithmes possibles (« K-means clustering algorithm » et « Indicator kriging »): en fonction de l'intensité des pixels ou en fonction du gradient de contraste de l'image, permettant d'obtenir les limites entre les phases (de plus fort contraste).

Le principal traitement visuel est réalisé sur le logiciel Avizo permettant une réelle visualisation 3D de l'image. La première partie du traitement consiste à extraire l'image 3D cylindrique de la carotte du fond, par différents seuillages et séparation d'objet. La deuxième partie consiste à segmenter l'image via seuillage. Plusieurs segmentations automatiques avec différents seuillages sont possibles. Cependant, le principal problème des images X-ray obtenues est une différence de luminosité le long de la carotte dû à un très léger changement ou fluctuation de la luminosité du faisceau et/ou au recalage des séries tomographiques lors de la reconstitution de la totalité de la mini-carotte. Par conséquent, le seuillage automatique engendre un très grand nombre de seuil ne correspondant pas à une différence de phase mais seulement à une différence de luminosité. Toutes les images ont ainsi été traitées manuellement, en imposant un seuil à chaque phase. Ce seuillage manuel est couteux en temps mais a permis de segmenter les phases même avec une faible différence de contraste. Ce traitement a permis de visualiser la structure interne 3D des mini-carottes, ce qui a permis de mettre en évidence la distribution et l'organisation des phases dans l'espace.



### III.5.2 Microtomographie XANES

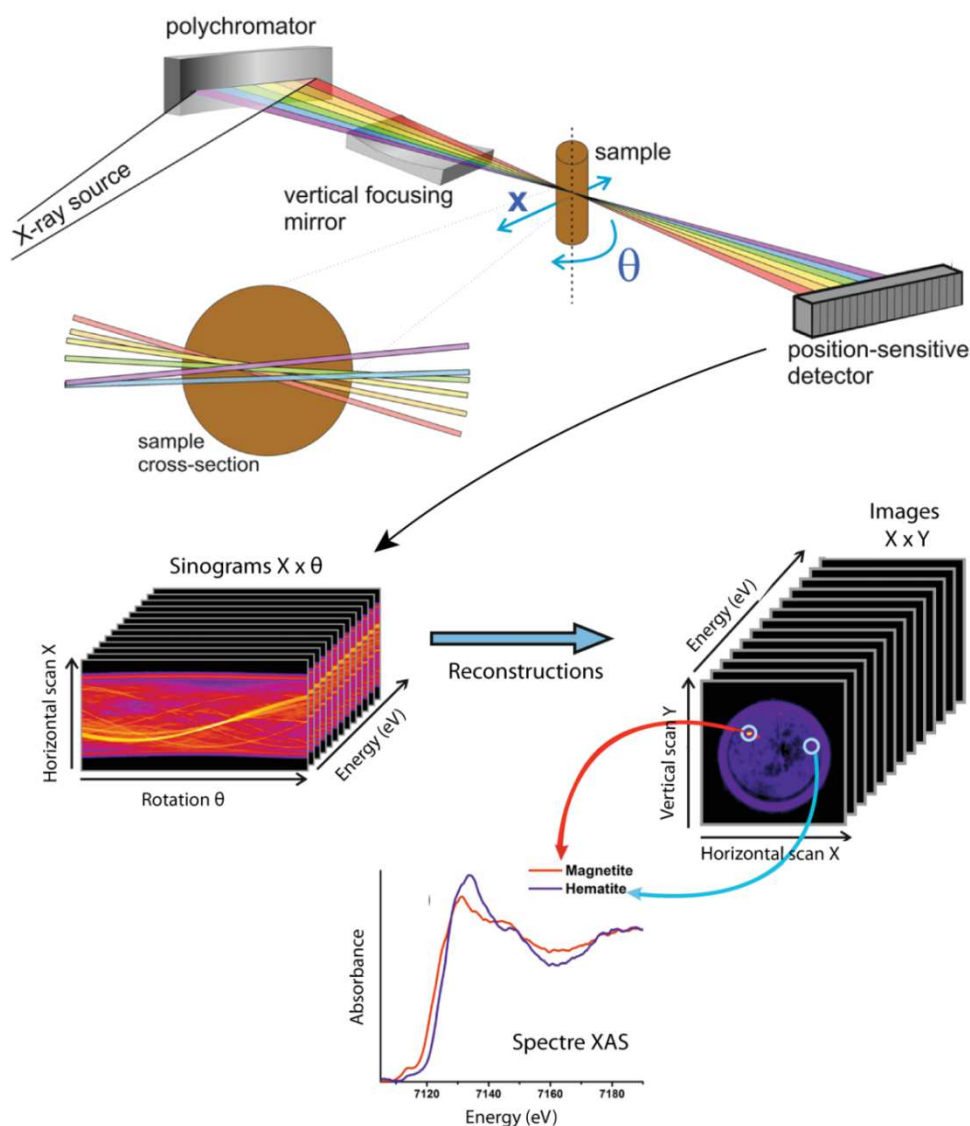
Similairement à la microtomographie X-ray, la microtomographie XANES est basée sur l'absorption des rayons X et donc sur les différents coefficients d'absorption de chaque phase. La gamme d'énergie étudiée est focalisée sur le spectre d'absorption de la couche K du Fer qui s'étend de 7050 – 7300 eV avec un seuil d'absorption du Fer autour de 7111 – 7115 eV. Une nouvelle technique innovatrice permet de réaliser des images 3D de la spéciation du fer sans destruction de matériel. Pour la première fois, cette technique a été réalisée sur des échantillons naturels (précédemment utilisées sur des alliages de métaux expérimentaux ou des fossiles). Ces images permettent de visualiser l'état redox des différentes phases (serpentes, magnétites et carbonates) dans l'espace. Dans notre cas, on s'est focalisé en particulier sur la serpentinisation des dunités de Batin caractérisée par une structure atypique les « fingerprint » correspondant à une alternance de serpentine riche en magnésium et de serpentine riche en fer /ou d'oxyde de fer. Cette structure est vraisemblablement contrôlée par différents états redox.

#### *Principe*

Les spectres XAS autour du pré-pic et du pic du Fer, ont été obtenus sur la ligne dispersive ID24 à l'ESRF, Grenoble, France (expérience ES-). ID24 est une ligne à dispersion d'énergie EXAFS optimisée pour la spectroscopie d'absorption de rayons X à haute résolution, faible acquisition de temps et à des conditions extrêmes. ID24 est une source intense de rayons X à polarisation linéaire. La gamme d'énergie des photons est réglable entre 5 et 28 keV, couvrant les seuils d'absorption des éléments entre le titane et l'uranium. La ligne possède quatre ondulateurs planaires, deux spectromètres XAS à dispersion d'énergie, un microscope optique focalisé sur 3 x 3  $\mu\text{m}$  (Horizontal x Vertical, FWHM).

Pour plus d'informations se référer au site internet ESRF de la ligne ID24: (<http://www.esrf.eu/home/UsersAndScience/Experiments/MEx/ID24.html>)

Le principe de la microtomographie XAS est similaire à la microtomographie X-ray, basé sur l'enregistrement d'une série de radiographies répétées à différentes positions angulaires lorsque l'échantillon tourne sur un axe perpendiculaire au faisceau, produisant une série d'images projetées, nommées sinogrammes (Figure III.7). Chaque sinogramme correspond une image 2D ( $X \times \theta$ ). Des sinogrammes sont collectés pour différentes énergies du spectre et pour chaque slice, i.e. à une tranche de l'échantillon. Ces slices sont répétées à différentes hauteurs dans l'échantillon, permettant de reconstruire l'image 3D. Le faisceau a une résolution de 5  $\mu\text{m}$  verticalement et de 4  $\mu\text{m}$  horizontalement. Les images 3D ont été acquises avec une résolution de 2.5  $\mu\text{m}$  horizontalement et 2  $\mu\text{m}$  verticalement. Pour chaque slice d'environ 15000 à 5000  $\mu\text{m}^2$ , il faut entre 1h et 2h30 d'analyse. Pour une image 3D de 40  $\mu\text{m}$  de hauteur (16 slices, avec un pas de 2.5  $\mu\text{m}$ ), il faut en moyenne 24 heures.



**Figure III.7:** Illustration schématique du dispositif d'acquisition et de la reconstruction d'une série de sinogrammes ( $X \times \theta$ ) en une série d'images reconstruites (= slices ;  $X \times Y$ ) où chaque pixel correspond à un spectre XANES. L'image 3D est généralement présentée comme une série d'images de tranches 2D (modifié d'après Sanchez et al., 2017)

Un spectre XAS est mesuré en chaque voxel (pixel 3D; Figure III.7). Le spectre XAS obtenu peut être subdivisé en 2 parties : le spectre XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) entre 7105 et 7150 eV comprenant le pré-seuil et le seuil d'absorption ; et le spectre EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) comprenant les oscillations lointaines (Figure III.8). Le spectre XANES permet de caractériser l'état d'oxydation et la structure de l'atome excité. Le seuil d'absorption correspond à la photo-ionisation des atomes et donc dépend de la concentration de fer dans la phase analysée. La position et la forme du seuil dépendent de la valence et de la coordinance de l'atome de Fer. Le pré-pic correspond à la migration des photons vers les couches externes, ceux-ci dépendent de la valence du Fer :  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

Une calibration est effectuée sur « Fe foil » (7,1127 keV). Cette calibration permet de calculer l'énergie du rayon incident via une équation empirique et les différents paramètres de calibration A, B, C afin d'ajuster la région spectrale.

### *Acquisition des données*

La méthode utilisée pour acquérir ces données est encore au stade de test. Différents impératifs techniques ont dû être pensés et traités pour la mise en place de cette tomographie XAS. Le premier impératif concerne l'échantillon. Les micro-échantillons de 100-200  $\mu\text{m}$  de diamètre (voir chapitre III.1.3) ont été placés dans un capillaire. Ce capillaire est ensuite délicatement cassé et mis sur un support. Le deuxième impératif concerne le support. Le support contenant le capillaire est placé sur différentes tables permettant de déplacer l'objet dans plusieurs sens (rotation, déplacements verticaux et horizontaux, Figure III.7). Afin d'aligner le centre de rotation de l'échantillon avec le microscope et avec le faisceau où la résolution est la plus petite, une technique spécifique est réalisée : à différents zooms optiques, l'échantillon est recentré au milieu à un angle de  $0^\circ$ , puis à moitié de son déplacement par rapport au centre à  $180^\circ$ , puis recentré au milieu à  $90^\circ$ . Le microscope optique est alors ajusté avec le centre de rotation de l'échantillon. Cet ensemble (échantillon + microscope) est ensuite déplacé pour s'aligner avec le faisceau focalisé en un point.

L'acquisition des images 3D se fait par différents pré-étapes. Une fois le faisceau aligné avec l'échantillon et le microscope, une grande cartographie horizontale à un angle précis est réalisée afin de repérer les échantillons (d'une durée de plusieurs heures). Une observation précise des particules en amont et lors de cette première image 2D permettent d'identifier, la ou les micro-échantillons d'intérêt. Des slices 2D sont enregistrées afin de déterminer l'angle optimal (correspondant à la plus grande épaisseur du micro-échantillon) pour les cartographies hautes résolutions. Plusieurs cartographies horizontales à différentes résolutions jusqu'à une haute résolution (de 2  $\mu\text{m}$  en verticale et 2.5  $\mu\text{m}$  en horizontale) sont réalisées sur le ou les micro-échantillons sélectionnés. Au total, 8 tomographie XAS ont été lancées mais dû à des problèmes techniques (problème dans la macro du logiciel, coupure du synchrotron, problème de stabilité du faisceau pendant toute la période de tomographie), seulement trois tomographies XAS sont utilisables (B19-ma3-2-tomo06 ; B19-v3-2-tomo02 et WD46-9-1-tomo01).

De plus, des cartographies ont été réalisées sur des lames doubles polies  $< 50\mu\text{m}$ , décollées de toute résine (protocole Aquabond similaire aux-micro-échantillons) et collées sur un support en carton. Le support en carton contenant la lame double polie est posé perpendiculairement aux rayons X afin de réduire l'absorbance par l'échantillon. Des trous dans le support en carton au niveau des zones d'intérêt permettent le passage du faisceau à travers la lame double polie. Au totale, 4 zones ont été cartographiées à différentes échelles d'une résolution de 8 x 8  $\mu\text{m}$  ou 5 x 5  $\mu\text{m}$  (H x V) à une résolution de 2 x 2.5  $\mu\text{m}$ .

### *Traitements des données*

Plusieurs traitements afin de reconstituer les tomographies 3D ont été réalisés. La première partie du traitement consiste à générer des séquences d'images correspondant à chaque slice. Ces séquences d'images représentent la gamme d'énergie du spectre XAS de 7053 à 7267 eV (avec un pas de 0.25). On obtient 951 images, chacune correspondant à une énergie, par slice (= tranche d'échantillon). Afin de générer ces séquences d'image plusieurs codes sur Python (communication personnelle de Dario Sanchez) sont appliqués. Les différents codes permettent à partir des données brutes de reconstruire les images. Le premier code consiste à générer les sinogrammes (série d'images projetées  $X \times \theta$ ) de chaque slice. Le deuxième code consiste à corriger les sinogrammes en raison de l'imprécision des moteurs (lors de la rotation) et de l'instabilité du faisceau (réinjection). Précisément, ce code permet de corriger ligne par ligne les données en normalisant la valeur d'intensité de l'absorption de l'échantillon par rapport à une valeur constante de l'intensité  $i_0$  (air au début et à la fin de chaque ligne). Cette normalisation permet de pouvoir par la suite comparer les données entre elles. Le troisième traitement correspond à un algorithme de reconstruction afin de générer des images finales ( $X \times Y$ ) de chaque slice à partir des sinogrammes et de calibrer les données. La reconstruction peut se faire selon deux algorithmes FBP (« filtered back projection ») ou SIRT. L'algorithme SIRT, qui a été choisi dans notre cas, permet une meilleure reconstruction mais le processus est plus lent (2-3h par slice). La calibration des données est réalisée suivant l'équation de calibration déterminée à l'aide du standard Fe-foil et permet de générer les 951 images correspondant à chaque énergie de la gamme XAS pour chaque slice.

La deuxième partie du traitement consiste à traiter ces images afin d'obtenir des informations sur l'état redox et la spéciation du fer des phases présentes. Pour cela un traitement est réalisé à l'aide du logiciel XasMap (Munoz et al., 2006), qui consiste à soustraire une ligne de base et de normaliser les spectres entre 0 et 1 en sélectionnant les différentes régions du spectres avant-seuil, le seuil, l'après-seuil, et la pente de spectres. Cette normalisation permet d'obtenir des images représentant la position et l'intensité du seuil. L'intensité du seuil est proportionnelle à la concentration en fer et la position du jump au rapport  $Fe^{3+}/Fe^{TOT}$  (Munoz et al., 2006 ; Andreani et al., 2013). Ces images de la position et de l'intensité du seuil de chaque slice sont ensuite visualisées en 3D à l'aide du logiciel Paraview. Après visualisation 3D, certaines zones sont choisies afin de faire une étude plus précise du pic et du pré-pic. En effet, la position du pré-pic (appelé centroïde) et l'aire (ou l'intensité) du pré-pic vont apporter une information plus précise sur l'état d'oxydation de l'atome et la symétrie du site cristallographique de l'atome de fer, respectivement. L'état d'oxydation est calculé à partir de la position en énergie du centroïde par une relation non linéaire et l'aire du pré-pic (Wilke et al., 2001). Le Fer peut occuper le site tétraédrique ou octaédrique de la serpentine (e.g., Marcaillou et al., 2011).

*Chapitre IV:*

---

**SERPENTINISATION DE L'OPHIOLITE  
D'OMAN:  
ETUDE DE LA SERPENTINISATION OCEANIQUE  
DANS LES HARZBURGITES DE WADI DIMA (WADI  
TAYIN MASSIF).**

*Ce chapitre présente sous forme d'un article les résultats obtenus lors de l'étude pétro-minéralogique, géochimique et isotopique des serpentines dans les harzburgites de Wadi Dima. Ce chapitre sera adapté pour une soumission prochaine à *Geochemica et Cosmochimica Acta*.*



## Foreword

Serpentinization and carbonatization occur at specific locations in the mantle section of the Oman Ophiolite. The Wadi Dima area, located in the southern Wadi Tayin massif, is one of the specific sites showing intense alteration of mantle rocks. It includes moderately to completely serpentinized harzburgites hosting abundant carbonates. Wadi Dima is an ideal site for studying mantle alteration due to the abundance of carbonate veins, the various degree of serpentinization and the presence of morphological and textural relations between serpentines and carbonates at the outcrop (e.g., carbonate vein with dark serpentine selvage which contrasts with typical serpentine matrix). For these reasons, Wadi Dima site was one of the first sites to host ICDP Oman DP Project drilling on the active alteration which was finally relocated at Batin.

Wadi Dima study makes it possible to investigate simultaneously serpentinization and carbonatization reactions in mantle rocks. This study permits to identify: (1) alteration geochemical signature, by comparing highly to moderately altered harzburgites; (2) spatial and temporal relations between alteration reactions; and (3) local heterogeneities at micro-scale.

This chapter focuses on serpentinization at Wadi Dima; and it is complementary to the study of Wadi Dima carbonatization described in Chapter VII. It presents a detailed petro-mineralogical and geochemical study of a series of oriented cores sampled in carbonate-hosted serpentinized harzburgites at Wadi Dima. This study provides new data and constraints concerning (1) mineralogical and geochemical processes leading to serpentinization; (2) chronology of serpentinization events; (3) composition of the fluids generating the different serpentinization events; (4) preferential pathways for fluids; (5) production of organic carbon during serpentinization.

## **Serpentinization in the Oman Ophiolite: oceanic to continental alteration processes in the Wadi Dima harzburgite (Wadi Tayin massif, Sultanate of Oman).**

J. NOËL<sup>\*1</sup>, M. GODARD<sup>1</sup>, I. MARTINEZ<sup>2</sup>, M. WILLIAMS<sup>3</sup>, F. BOUDIER<sup>1</sup> & T. MICHEL<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Géosciences Montpellier, CNRS, Univ. Montpellier, 34095 Montpellier, France (Corresponding author:

\*Julie.Noel@gm.univ-montp2.fr)

<sup>2</sup> IGP, Université Paris Diderot, 75005 Paris, France

<sup>3</sup> Research School of Earth Sciences, Australian National University, Canberra, Australia

<sup>4</sup> Laboratoire Charles Coulomb, Université de Montpellier, 34095 Montpellier, France

### **IV.1 Introduction**

Serpentinization of the mantle lithosphere is one of the major mechanism permitting energy and chemical exchanges between the deep Earth and its outer envelopes. It occurs in various tectonic settings from mid-ocean spreading ridges (e.g., Alt et al. 2013; Früh-Green et al., 2003, 2004) to subduction zones (e.g., Alt et al., 2012; Deschamps et al., 2013) and continental setting (Barnes et al., 1978; Cipolli et al., 2004; Kelemen et al., 2011; Neal and Stranger, 1985). Serpentinization is a hydration and redox reactions. It is driven by the hydration of the main constitutive minerals (olivine and pyroxenes) of the mantle lithosphere by seawater- or meteoric- derived fluids infiltrating the cooling mantle lithosphere (e.g., Früh-Green et al., 2003, 2004) and ophiolitic system (e.g., Neal and Stranger, 1985). It can generate hydrogen-rich, methane-rich and very low oxygen fugacity fluids (e.g., Allen and Seyfried, 2003, 2004; Frost, 1985, Janecky and Seyfried, 1986,), which are expelled through hydrothermal vents above active circulation systems along mid-oceanic ridges (Charlou et al., 2002; Delacour et al., 2008; Douville et al., 2002; Früh-Green et al., 2004; Proskurowski et al., 2008) and in high pH, hydrogen-rich peridotite-hosted alkaline springs in ophiolites (e.g., Barnes et al., 1978 ; Cipolli et al., 2004; Dewandel et al., 2005; Neal and Stranger, 1985; Paukert et al., 2012; Schwarzenbach et al., 2013b, 2016).

Serpentinization is a major process within the oceanic lithosphere and facilitates long-term storage of water, seawater- derived major and trace elements (e.g., REE, C, S, B, Li, Mg; Alt et al., 2013; Boschi et al., 2006, 2008; Delacour et al., 2008; Früh-Green et al., 2004). Moreover, oceanic serpentinites often contain abundant carbon (up to 7 wt%; Alt et al., 2013) as carbonate phase (e.g., Früh-Green et al., 2003, Schwarzenbach et al., 2013a) and organic carbon (e.g., hydrocarbons; Charlou et al., 2013; Delacour et al., 2008; Holm and Charlou, 2001; Ménez et al., 2018; McCollom et al., 2010). Several factors control carbon speciation during oceanic serpentinization: oxygen fugacity ( $fO_2$ ), temperature and water/rock ratio

(W/R). High activities of H<sub>2</sub> and dissolved reduced metal species have the potential to reduce carbon species such as DIC (dissolved inorganic C) and produce organic carbon components, as documented in fluids and in serpentinites (Proskurowski et al., 2008; Fischer-Tropsch-type-reduction reaction). Hydrogen and methane production during serpentinization is considered as sustaining the cycling of abiogenic carbon, microbiological systems and was possibly involved in the origin of life on Earth (Lang et al., 2018; McCollom et al., 2007, McCollom and Seewald, 2013; Ménez et al., 2012).

Oceanic serpentinization is driven by the infiltration and circulation of seawater-derived fluids commonly along deep detachment faults and fractures through exhumed mantle sections in the seafloor (Allen and Seyfried, 2004; Cannat et al., 1993; Früh-Green et al., 2003), and in ultramafic-hosted hydrothermal vents (Andreani et al., 2014; Douville et al., 2002; Früh-Green et al., 2004). It implies a diversity and variability of seawater-derived fluid compositions and a wide range of serpentinization temperatures from 150-200°C (Agrinier et al., 1996; Boschi et al., 2008; Schwarzenbach et al., 2013a) to 400°C (Agrinier et Cannat, 1997; Früh-Green et al., 1996). Serpentinization degree in the abyssal peridotites decreases with depth from fully serpentinized near the seafloor (indicating high integrated high water/rock ratios) to partially serpentinized at depth (indicating low water/rock ratios). This is partially caused by the decrease of porosity, permeability and water diffusivity with depth, resulting in restricted flow paths (Hatakeyama et al., 2017). Many studies investigate serpentinization reaction in active-tectonic zones along mid-ocean ridge; the evolution and the role of fluid flow paths of infiltrated and reacting non-tectonic layered oceanic lithosphere during cooling is relatively poorly known.

The Semail Ophiolite exposes a complete section of layered oceanic lithosphere (upper volcanics, sheeted dike complex, plutonic rocks and mantle peridotites). The mantle section of the Semail Ophiolite is composed of residual harzburgite and minor discordant dunite with evidence of melt transport and melt-rock interaction (Hanghoj et al., 2010; Godard et al., 2000). It hosts past and active hydrothermal systems inducing serpentinization (Boudier et al., 2009; Mayhew et al., 2018; Miller et al., 2016) and associated carbonatization forming various abundances of carbonate vein network and travertines (e.g., Kelemen et al., 2011). It records multi-stage hydrothermal alteration from the mid-ocean-ridge to ophiolite emplacement (Barnes et al., 1978; Clark and Fontes, 1990, Kelemen and Matter, 2008; Kelemen et al., 2011; Miller et al., 2016; Neal and Stranger, 1985; Noël et al., 2018; Paukert et al., 2012; Streit et al., 2012). The spatial distribution, composition and formation temperatures of serpentine minerals related to each stage have not yet been well-documented. Recent studies on alkaline springs and peridotite-hosted aquifers characterized by highly variable pH and alkalinity show evidence of different fluid sources and flow paths in the serpentinized peridotite basement (Dewandel et al., 2005; Neal and Stranger, 1985; Paukert et al., 2012). The fluid flow pathways and the relative contribution of alteration occurring during

oceanic hydrothermal circulation, fluid contamination during obduction and present-day serpentinization is poorly known.

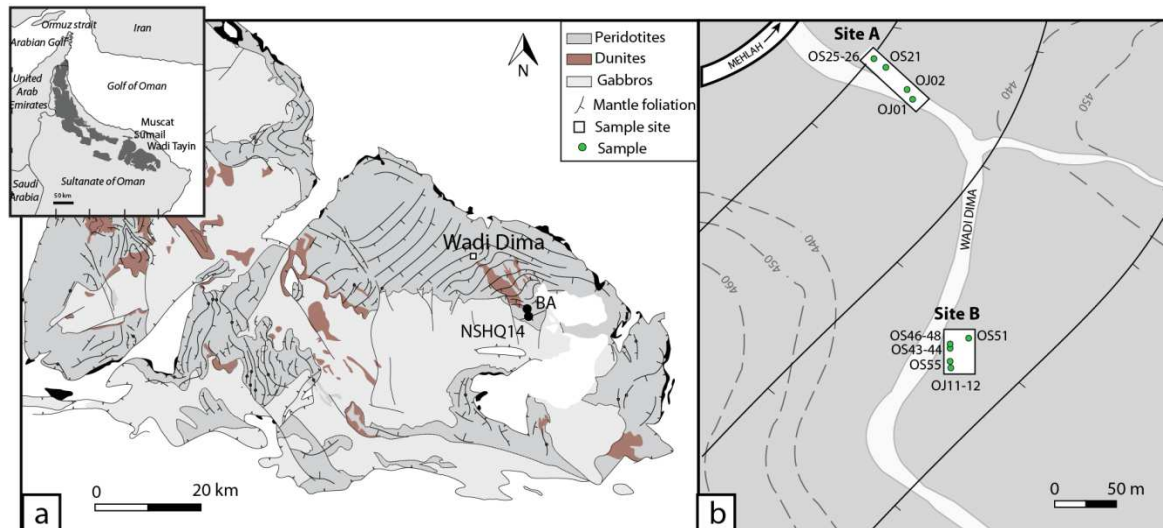
The current work presents a detailed petro-mineralogical and geochemical study of a series of oriented pluri-cm cores sampled in the Wadi Dima serpentinized peridotites (Wadi Tayin massif, Sultanate of Oman). This study permits to bring new insights on (1) the mineralogical and geochemical process driving serpentinization and flow paths in the Oman Ophiolite mantle section (2) fluid compositions and the timing of water-rock interaction forming serpentine from oceanic to continental settings. The petro-geochemical approach comprises (1) identification of serpentine variety and textures; (2) major and trace element compositions analyses in order to identify the compositions of fluids from which serpentine minerals are derived (3) oxygen isotopic composition to estimate the temperature of water-rock interaction for different serpentine generations (4) organic carbon content to characterize the speciation and sources of carbon.

## **IV.2 Geological Setting and Sampling**

The Semail Ophiolite in the Sultanate of Oman and the United Arab Emirates (Eastern part of the Arabian Peninsula; Figure IV.1) is one of the largest, best-exposed and most studied ophiolites worldwide (Boudier et Coleman, 1981; Coleman, 1981; Glennie et al., 1973; Nicolas et al., 2000; Searle and Cox, 1999). It exposes, along 500 km and over thicknesses of up to 15 km, a complete section of layered oceanic lithosphere which comprise upper volcanics, sheeted dike complex, plutonic rocks and mantle peridotites (Boudier et Coleman, 1981; Coleman, 1981; Glennie et al., 1974) overlaying a metamorphic sole, composed of amphibolite grade metamorphosed oceanic sediments and volcanic rocks. The Semail Ophiolite preserves oceanic lithosphere formed at fast-spreading mid-ocean ridge (Nicolas et al., 2000). Many studies have discussed the complex tectonic history of the formation of the oceanic lithosphere and the ophiolite emplacement relative to the thrusting/mid-ocean model (e.g., Boudier et al., 1988) or the supra-subduction zone model (e.g., Searle and Cox, 2002). Oceanic lithosphere is formed during Cretaceous oceanic accretion from 96.12-95.50 Ma; which is rapidly followed by the onset of a convergence from 95.29-95.08 Ma (Rioux et al., 2016). The thrusting occurs at or near the ridge axis (Boudier et al., 1988). Convergence continues until the emplacement of the paleo-ridge onto the Arabian continental margin around 78 - 71 Ma (Late Campanian Juweiza Formation; Rabu et al., 1993).

The mantle section comprises a majority of harzburgites (> 90%) and minor dunite (~10%), and wherlites. Harzburgites consist of olivine (> 80%), orthopyroxene (10-15%), serpentine and minor clinopyroxene (<1%), spinel (~5%) and oxide (Godard et al., 2000; Hanghoj et al., 2010). The Semail Ophiolite peridotites are variably altered from moderately

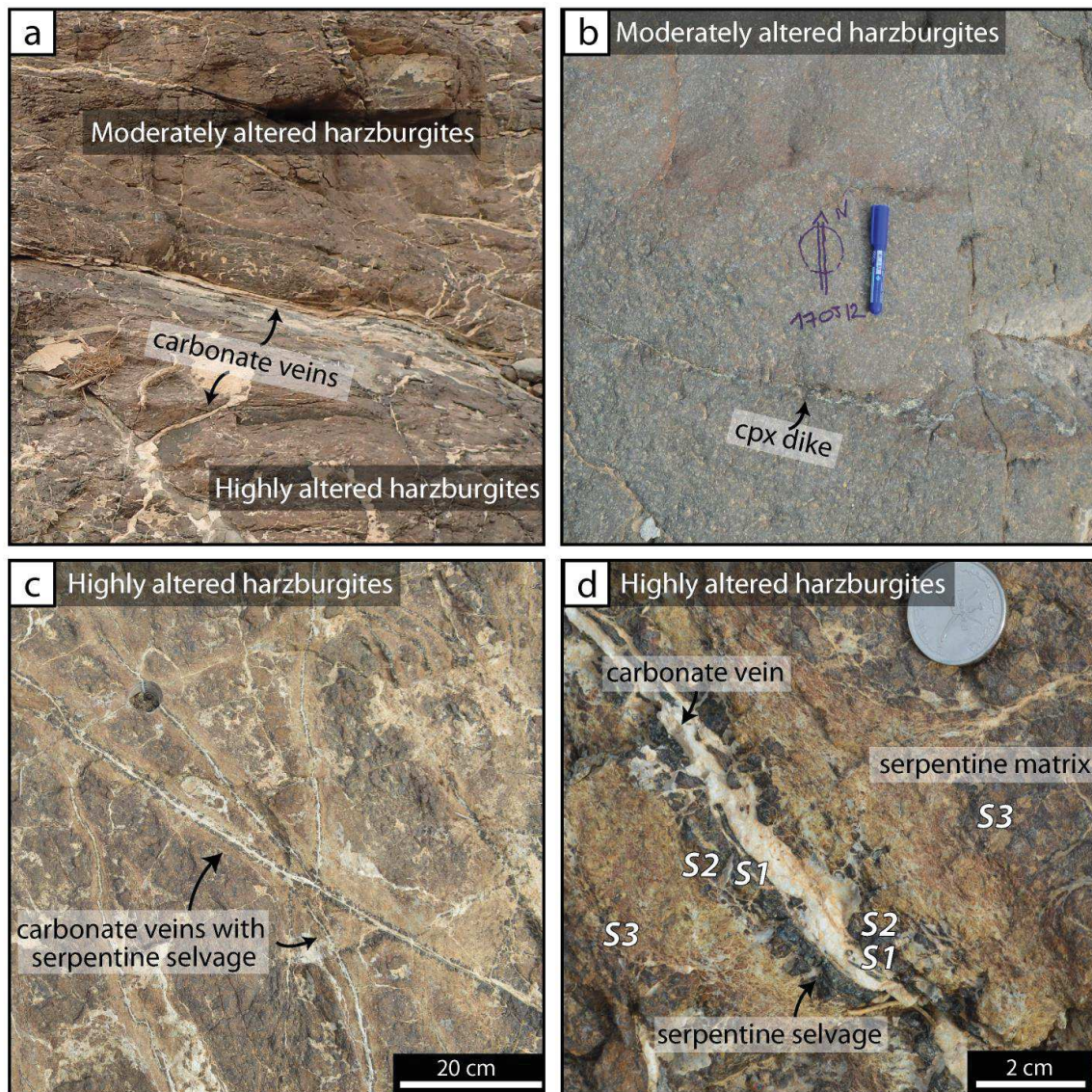
serpentinized (30 to 60%) to completely serpentinized in active altered zones localized in low relief where abundant carbonate veins are associated (e.g., Kelemen et al., 2011). The Semail Ophiolite peridotites show evidence of both past and currently active serpentinization, carbonatization and oxidation (e.g., Kelemen et al., 2011; Mayhew et al., 2018; Miller et al., 2016). Serpentinization may occur during Cretaceous oceanic hydrothermal alteration through the oceanic layered lithosphere via fractures, during thrusting and ophiolite emplacement upon continental margin and during ongoing low temperature alteration (Boudier et al., 2009; Mayhew et al., 2018; Miller et al., 2016). Undergoing low temperature alteration is driven by the release at surface of moderately alkaline (pH~ 8-9) to hyperalkaline fluids (pH~ 10-12) rich in H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and depleted in dissolved inorganic and organic carbon. These alkaline fluids are formed at depth by fluid-rock interaction within the mantle-derived basement. Fluid flow path through mantle-derived basement is initiated by a dense fracture network controls by the anisotropy of mantle peridotites (Noël et al., 2018). Hyperalkaline fluids react with atmospheric CO<sub>2</sub> at surface and form abundant calcite-rich travertines at surface (Barnes et al., 1978; Chavagnac et al., 2013a, 2013b; Clark and Fontes, 1990; Kelemen et al., 2011; Mervine et al., 2014; Neal and Stanger, 1985; Paukert et al., 2012). Hyperalkaline fluids also sustain microbial activities in the subsurface, characterized by sulfate-reducers, fermenters, methanogen and methanotroph microbial communities (Miller et al., 2016).



**Figure IV.1:** (a) Map of the Wadi Tayin massif (after Nicolas et al., 2000). In inset, location of the Oman Ophiolite in the Sultanate of Oman and the United Arab Emirates Sultanate (from Einaudi et al., 2003). The location of the Wadi Dima site is indicated together with the location of ICDP OmanDP BA site and Well NSHQ14 (Ministry of Water Resources of the Sultanate of Oman); (b) map of the studied Wadi Dima area (UTM coordinates 2,542,255 m N and 663,354 m E in zone 40 Q) with the location of studied Sites A and B and of the analyzed samples (OS21-55=15OS21-55; OJ01-12=17OJ01-12).



This study focuses on Wadi Dima area (22°58'50''N, 58°35'37''E) in the Wadi Tayin Massif, localized at 10-15 km to the NW of ICDP Oman Drilling Project drill site (Figure IV.1). It exposes an 80 000 m<sup>2</sup> area, subdivided in two sites: the northern site, Site A, is a 500 m<sup>2</sup> surface with 30°SE dip and southern site, Site B, is a 1000 m<sup>2</sup> nearly horizontal planar surface (Figure IV.1b). These two sampled sites exhibit harzburgites with occasionally clinopyroxenite dikes (Figure IV.2a, b). Harzburgites are moderately altered with locally zones of intense alteration with highly to completely serpentinized harzburgites hosting carbonate veins networks (Figure IV.2a, c and d). Noël et al., 2018 evidences successive episodes of carbonatization from subseafloor alteration to modern weathering and documents a coupling between the onset of carbonatization and low-temperature oceanic serpentinization.



**Figure IV.2:** Photographs of (a) transition between moderately and highly to completely altered harzburgites, (b) moderately altered harzburgites (170J12 sample) with the presence of a clinopyroxenite dike, (c,d) highly to completely altered harzburgites hosted carbonate veins with a dark serpentine selvages (named S1 and S2) and the background/matrix (named S3) at two different scales in Wadi Dima Site A.

This study focuses on carbonate vein morphology with different serpentinized zones (Figure IV.2; Noël et al., 2018). We distinguish at least three serpentinized zones based on their morphology and texture: S1 and S2 are in the dark serpentine selvages directly in contact to carbonate vein; that contrast to S3 which is the mesh textured background/matrix (Figure IV.2d). For this study, we collected ten 4 cm diameter x 10 – 20 cm long cores of highly to completely serpentinized harzburgites with various degree of carbonatization at Site A (15OS21, -25, -26) and Site B (15OS43, -44, -46, -48, -51, -55, 17OJ14). Samples 15OS46 and -48 are collected close to each other and are very similar. In sample 15OS26, carbonate vein do not display serpentine selvage (S1 and S2) thus only the serpentine S3 was analyzed. In addition, four cores of Wadi Dima moderately altered harzburgites (17OJ01, -02, -11, -12) and one moderately serpentinized harzburgite (93OE35 sample) located at ~5 km to the E of Wadi Dima site were analyzed for comparison.

### **IV.3 Methods**

#### **IV.3.1 Whole-rock major and minor element composition**

Whole-rock major and minor elements compositions of 4 moderately altered harzburgites (17OJ01, -02 -11, -12) were determined on powders using X-Ray Fluorescence (XRF) measurement at Geo Labs (Geoscience Laboratories, Ontario, Canada). Cores collected in the field were cut on slice of 5 cm length, powdered with a mortar and pestle (FRITSCH Agate Mortar Grinder PULVERISETTE 2). XRF analyses were conducted on 10 g of powders that were calcined for loss on ignition (LOI; 105 °C under nitrogen atmosphere, 1000 °C under oxygen atmosphere) and then fused with a borate flux to produce a glass bead for bulk-analysis.

#### **IV.3.2 “Micro-bulk-rock” trace element composition.**

Micro-bulk-rock trace element compositions of the same 5 highly to completely altered harzburgites (15OS21, -26, -43, -44, -48, -55 and 17OJ14) and 4 moderately altered harzburgites (17OJ01, -02, -11, -12) were determined on powder using Agilent 7700x quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) at the AETE facility (University of Montpellier, France). Zone of interest was microdrilled focusing in the homogeneous serpentine matrix in moderately altered and highly to completely altered harzburgites (S3; micro-core of 7 mm diameter and 1 cm length) then crushed in agate mortar. This “micro-bulk” rock sampling approach was used in order to sample homogeneous serpentine matrix without carbonate veins. 100 mg of powder was dissolved by multi-acid digestion technique (Godard et al., 2000). Solutions were analyzed with a final dilution factor



of 1000. Analyzed trace elements and corresponding masses were: 7Li, 45Sc, 47Ti, 49Ti, 51V, 52Cr, 53Cr, 55Mn, 59Co, 60Ni, 62Ni, 63Cu, 65Cu, 66Zn, 67Zn, 68Zn, 69Ga, 71Ga, 75As, 85Rb, 86Sr, 88Sr, 89Y, 90Zr, 93Nb, 110Cd, 112Cd, 117Sn, 118Sn, 123Sb, 133Cs, 137Ba, 138Ba, rare earth elements (REEs: 139La, 140Ce, 141Pr, 146Nd, 147Sm, 151Eu, 157Gd, 159Tb, 163Dy, 165Ho, 167Er, 169Tm, 173Yb, 175Lu), 177Hf, 181Ta, 182W, 183W, 208Pb, 232Th and 238U. Element concentrations were calculated as the average of three runs per analyses. Analytical precisions were between 1-3% relative standard deviation. Internal standardization was an ultra-pure solution enriched in In and Bi (1 ppb). Blanks were used to monitor instrument contamination and possible contamination during fusion and digestion procedure and In Bi solutions to monitor internal drift during analysis. International reference material (basalt BIR 1-G and BHVO and peridotites UBN, DTS-2b and JP1) were analyzed to control the quality of data and to assess the reproducibility and accuracy (Appendix B).

### **IV.3.3 “Micro-bulk-rock” carbon geochemistry**

Five harzburgites (15OS21, -43, -44, -48, and -55) were selected for “micro-bulk rock” carbon geochemistry analyses. Total organic carbon (TOC), total carbon (TC), and  $\delta^{13}\text{C}$  of TOC and TC were determined on micro-bulk powder (for total carbon) and non-carbonated residue after acid digestion (for organic carbon), after combustion using a Flash EA1112 elemental analyzer coupled to a Thermo Finnigan DELTA plus XP isotope ratio mass spectrometer via a ConFlo IV interface at IGP, Paris. Analyses were performed on 3 cores in the dark serpentine selvage on contact to the carbonate vein and on 4 cores in the serpentinized matrix. These zones were microdrilled and rinsed with  $\text{H}_2\text{O}$  then crushed in agate mortar into powders. Between 250 and 340 mg of powder were reacted in acid condition using HCl solution during 1 day to remove all carbonate phase and acid soluble carbon for organic carbon analysis.  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  are calibrated against Graphite ( $\delta^{13}\text{C} = -23.309 \text{ ‰}$ ), CAP ( $\delta^{13}\text{C} = -29.978 \text{ ‰}$ ), LC ( $\delta^{13}\text{C} = -18.416 \text{ ‰}$ ) standards (calibrated against IAEA standard). Isotopic data were corrected using standard linearity mass equation and standard real value correction.  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  are reported in in ‰ using the standard  $\delta$  notation relative to the Vienna-Pee Dee Belemnite (V-PDB). Reproducibility of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  is better than 0.5 ‰. Micro-bulk-rock carbon compositions are reported in Table IV.5 and Appendix B.

### **IV.3.4 Raman spectrometry**

In situ analyses were performed on thin section billets cut at 2-5 centimeters below and parallel to the weathered surface. The petrology of serpentine phases was study on 30  $\mu\text{m}$  uncoated polished thin sections of 7 highly to completely serpentinized harzburgites (15OS21, -25, -26, -44, -46, -51) and one moderately altered harzburgite (93OE35) using a Renishaw

Invia Raman spectrometer equipped with a 7.6 mW 633 nm frequency laser and a 1200 lines/mm grating for a full width spectral resolution (at Charles Coulomb Laboratory, University of Montpellier, France). The laser power was reduced at 10% for point spectra, but kept at 100% for mapping. The laser beam was focused through a 50x or 100x objective lens, which give a spatial resolution of approximately 1-2 $\mu$ m. The Raman spectrometer was calibrated using the Si peak at 520  $\text{cm}^{-1}$  prior to analysis. For serpentine point identification, spectra were measured between 100 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  with 20 sec acquisition time and 760 nW laser power. For Raman mapping, spectra were measured between de 3500 and 3900  $\text{cm}^{-1}$  with 0.4 sec acquisition time and 7.6 mW laser power. Raman spectral data were corrected for instrumental artefacts and baseline using a polygonal equation from Wire software. Spectral data were identified by comparison to the RRUFF spectral database (Lafuente et al., 2015). Raman spectral maps were processing using DCLS algorithm (« Direct Classical Least Squares ») and references spectra (acquired during point spectra) on Wire software. Spectral components identified were verified (spectral region from 100 to 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

### **IV.3.5 Electron microprobe**

In situ major elements in serpentines were measured on 30  $\mu$ m coated polished thin sections of 6 highly to completely serpentinized harzburgites (15OS21, -25, -26, -44, -46, -51) and 4 moderately altered harzburgites (17OJ01, -11, -12 and 93OE35) using a Cameca SX100 electron microprobe at the “Microsonde Sud” facility of the University of Montpellier. For major element analysis by point, analytical conditions were an acceleration voltage of 20 KeV, a beam current of 10 nA, a focused 1  $\mu$ m beam and a counting time of 20s for each analyzed element. For major element maps (Si, Mg, Fe, Ni, Cr, Ca), analytical conditions were an acceleration voltage of 20 KeV, a beam current of 40 nA, a focused <1  $\mu$ m beam and a counting time of 200 ms by pixel. Standards used are wollastonite for Si and Ca, forsterite for Mg, hematite for Fe, native manganese for Mn. Repeated analyses on volatile-free minerals (pyroxenes and olivine) were used to check analytical repeatability and accuracy.

### **IV.3.6 LA-ICP-MS: trace element composition**

In situ trace element abundances in serpentines were determined on 100  $\mu$ m uncoated polished thin sections of 5 highly to completely serpentinized harzburgites (15OS21, -26, -44, -46, -51) by LA-ICP-MS (Thermo Scientific Element XR high resolution ICPMS coupled to a Geolas automated platform with a 193 nm Excimer Compex 102 laser from LambdaPhysik), following the method described by Noël et al., 2018, at the University of Montpellier, France. Analyzed trace elements were:  $^7\text{Li}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{62}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{123}\text{Sb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{167}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{173}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{177}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{238}\text{U}$ . Operating conditions are

12 mJ/cm<sup>2</sup> laser fluency and 7-8 Hz laser frequency. The beam size was set to 102 μm, a pre-ablation of 122 μm was used and special care was taken to wait more than 2 min between each analysis to ensure no cross-contamination between samples. Data were collected in time resolved acquisition mode (TRA), with 110 sec. dedicated to background signal followed by 40 sec. of sample ablation.

Data were processed using Glitter Software (Griffin et al., 2008) to select the background and signal. Data were filtered for spikes and calibrated using linear fit to ratio method. <sup>44</sup>Ca was monitored for carbonate contamination (deleting analyses containing > 1 wt% of CaO). The concentrations were calibrated using standard synthetic NIST612 glass (Pearce et al., 1997) and internal standardization relative to EPMA values of Si. Detection limits were < 5 ppb for most incompatible elements (REE) except Zr (<6.7 ppb), Gd (< 8.2 ppb), Sr (< 21.7 ppb) and Ba (< 12.7 ppb). They were < 0.1 ppm for alkali metal and transition elements (Li, V, Sc, Mn, Cu, Co, Zn) except for Cr (< 0.2 ppm), Ti (< 0.7 ppm) and Ni (< 0.5 ppm). Analyzed values within 1σ of the detection limit which have standard deviations larger than the average value were excluded from dataset. Instrument sensitivity was determined from an average of all NIST 612 glass measurements (for the specific day of analysis). NIST 612 glass measurements and instrument sensitivity are reported in the Table S1.1. Repeated analyses of international reference material basalt BIR 1-G were used to assess the reproducibility and accuracy, reported in Appendix B. A good concordance was found with accepted values (Jochum et al., 2016). Reproducibility was better than 15% for most elements except for Gd (20.1%), Hf (20.9%), U (32.3%) and Ti (26.3%).

### **IV.3.7 SHRIMP-SI: oxygen isotope in serpentines**

Four highly to completely serpentinized harzburgites (150S-21, -44, -46, -55) and one moderately altered harzburgite (93OE35) were selected for in-situ isotopic analyses. Thin section billets, previously analyzed for major and trace elements, were cut in rectangular blocks (3 x 5 mm) then assembled in 25 mm diameter epoxy mounts. Each mount was cut, polished using diamond paste and placed under vacuum at 60°C during 3 days to evaporate water before being coated with ~8 nm of Al.

In situ oxygen isotope compositions of serpentine were determined using sensitive high-resolution ion microprobe (SHRIMP SI; Ireland et al., 2008) at the Australian National University. Measurements were conducted with a 3.5 nA Cs<sup>+</sup> primary beam and a spot size of 25-30 μm. Data were corrected using POXI-MC software (software developed specifically for reduction of SHRIMP data by Peter Lanc, ANU). Corrections comprise background subtraction, correction for Electron-Induced Secondary Ion Emission (EISIE; Ickert et al., 2008) standardization and correction for IMF drift within the session.



Serpentine reference materials were developed and characterized by Scicchitano et al., 2018. The reference materials used in this investigation include chemically homogeneous grains of antigorite (CdA,  $\delta^{18}\text{O} = 8.30 \pm 0.12\text{‰}$ ), chrysotile (Ctl,  $\delta^{18}\text{O} = 4.37 \pm 0.02\text{‰}$ ), lizardite (Liz,  $\delta^{18}\text{O} = 5.26 \pm 0.20\text{‰}$ ) and San Carlos olivine (SCO,  $\delta^{18}\text{O} = 5.30 \pm 0.12\text{‰}$ ). All  $\delta^{18}\text{O}$  values are reported versus Vienna standard mean ocean water or VSMOW. Measured mean  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  values for principal reference material Liz (n=14) and Ctl (n=14; Ctl-H: 4.43‰ and Ctl-V: 2.52‰) were 5.18‰ and 3.61‰. Liz exhibited a repeatability of  $\pm 0.17\text{‰}$  (2SE). Chrysotile reference material has the potential to exhibit crystal orientation effects (Scicchitano et al., 2018), and thus measurements were performed on both horizontally and vertically oriented chrysotile grains (Ctl-H and Ctl-V). Ctl exhibited a repeatability of  $\pm 0.65\text{‰}$  (2SE; Ctl-H: 0.36‰ and Ctl-V: 1.11‰). Measured mean  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  values for secondary reference material CdA and SCO were 8.31‰ and 3.08‰ respectively. Correction for bias in measured  $\delta^{18}\text{O}$  due to a matrix effect correction was applied for lizardite and chrysotile phases. The matrix bias of lizardite and chrysotile (including proto-serpentine) were -0.08 ‰ and -0.76 ‰ (mean of Ctl-H: 0.06‰ and Ctl-V: -1.85‰), respectively. *In situ* oxygen isotopic compositions are reported in Table IV.4 and Appendix B.

## **IV.4 Results**

### **IV.4.1 Bulk geochemistry**

#### **IV.4.1.a Whole-rock major elements compositions**

Whole rock major and minor element compositions of moderately altered harzburgites are similar to those of previous studies on Oman peridotites (Godard et al., 2000; Hanghoj et al., 2010) and refractory abyssal peridotites (Godard et al., 2008; Niu, 2004; Paulick et al., 2006; Figure IV.A1). Wadi Dima moderately altered harzburgites have comparable  $\text{SiO}_2$  (wt%), MgO (wt%), FeO (wt%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (wt%) and CaO (wt%), contents relative to other Oman peridotites (Figure IV.A1). Oman peridotites are generally as depleted in MgO and FeO abundances as the most depleted abyssal peridotites, and even more depleted in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and CaO (Godard et al., 2000; Hanghoj et al., 2010; Niu, 2004; Paulick et al., 2006).

Moderately altered harzburgites differ geochemically between Wadi Dima Site A (17OJ01 and -02) and Site B (17OJ11 and -12). Site A harzburgite has higher  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.74-0.75 wt%) and CaO content (0.94-1.02 wt%) and lower MgO (39.13-39.7 wt%), Co (105-106 ppm) and Ni (2138-2149 ppm) than Site B harzburgites ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.55\text{-}0.66$  wt%; CaO = 0.64-0.69 wt%; MgO = 40.40-41.31 wt%; Co = 107-112 ppm; Ni = 2257-2361 ppm).

**Table IV.1:** Bulk-rock major element composition of Wadi Dima moderately altered harzburgites at sites A and B.

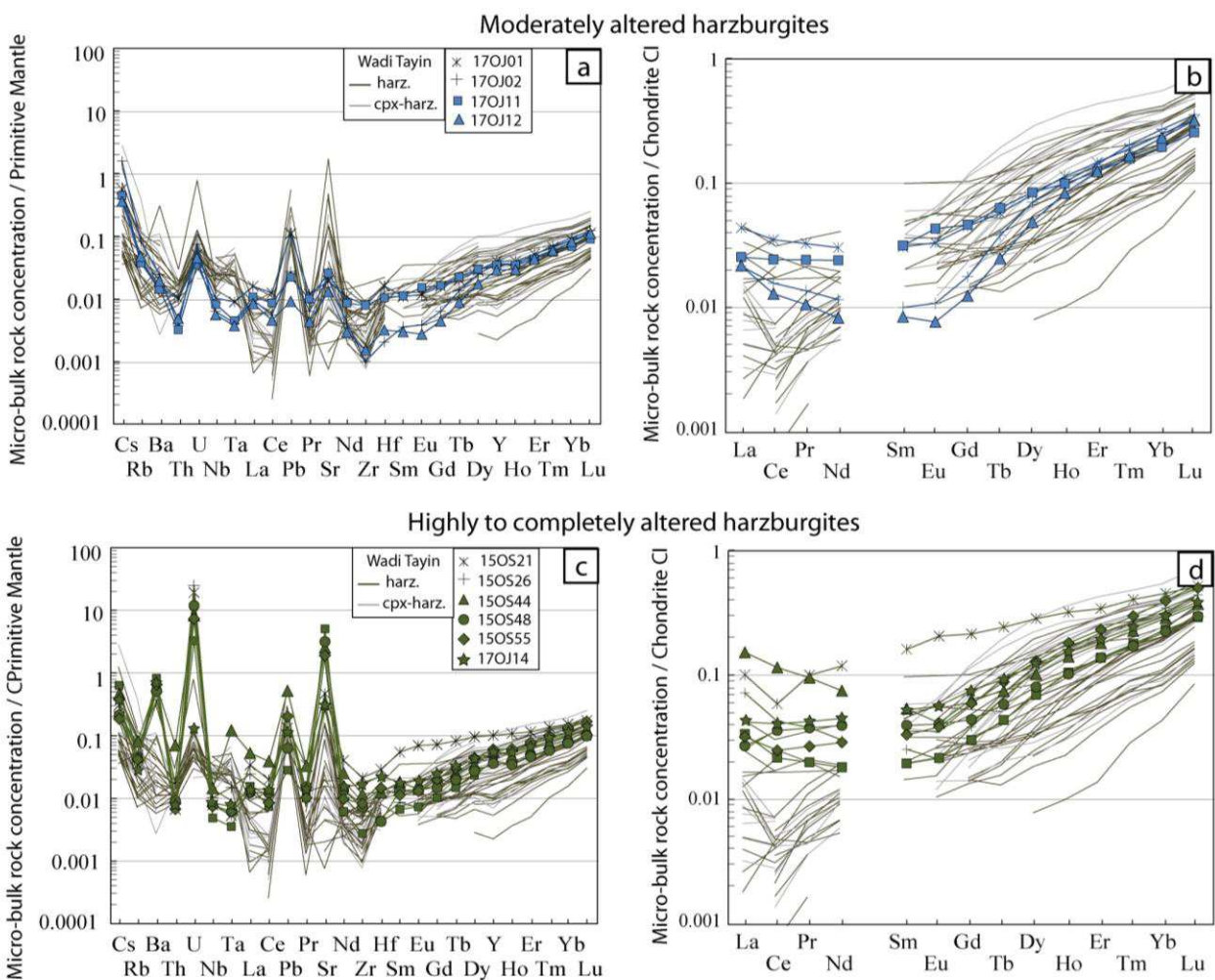
Sample Name	17OJ01	17OJ02	17OJ11	17OJ12	Detect Limit
Alteration	moderately	moderately	moderately	moderately	
Sample site	A	A	B	B	
<i>wt%</i>					
SiO <sub>2</sub>	39.82	39.85	38.72	39.28	0.040
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.010
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.74	0.75	0.55	0.66	0.020
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.35	8.01	8.06	8.14	0.010
MgO	39.73	39.13	40.40	41.31	0.010
MnO	0.12	0.12	0.12	0.12	0.002
CaO	1.02	0.94	0.64	0.69	0.006
Na <sub>2</sub> O	<0.02	<0.02	0.14	<0.02	0.020
K <sub>2</sub> O	0.02	0.01	0.01	0.01	0.010
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.38	0.33	0.36	0.002
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	<0.002	0.00	<0.002	0.00
BaO	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	0.00
LOI	8.97	9.85	10.54	9.12	
Total	99.12	99.00	99.53	99.65	
<i>ppm</i>					
Co	106	105	107	112	12
Cu	<14	19	<14	<14	14
Ni	2138	2149	2257	2361	9

#### IV.4.1.b “Micro-bulk” trace elements compositions

Micro-bulk rock trace element compositions of seven highly to completely altered harzburgites (on the serpentinized matrix S3; 15OS21, -26, -43, -44, -48, -55 and 17OJ14) and of four moderately altered harzburgites (17OJ01, -02, -11, -12) from both sites (A and B) of Wadi Dima area, are reported in Table IV.1 and in Figure IV.3 as normalized REE against C1-chondrite and normalized trace element patterns against Primitive mantle (normalizing values after Sun and McDonough, 1989). Trace elements

Wadi Dima moderately altered harzburgites have overall similar micro-bulk rock REE compositions relative to Oman peridotites and refractory abyssal peridotites (Godard et al., 2000; Hanghoj et al., 2010; Figure IV.3 a, b). Wadi Dima moderately altered harzburgites have subchondritic REE abundances ( $Yb < 0.26 \times C1\text{-chondrite}$ ; Figure IV.3a; Table IV.2) and U-shaped trace element patterns normalized to primitive mantle characterized by an enrichment in heavy rare earth element (HREE) and in highly incompatible element (Cs to Ta) relative to other trace elements (Figure IV.3b). They display small enrichment in U, Pb and Sr relative to neighboring elements ( $(U/Th)_{PM} = 5\text{-}20$ ;  $(Pb/Ce)_{PM} = 2\text{-}9$ ;  $(Sr/Ce)_{PM} = 1.6\text{-}$

3.8; Figure IV.3a and b). Two moderately altered harzburgites (170J02 and 170J12) display concave REE patterns characterized by a relative flat or moderately depleted pattern from light rare earth elements (LREE) to medium rare earth elements (MREE;  $(La/Sm)_{CN} = 2.1-2.6$ ) and HREE enriched patterns ( $(Sm/Yb)_{CN} \sim 0.037$ ). They have relatively low Zr/Hf ratio ( $(Zr/Hf)_{PM} \sim 0.48$ ). These patterns are similar to those obtained in Maqsad diapir harzburgites, and indicate melt-rock interaction (Godard et al., 2000). The two other moderately altered harzburgites (170J01 and 170J11) have higher LEE and MREE concentrations compared to 170J02 and 170J12 samples. They have linear REE patterns characterized by an increase from LREE to HREE ( $(La/Sm)_{CN} = 0.8-1.42$ ;  $(La/Yb)_{CN} = 0.13-0.18$ ). Pb and Sr enrichments are more prominent in 170J01 and -11 samples than in 170J02 and -12 samples.



**Figure IV.3:** “Micro-bulk-rock” trace element composition patterns: (a, b) Moderately altered Wadi Dima harzburgites: (a) Primitive Mantle normalized trace element compositions (normalizing values after Sun and McDonough, 1989) (b) Chondrite C1 normalized Rare Earth Element (REE; normalizing values after Sun and McDonough, 1989); (c, d) Highly to completely altered Wadi Dima harzburgites: (c) Primitive Mantle normalized trace element compositions (normalizing values after Sun and McDonough, 1989) (d) Chondrite C1 normalized Rare Earth Element (REE, normalizing values after Sun and McDonough, 1989). The composition of Oman peridotites (Gerbert-Gaillard, 1998. 2002; Godard et al., 2000; Hangohj et al., 2010) is shown for comparison.

*Chapitre IV : Serpentinisation des harzburgites de Wadi Dima*

**Table IV.2:** *Micro-bulk rock trace element composition (ppm) of Wadi Dima moderately altered harzburgites (“moderat.”) and highly to completely altered harzburgites (“highly”).*

<b>Sample</b>	17OJ01	17OJ02	17OJ11	17OJ12	15OS21	15OS26	15OS43	15OS44	15OS48	15OS55	17OJ14
<b>Alteration</b>	moderat.	moderat.	moderat.	moderat.	highly	highly	highly	highly	highly	highly	highly
<b>Li</b>	1001	1003	1006	1001	1003	1001	1001	1001	1002	984	1000
<b>Sc</b>	11130	12709	8212	9909	14041	14668	7258	8608	7345	14604	9250
<b>V</b>	47501	50460	39615	44326	57665	25646	21197	26175	17141	31514	47253
<b>Mn</b>	1017390	981334	956279	944540	54558	68845	31766	37799	34722	60966	36661
<b>Co</b>	106358	97186	105070	100564	1093835	971686	764881	783851	794063	1291678	937162
<b>Ni</b>	2271536	2117407	2312724	2214208	2156786	2215024	2109215	2046319	2119249	3659824	2181166
<b>Cu</b>	11998	30297	20990	10023	15281	21862	2671	2766	1798	69317	2345
<b>Zn</b>	52035	45446	53686	48277	45273	56278	37859	36835	42349	67201	45946
<b>Ga</b>	813.57	839.35	792.29	799.98	1293.58	1329.51	678.75	967.58	1089.47	1186.12	728.04
<b>As</b>	106.98	53.09	38.94	43.93	2307.92	4384.89	716.02	568.64	1924.30	1192.73	46.16
<b>Rb</b>	25.26	50.40	22.87	29.34	31.14	43.70	28.93	51.96	27.10	26.49	16.97
<b>Sr</b>	389	427	519	262	9957	5932	108010	54511	67506	40445	7142
<b>Y</b>	174	159	152	126	460	237	179	255	164	275	237
<b>Zr</b>	86	11	85	16	239	59	31	131	81	92	188
<b>Nb</b>	7.04	4.30	5.61	3.81	5.57	7.29	3.47	10.41	5.56	5.31	5.97
<b>Sn</b>	130.94	191.88	96.53	136.05	130.75	183.99	75.47	63.26	80.94	128.18	97.17
<b>Sb</b>	17.52	48.45	13.80	11.04	9.81	7.72	20.42	14.79	6.86	5.98	12.03
<b>Cs</b>	17.52	48.45	13.80	11.04	9.81	7.72	20.42	14.79	6.86	5.98	12.03
<b>Ba</b>	99	166	95	130	3908	2603	5776	4371	3663	4591	687
<b>La</b>	10.47	6.28	7.12	5.54	23.42	16.77	10.78	36.31	8.54	8.42	9.82
<b>Ce</b>	21.10	9.48	14.66	7.78	35.41	25.70	13.08	69.36	21.64	15.01	24.52
<b>Pr</b>	3.14	1.68	2.64	1.14	9.34	3.55	2.80	9.13	4.23	2.82	3.97
<b>Nd</b>	13.91	5.32	11.02	3.81	54.45	13.88	8.37	34.41	18.13	13.25	20.64
<b>Sm</b>	4.63	1.51	4.75	1.27	24.23	3.82	2.94	8.11	5.96	5.01	7.91
<b>Eu</b>	1.89	0.62	2.46	0.44	11.72	1.21	1.23	2.36	2.31	2.19	3.23
<b>Gd</b>	9.08	3.59	9.36	2.52	43.22	7.79	6.09	12.94	8.89	12.02	15.33
<b>Tb</b>	2.11	1.40	2.32	0.91	8.93	2.42	1.61	2.75	2.14	3.26	3.41
<b>Dy</b>	20.21	17.58	21.05	12.21	70.85	27.18	17.41	25.37	20.07	32.40	31.02
<b>Ho</b>	6.30	5.68	5.51	4.62	17.80	8.96	5.84	7.83	5.67	10.07	8.61
<b>Er</b>	23.74	22.95	20.12	20.21	55.56	35.89	22.47	29.36	22.38	37.74	31.37
<b>Tm</b>	4.75	5.09	3.94	4.18	10.14	6.48	4.48	5.66	4.29	7.46	6.05
<b>Yb</b>	41.38	45.05	32.43	38.62	75.70	57.66	38.55	47.96	37.43	65.99	50.18
<b>Lu</b>	8.00	8.81	6.36	7.91	12.91	11.00	7.27	9.28	7.38	12.47	9.71
<b>Hf</b>	4.75	0.61	3.10	0.94	8.94	1.52	1.30	3.90	1.32	4.51	7.05
<b>Ta</b>	0.35	0.16	0.18	0.15	0.22	0.61	0.15	5.00	0.25	0.25	0.30
<b>Pb</b>	19.61	4.84	3.92	1.62	24.51	41.29	5.23	96.78	11.64	37.51	23.05
<b>Th</b>	0.83	0.30	0.26	0.39	0.57	1.50	0.78	6.00	0.77	0.57	0.69
<b>U</b>	1.03	1.49	0.71	0.92	408.24	525.81	69.76	176.10	252.55	155.82	2.73

Wadi Dima highly to completely altered harzburgites have some similarities with micro-bulk rock REE compositions of Wadi Dima moderately altered harzburgites (especially, 17OJ01 and 17OJ11) and Oman peridotites more generally (Godard et al., 2000; Hanghoj et al., 2010; Figure IV.3 c and d). Wadi Dima highly to completely altered harzburgites have low REE abundances ( $Yb < 0.39 \times C1$ -chondrite) with moderately concave

REE patterns characterized by a relative flat or depleted pattern from LREE to MREE ( $(La/Sm)_{CN} = 0.7-2.8$ ) and HREE enriched patterns ( $(Sm/Yb)_{CN} = 0.08-0.19$ ); except 15OS21 sample (Figure IV.3c. ; Table IV.2). This sample display enriched REE abundances compared to other samples ( $Yb = 0.44 \times C1\text{-chondrite}$ ) and linear REE pattern ( $(La/Yb)_{CN} = 0.22$ ) with Ce negative anomalies ( $(Ce/Ce^*)_{CN} = 0.59$ ). 15OS44 sample are relatively enriched in LREE compared to other samples ( $(La/Sm)_{CN} = 2.8$ ). Wadi Dima highly to completely altered harzburgites have poorly developed U-shaped trace element patterns normalized to primitive mantle, characterized by an enrichment in HREE and a depletion in highly incompatible element (Cs to Ta) relative to other trace elements (Figure IV.3d). Wadi Dima highly to completely altered harzburgites are enriched in Ba, U, Pb, Sr and moderately in Y relative to neighboring elements ( $(U/Th)_{PM} = 119-2906$ ;  $(Sr/Ce)_{PM} < 695$ ;  $(Y/Ho)_{PM} = 0.93-1.18$ ; Figure IV.3; Table). Ba and Y enrichments are not observed Wadi Dima moderately altered harzburgites and Oman peridotites (Godard et al., 2000; Hanghoj et al., 2010). Enrichments in U, Pb, Sr are more pronounced in Wadi Dima highly to completely altered harzburgites compared to Wadi Dima moderately altered harzburgites and Oman peridotites (Godard et al., 2000; Hanghoj et al., 2010). Wadi Dima highly to completely altered harzburgites have relatively low Nb/Ta ratios ( $(Nb/Ta)_{PM} = 0.12-1.47$ ) and Zr/Hf ratios ( $(Zr/Hf)_{PM} = 0.56-1.69$ )).

## **IV.4.2 Microscale mineralogy and geochemistry**

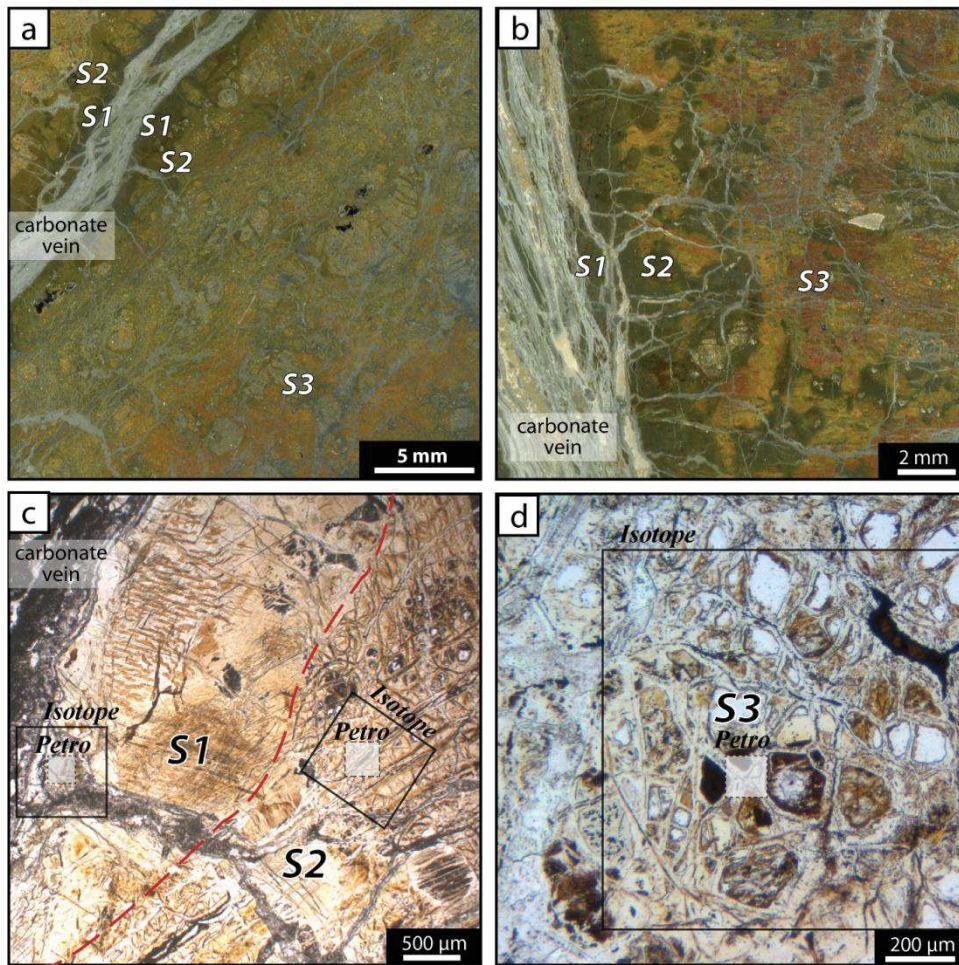
### **IV.4.2.a Petro-mineralogy of serpentinized harzburgite**

Wadi Dima Site A and B expose moderately to completely serpentinized harzburgites crosscut by variably abundant carbonate veins (Figure IV.2).

#### ***Moderately serpentinized harzburgites***

Moderately serpentinized (~80%) harzburgites host no or few carbonate veins (<1%). They are composed dominantly of serpentine mesh texture and bastite formed after olivine and pyroxene respectively, which represent the background texture. The mesh texture is composed of serpentine mesh rim and olivine relics in the mesh core. Raman spectroscopy allowed identification of serpentine polymorphs (between the three main polymorphs: lizardite, chrysotile and antigorite; using the OH stretching region). Raman spectra reveal that mesh rims are lizardite phase (with characteristic O-H peaks  $3684$  and  $3704\text{cm}^{-1}$ ; Auzende et al., 2004; Schwartz et al., 2013). Serpentine mesh rims not reach mesh core, since serpentinization is not complete and olivine relics remain. Most pyroxenes are less serpentinized than olivine. Pyroxenes are either fresh or partially altered with bastite rims. Samples contain also minor Fe-oxides (magnetite) and Cr-spinel. Fe-oxides are micrometers grains located along or in the center of lizardite mesh rims. Brucite is not observed in our samples, contrary in partially serpentinized abyssal peridotites (Bach et al., 2004).





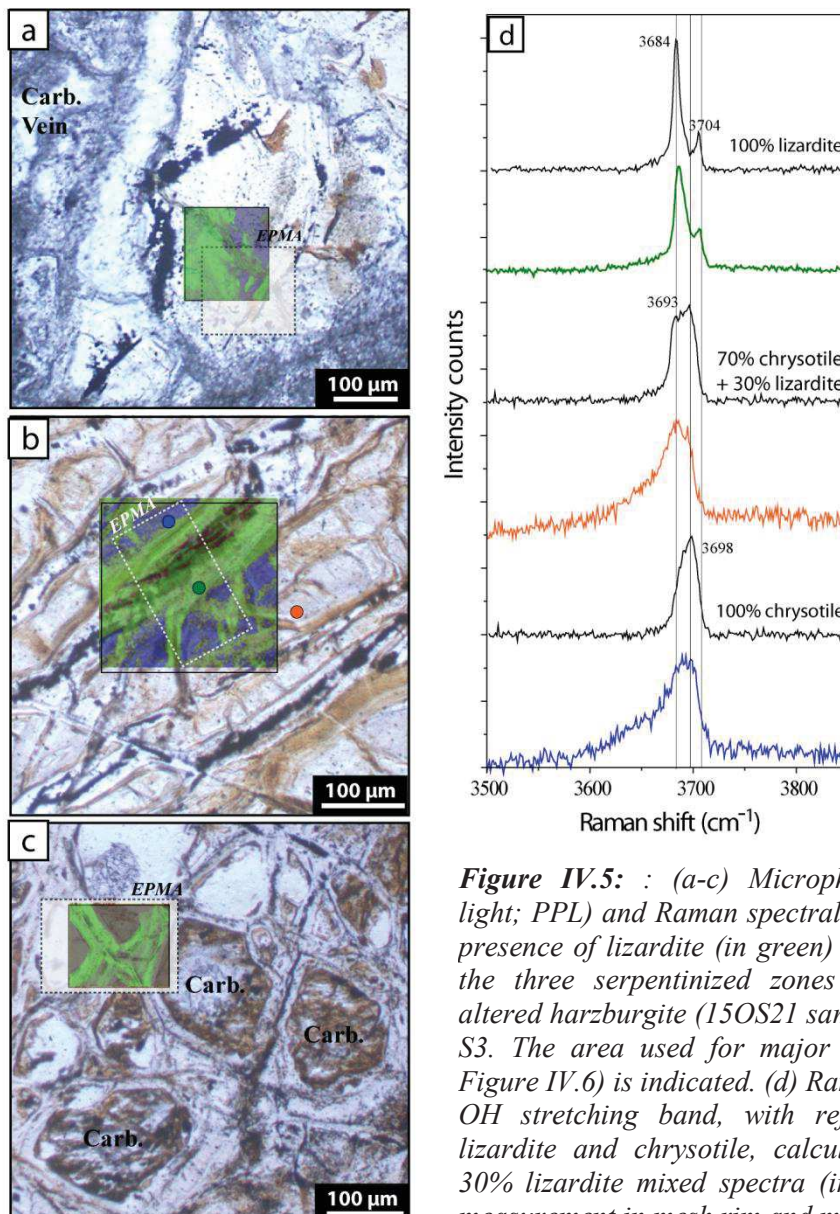
**Figure IV.4:** (a) thin section 15OS21 of Wadi Dima Site A highly to completely altered harzburgites (b) thin section 15OS44 of Wadi Dima Site B highly to completely altered harzburgites; showing the three serpentines: S1 in the dark serpentine selvages directly in contact to carbonate vein,; S2 at the limit between the dark serpentine selvages and the matrix and S3 in the matrix; (c-d) Microphotographs (plane-polarized light; PPL) of highly to completely altered harzburgite (15OS21 sample) showing (c) S1 with no or poorly developed mesh texture and S2 with mesh texture and (d) S3 with well-developed mesh texture. Areas used for petro-mineralogy analyses (noted “Petro”, Raman spectrometry and major element maps; Figure IV.5 and 6) and for isotope analyses (noted “Isotope”; Figure IV.9) are indicated.

### **Highly to completely serpentinized harzburgites**

Highly to completely serpentinized (>90%) harzburgites host abundant carbonate veins and veinlets. They comprise serpentine mesh texture and bastite, formed after olivine and pyroxene respectively, as well as minor pyroxene relicts, Fe-oxides and unaltered Cr-spinels. In the outcrop, we distinguished at least two different serpentinized zones on the basis of their morphology, texture and mineralogy: a dark serpentine selvage in contact to carbonate vein (named S1 and S2) and serpentine background/matrix (named S3, Figure IV.4a and b). Brucite was not observed in any thin section of highly to completely serpentinized harzburgites.

*Serpentine S3.* Serpentine S3 is the serpentinized background/matrix far from carbonate veins (Figure IV.4). S3 is composed of a well-formed mesh texture characterized by serpentine

mesh rims and cores. Raman spectra reveal that mesh rims are lizardite phase (with characteristic O-H peaks  $3684$  and  $3704\text{cm}^{-1}$ ; Auzende et al., 2004; Schwartz et al., 2013) and mesh cores are either isotropic serpentine composed of chrysotile and minor lizardite or carbonate cores formed after olivine (identified as Type 1 carbonates; Noël et al., 2018; Figure IV.5c and 6c). Carbonate cores are occasionally surrounded by a Fe-rich amorphous protoserpentine phase (ASPS, Andreani et al., 2007, Tutolo et al., 2016). Protoserpentine phase is the first phase which formed after olivine, before chrysotile or polygonal serpentine crystallization. Relatively abundant Fe-oxides and probably Fe-hydroxides are located in the center of the principal lizardite mesh rim and in cores, giving a dark brown aspect to the veins and cores in plane polarized light images (similarly to a previous study of Mayhew et al., 2018; Figure IV.4 and 5). Pyroxenes are either partially or completely altered, replaced by bastite. Raman spectra reveal that bastite is made of chrysotile and lizardite. S3 comprises variable abundance of pervasive carbonate veinlets ( $50$  to  $200\ \mu\text{m}$ , identified as Type 1, Noël et al., 2018) following the serpentine vein network or cleavages in altered pyroxene.

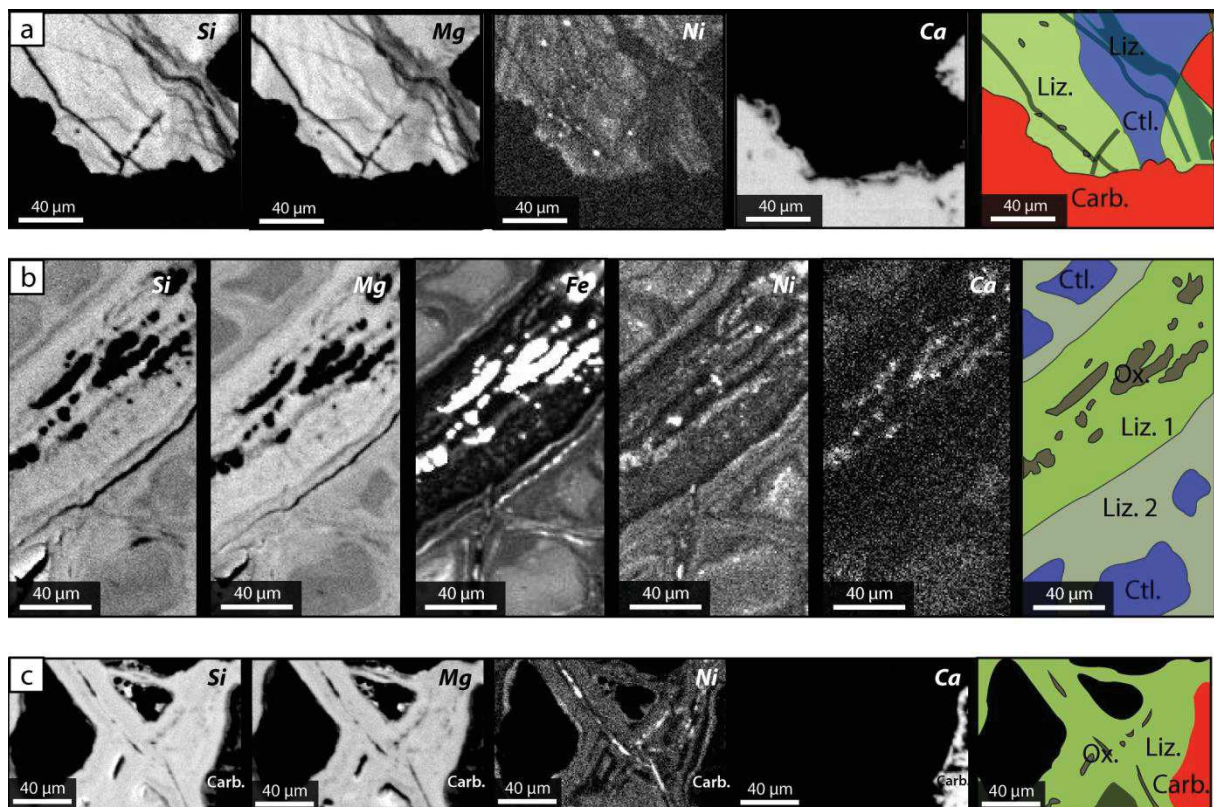


**Figure IV.5:** (a-c) Microphotographs (plane-polarized light; PPL) and Raman spectral maps in inset showing the presence of lizardite (in green) and chrysotile (in blue) in the three serpentinized zones of highly to completely altered harzburgite (15OS21 sample): (a) S1 (b) S2 and (c) S3. The area used for major element maps ("EPMA"; Figure IV.6) is indicated. (d) Raman spectra focused on the OH stretching band, with reference spectra for pure lizardite and chrysotile, calculated 70% chrysotile and 30% lizardite mixed spectra (in black), and examples of measurement in mesh rim and mesh core (in color).



*Serpentine S1 and S2.* Serpentine S1 and S2 are the dark serpentine selvage in contact to carbonate veins. S1 is either in serpentine bands as inclusions inside carbonate veins or directly in contact to the carbonate vein (Figure IV.4). It exhibits either a poorly developed or absent mesh texture (Figure IV.4c). Raman spectroscopy reveals that the majority of S1 serpentine is lizardite, with minor chrysotile (Figure IV.5a). Serpentine phases are associated with low abundance of Fe-oxides located in cracks (Figure IV.6a).

S2 is the dark serpentine selvage, at interface between S1 and the serpentine matrix (Figure IV.4c). It displays a well-formed mesh texture characterized by lizardite mesh rim and mixed chrysotile and lizardite mesh core in the center of the mesh texture, formed after olivine (Figure IV.5b and d). Mesh cores are composed principally of chrysotile (> 70%) with minor lizardite (< 30 %), forming some mixed Raman spectra (Figure IV.5d). Mesh cores are referred to as chrysotile cores in the following text due to the major proportion of chrysotile. Abundant Fe-oxides are located in the center of the principal lizardite mesh rim (Figure IV.6b).

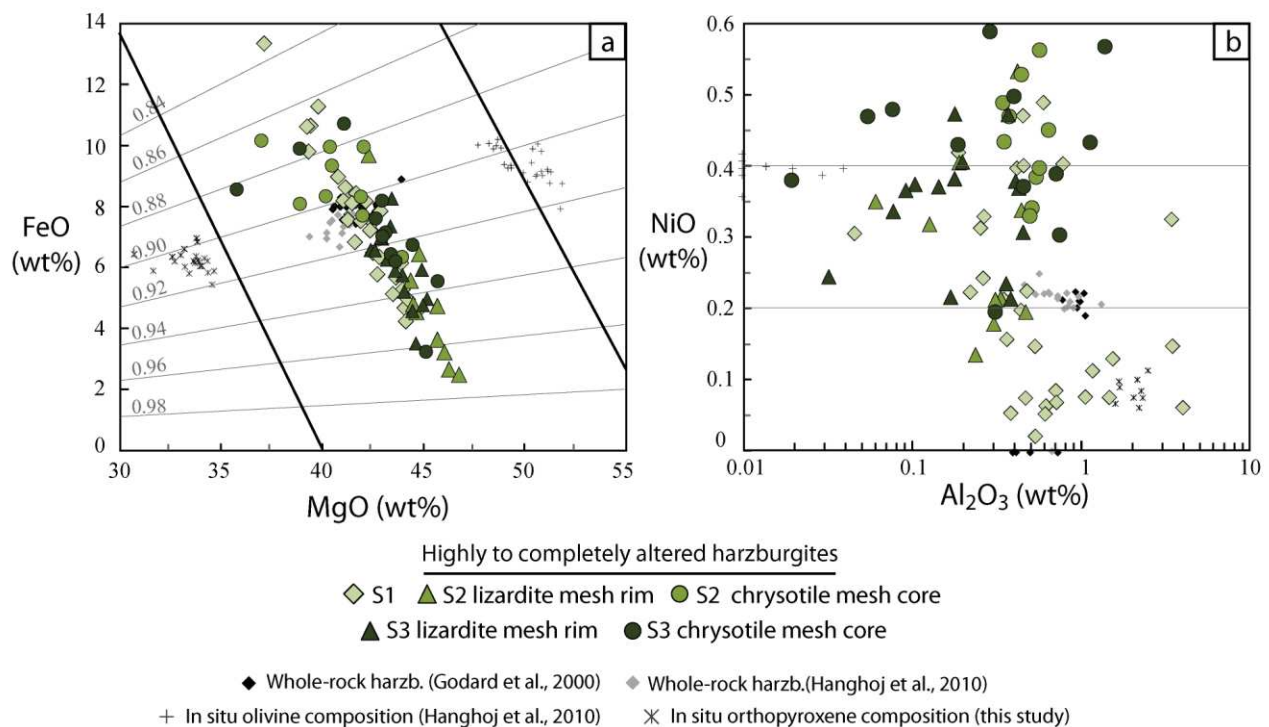


**Figure IV.6:** Element distribution maps of Si, Mg, Fe, Ni and Ca and schematic illustration of the three serpentinized zones of highly altered harzburgite (15OS21 sample): (a) S1 showing lizardite (named “Liz”), chrysotile (named “Ctl”) and carbonate (named “Carb”) phases; (b) S2 showing Fe, Ni and Ca- rich chrysotile core (named “Ctl”) and two generations of Mg, Si- rich lizardite mesh rims (named “Liz 1” and “Liz 2”) forming the mesh texture. Fe-oxides (named “Ox”); and enrichments in Ni and Ca are observed in the center of the principal lizardite mesh rim (named “Liz 1”); (c) S3 showing Mg, Si- rich lizardite mesh rims with Fe-oxides and Ni enrichment in the center and chrysotile or carbonate cores (occasionally observed as a hole).

#### IV.4.2.b Mineral major element compositions

Wadi Dima highly to completely altered harzburgite serpentines have major element compositions which are overall similar to the range of whole-rock harzburgite compositions (this study; Godard et al., 2000; Hanghoj et al., 2010), except for the strong variation of Mg# (0.83-0.97) observed only in serpentine compositions. They also display volatile-free MgO and FeO compositions between the olivine and orthopyroxene compositions (Figure IV.7, Table IV.3).

The three serpentinized zones display distinct major element compositions, especially for S1 (serpentine selvage in contact with carbonate vein) compared to mesh textured serpentines S2 (serpentine selvage at the limit with S3) and S3 (serpentinized matrix). S2 and S3 have major element compositions overall similar. S1 is relative depleted in NiO (0.02-0.49 wt%) and enriched in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05-4.05 wt%) and FeO (3.59-11.47 wt%) compared to S2 and S3 (NiO: 0.14-0.59 wt%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.02-1.39 wt%; FeO: 2.13-8.94 wt%, except one chrysotile core with FeO: 12.27 wt%; Figure IV.7). A remarkable feature observed with EPMA mapping is the enrichment in FeO, NiO and CaO in the center of the principal lizardite mesh rim (S2 and S3) or crack (S1), forming Fe-oxides and probably Fe-hydroxides (Figure IV.6). We can notice that the enrichment in Ca is not well identified in S1 and S3 maps due to the presence of carbonates enriched in Ca compared to oxides or hydroxides.



**Figure IV.7:** In situ measurements of serpentine mineral major element compositions in the three serpentinized zones of Wadi Dima highly to completely serpentinized harzburgites: (a) FeO versus MgO recalculated on a volatile-free basis, (b) NiO versus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The grey lines in panel (a) show Mg# and black lines show the variation of calculated olivine and orthopyroxene compositions.

**Table IV.3:** In situ major element composition (wt%) on serpentines of Wadi Dima highly to completely altered harzburgites (Wadi Tayin Massif, Oman Ophiolite).

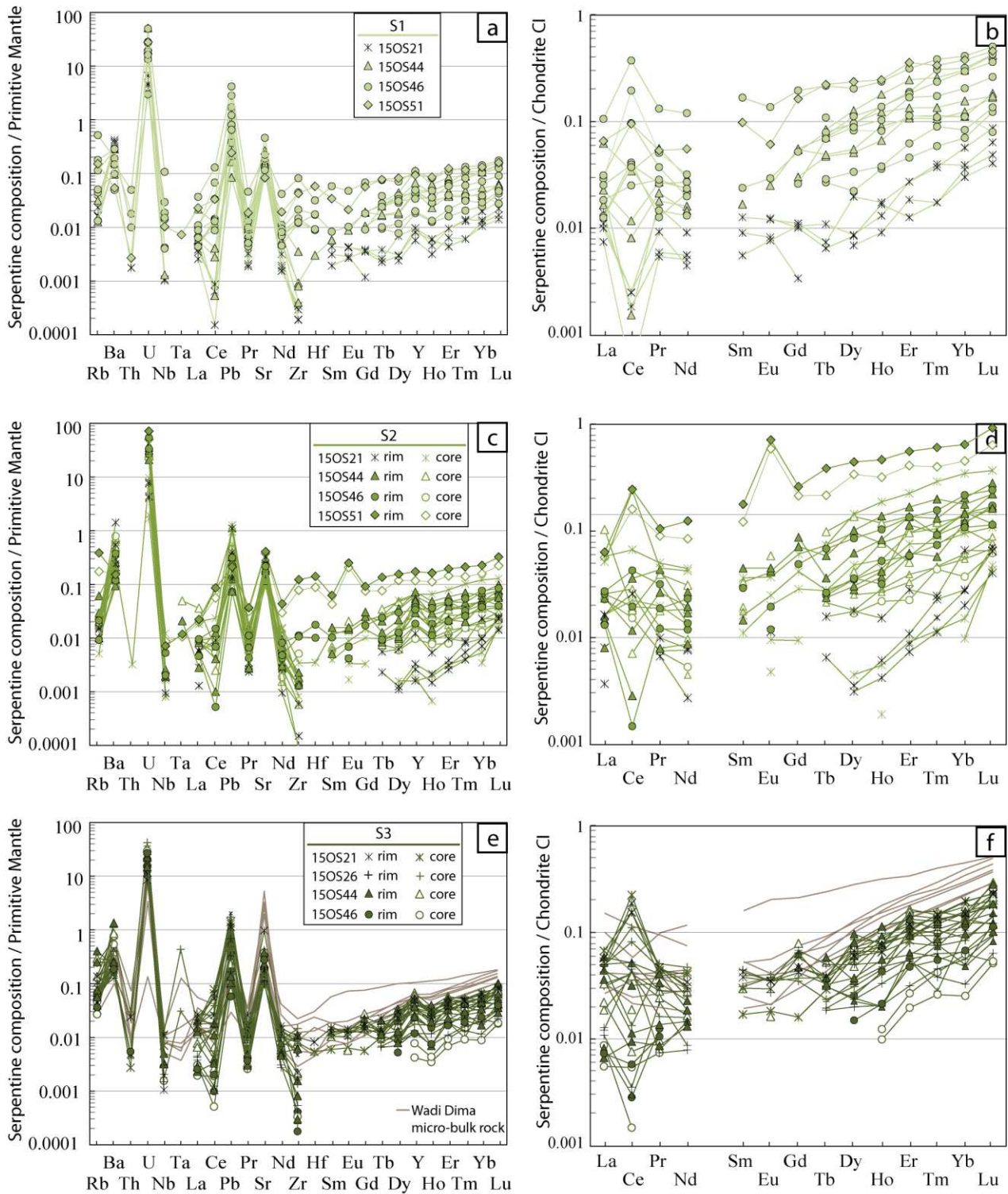
Sample	15OS21	15OS44	15OS21	15OS44	15OS21	15OS44	15OS46	15OS21	15OS26	15OS21	15OS46
Zone	S1	S1	S2	S2	S2	S2	S2	S3	S3	S3	S3
Microtexture			rim	rim	core	core	core	rim	rim	core	core
Nature	Mix	Mix	Liz.	Liz.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Liz.	Liz.	Ctl.	Ctl.
<b>SiO<sub>2</sub></b>	43.27	42.78	39.73	43.02	37.48	40.16	41.05	40.74	44.24	40.59	43.59
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.36	0.54	0.42	0.24	0.34	0.50	0.35	0.20	0.45	0.19	0.02
<b>FeO</b>	3.59	6.20	8.24	3.87	12.27	7.70	6.43	4.99	3.03	5.70	2.75
<b>MgO</b>	37.55	36.48	36.00	38.20	34.90	33.40	30.97	37.92	38.72	37.63	38.51
<b>MnO</b>	0.07	0.05	0.11	0.07	0.15	0.12	0.09	0.07	0.04	0.07	0.03
<b>CaO</b>	0.05	0.03	0.04	0.03	0.07	0.15	0.14	0.09	0.04	0.06	0.06
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
<b>NiO</b>	0.16	0.02	0.53	0.14	0.49	0.33	0.44	0.41	0.31	0.43	0.38
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>SO<sub>2</sub></b>	0.04	0.03	0.03	0.03	0.07	0.14	0.15	0.04	0.00	0.01	0.03
<b>Cl</b>	0.03	0.01	0.06	0.02	0.03	0.04	0.04	0.03	0.01	0.02	0.04
<b>Total</b>	85.16	86.18	85.21	85.65	85.84	82.59	79.68	84.51	86.86	84.72	85.44
<b>Mg#</b>	0.95	0.91	0.89	0.95	0.84	0.89	0.90	0.93	0.96	0.92	0.96

In the mesh textured serpentines S2 and S3, mesh rims have distinct major element composition than mesh cores. In situ major element analysis and mapping reveal that lizardite mesh rims are generally enriched in SiO<sub>2</sub> (39.73-44.24 wt%), MgO (35.68-40.28 wt%) and depleted in FeO (2.13-8.24 wt%), NiO (0.14-0.53 wt%) and CaO (0.01-0.24 wt%) compared to chrysotile cores (SiO<sub>2</sub>: 33.19-44.09 wt% , MgO: 26.58- 39.17 wt%, FeO: 2.75-12.27 wt%, NiO: 0.3-0.59 wt% and CaO: 0.04-0.35 wt%; Figure IV.7). These variations are also observed regarding volatile-free MgO-FeO compositions (Figure IV.7a). In S2, principal Fe-oxide-rich lizardite mesh rims (Liz1) have moderately higher MgO and lower FeO and NiO concentrations compared to Fe-oxide-poor lizardite mesh rims (Liz 2; Figure IV.6b), suggesting at least two serpentine generations.

#### IV.4.2.c In situ trace element compositions

In-situ measurements of serpentine trace element abundances in Wadi Dima highly to completely serpentinized harzburgites exhibit similar patterns to respective micro-bulk measurements. They have low REE concentrations ( $Yb < 0.65 \times C1$ -chondrite) with concave to linear REE pattern with an enrichment in HREE relative to other trace elements (Figure IV.8). Serpentines in Wadi Dima highly to completely altered harzburgites are enriched in Ba, U, Pb, Sr and in Y relative to neighboring elements ( $(U/Th)_{PM} = 167$ -10330;  $(Sr/Ce)_{PM} = 1.7$ -694.2;  $(Y/Ho)_{PM} = 0.81$ -4.62; Figure IV.8; Table IV.4), overall similarly to micro-bulk analyses. However serpentines display distinct trace element and REE compositions between the three serpentinized zones (S1, S2 and S3).





**Figure IV.8:** In situ measurements of serpentine mineral trace element abundances illustrated as Primitive Mantle normalized trace element and Chondrite CI normalized Rare Earth Element (REE, normalizing values after Sun and McDonough, 1989) patterns measured in Wadi Dima highly to completely serpentinized harzburgites: (a, b) serpentines S1; (c, d) serpentines S2; (e, f) serpentines S3. The composition of “micro-bulk-rock” trace element compositions of highly serpentinized harzburgites is shown for comparison in panels (e, f).

*Chapitre IV : Serpentinisation des harzburgites de Wadi Dima*

**Table IV.4:** Trace element compositions (ppm) on serpentines (lizardite and chrysotile) of Wadi Dima highly to completely altered harzburgites (Wadi Tayin Massif, Oman Ophiolite).

Sample	150S21	150S44	150S21	150S44	150S21	150S44	150S46	150S21	150S44	150S21	150S46
Zone	S1	S1	S2	S2	S2	S2	S2	S3	S3	S3	S3
Microtexture			rim	rim	core	core	core	rim	rim	core	core
Nature	Mix	Mix	Liz.	Liz.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Liz.	Liz.	Ctl.	Ctl.
<b>Li</b>	1.45	0.55	0.70	0.71	0.78	0.79	2.20	0.62	0.84	0.70	0.72
<b>Sc</b>	3.44	2.71	29.39	1.82	3.82	3.41	3.94	3.42	3.39	4.16	2.67
<b>Ti</b>	8.66	18.11	85.86	13.27	9.93	12.94	16.64	4.22	16.76	5.27	4.10
<b>V</b>	9.11	5.60	86.99	7.61	10.15	5.72	8.78	8.01	11.99	10.44	9.39
<b>Cr</b>	19.6	17.6	2008.3	19.7	16.0	22.7	22.5	20.7	40.6	26.8	36.9
<b>Mn</b>	1114.0	538.0	1006.2	495.5	805.8	482.3	708.1	557.4	542.0	522.0	483.7
<b>Co</b>	71.9	61.9	73.0	136.4	81.1	44.0	169.1	99.9	131.4	75.2	57.1
<b>Ni</b>	2754.5	3226.4	593.0	2395.4	2824.0	2167.4	3230.5	2716.9	3011.1	2933.3	2893.0
<b>Cu</b>	9.89	1.60	15.06	1.88	28.13	3.57	4.68	75.69	5.78	54.50	1.32
<b>Zn</b>	37.43	15.12	37.87	11.20	22.39	16.47	19.59	23.87	14.79	20.26	21.39
<b>Rb</b>	0.02	0.01	0.01	b.d.	0.02	0.01	0.01	0.07	0.04	0.04	0.02
<b>Sr</b>	3.04	3.51	3.14	3.08	3.76	2.45	4.63	3.11	3.66	3.69	5.95
<b>Y</b>	0.032	0.186	0.257	0.069	0.108	0.294	0.133	0.113	0.252	0.131	0.047
<b>Zr</b>	0.002	0.010	0.038	0.006	0.016	0.017	0.124	0.090	0.092	0.113	0.002
<b>Nb</b>	0.001	b.d.	0.009	b.d.	0.001	0.001	0.001	0.005	b.d.	0.008	b.d.
<b>Sb</b>	0.010	0.012	0.107	0.018	0.129	0.010	0.013	0.150	0.140	0.058	0.008
<b>Ba</b>	2.572	1.127	2.077	3.400	1.528	0.649	2.603	1.303	2.770	1.129	1.313
<b>La</b>	0.003	0.004	0.014	0.003	0.012	0.004	0.006	0.013	0.008	0.011	0.002
<b>Ce</b>	0.001	0.005	0.041	b.d.	0.147	0.022	0.012	0.141	0.025	0.118	0.004
<b>Pr</b>	0.001	0.002	0.005	b.d.	0.004	0.004	0.002	0.004	0.003	0.005	0.001
<b>Nd</b>	0.003	0.007	0.021	0.002	0.020	0.008	0.011	0.019	0.013	0.016	b.d.
<b>Sm</b>	b.d.	0.003	0.006	0.003	0.002	b.d.	0.005	0.003	b.d.	0.007	b.d.
<b>Eu</b>	0.001	b.d.	0.002	b.d.	0.001	0.002	b.d.	0.001	b.d.	0.002	b.d.
<b>Gd</b>	0.002	0.009	0.010	b.d.	0.007	0.012	0.008	0.003	b.d.	0.007	b.d.
<b>Tb</b>	0.000	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	b.d.
<b>Dy</b>	0.002	0.013	0.034	0.004	0.008	0.024	0.020	0.014	0.016	0.016	0.004
<b>Ho</b>	0.001	0.005	0.010	0.002	0.002	0.007	0.005	0.003	0.004	0.003	0.001
<b>Er</b>	0.002	0.016	0.033	0.006	0.011	0.024	0.020	0.013	0.023	0.018	0.007
<b>Tm</b>	0.000	0.003	0.007	0.001	0.002	0.005	0.004	0.003	0.004	0.003	0.001
<b>Yb</b>	0.006	0.020	0.056	0.009	0.015	0.030	0.035	0.024	0.024	0.024	0.011
<b>Lu</b>	0.001	0.004	0.009	0.002	0.003	0.005	0.006	0.004	0.007	0.005	0.003
<b>Hf</b>	b.d.	0.001	0.001	b.d.	b.d.	b.d.	0.005	0.002	b.d.	0.003	b.d.
<b>Ta</b>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
<b>Pb</b>	0.148	0.031	0.233	0.023	0.175	0.059	0.042	0.266	0.042	0.214	0.011
<b>Th</b>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.000	b.d.	b.d.	0.000	b.d.	0.002	0.000
<b>U</b>	0.139	0.410	0.157	0.522	0.200	0.437	1.130	0.230	0.521	0.184	0.584

S3 exhibits lower variability in REE abundances ( $Yb = 0.03-0.20 \times C1$ -chondrite) relative to S1 and S2 (Figure IV.8e and f). Trace element compositions of S3 serpentines can be compared to micro-bulk trace element compositions (drilled in serpentized matrix S3). S3 serpentines trace element compositions are towards the lower limits of the variability of micro-bulk compositions. Serpentine trace element patterns are depleted in REE and Sr, and have similar Ba, U, Y and Pb enrichments relative to neighboring elements and highly

compatible elements (Rb to Ta) compared to micro-bulk analyses. Thus the presence of serpentine may generate Ba, U, Y and Pb enrichments observed in micro-bulk measurements. S3 serpentines have strong depletion in Zr relative to Nd which is more pronounced than in micro-bulk analyses. They also display variable strongly Ce anomalies (both positive and negative;  $Ce/Ce^* = 0.2-4.6$ ). This variability in  $Ce/Ce^*$  are not observed in micro-bulk analyses, except in 15OS21 sample. 15OS21 sample micro-bulk composition are largely enriched in REE compared to serpentine compositions, and display moderately negative  $Ce/Ce^*$  anomalies whereas in situ serpentine analyses display generally positive  $Ce/Ce^*$  anomalies.

S2 and S1 have larger variability in REE abundances compared to S3 ( $Yb = 0.02-0.65 \times C1$ -chondrite; Figure IV.8a-d). This variability is related to different samples: 15OS21 has the more depleted REE abundances in S1 and S2 serpentines; 15OS44 and -46 have globally similar REE and 15OS51 is the most enriched in REE. S1 and S2 serpentines patterns display similar characteristic than S3 serpentines: similar enrichments in Ba, U, Pb, Y, Sr relative to neighboring elements, strong depletion in Zr relative to Nd and variable positive and negative Ce anomalies ( $Ce/Ce^* = 0.07-4.9$ )

In the mesh texture S2 and S3, lizardite mesh rims and chrysotile cores display moderately different trace element patterns (Figure IV.8c-f). Chrysotile cores are generally depleted in REE compared to lizardite mesh rims in the same sample. However, lizardite mesh rims and chrysotile cores were difficult to analyze separately due to the spot size of 102  $\mu m$ , which was commonly larger than phase heterogeneity.

### **IV.4.3 Microscale oxygen isotopic compositions**

In situ oxygen isotope compositions of Wadi Dima harzburgite serpentines are reported in Table IV.5 and in Figure IV.9 and 12.

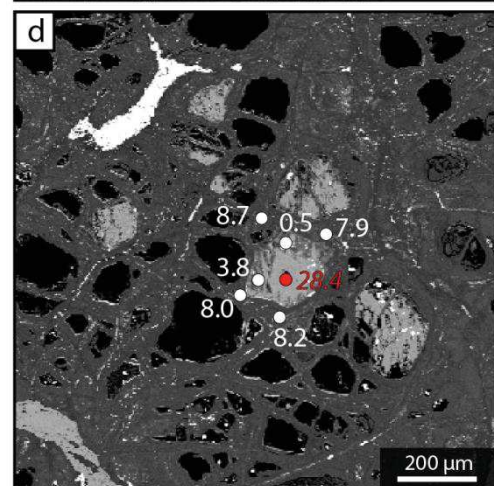
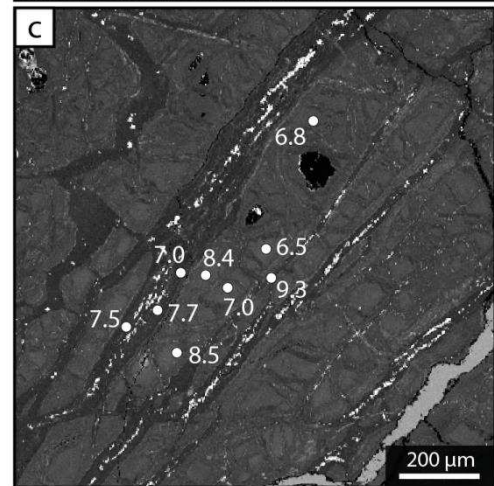
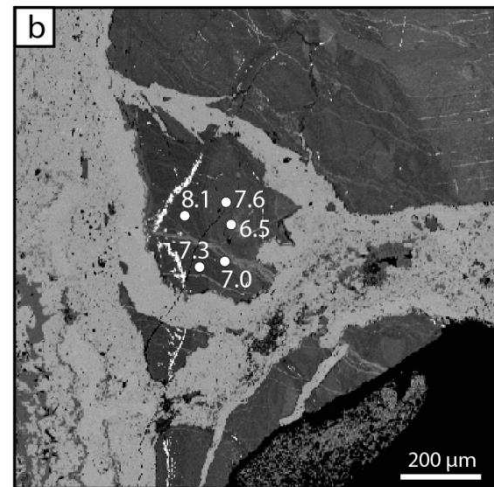
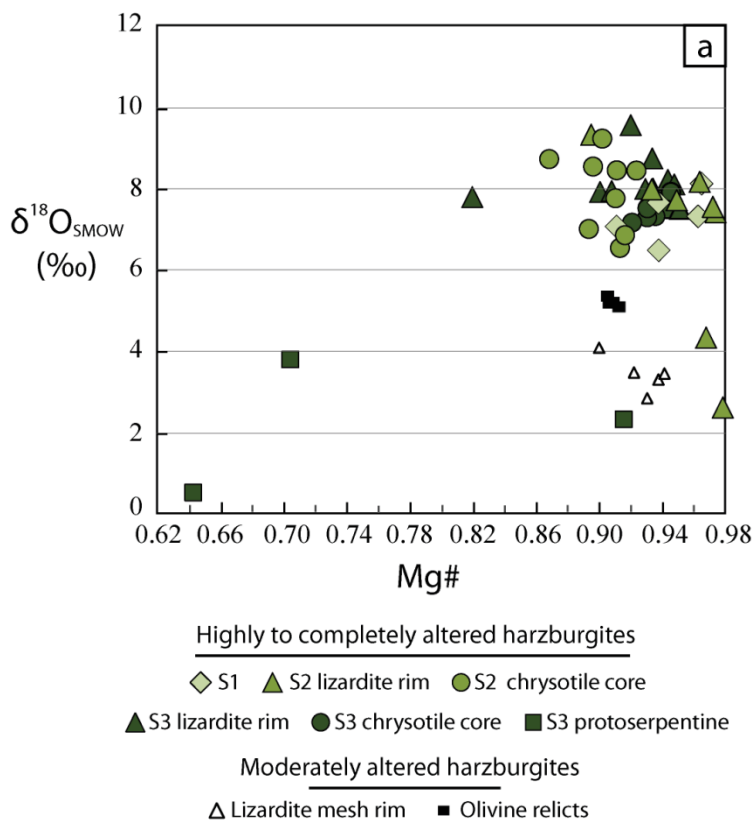
Moderately altered harzburgite (930E35 sample) contains lizardite mesh rims having  $\delta^{18}O$ -values from 2.80 to 4.05‰ (n=5; Figure IV.9a) and fresh olivine relicts having  $\delta^{18}O$ -values from 4.97 to 5.27‰ (n=4; Figure IV.9a).

Highly to completely altered harzburgite are composed of well-crystallized pure serpentine phases (lizardite or chrysotile) having  $\delta^{18}O$ -values between 2.58 to 9.53‰. Protoserpentine surrounding carbonate core, in 15OS21 sample, have clearly lighter values from 0.51 to 3.78‰ (n=3; using chrysotile matrix correction) compared to well-crystallized serpentine phase and thus indicate higher serpentinization temperature or higher water-rock ratio or disequilibrium.

Highly to completely altered harzburgites have in situ oxygen isotope compositions which vary according to the different serpentinized zones but also to their microscale mesh



texture in highly to completely altered harzburgites (Figure IV.9). S1 (serpentine selvage in contact with carbonate vein) displays  $\delta^{18}\text{O}$ -values ranging from 6.46 to 8.10‰ (n=5); S2 (serpentine selvage at the limit with S3)  $\delta^{18}\text{O}$ -values ranging from 2.58 to 9.31‰ (n=17); and S3 (serpentinized matrix, except protoserpentine)  $\delta^{18}\text{O}$ -values ranging from 7.13 to 9.53‰ (n=18). S2 mesh texture contains lizardite mesh rims having  $\delta^{18}\text{O}$ -values ranging from 2.58 to 9.31‰ (n=8) and chrysotile cores having  $\delta^{18}\text{O}$ -values ranging from 6.51 to 9.21‰ (n=9; using chrysotile matrix correction due to the major proportion of chrysotile in mesh core). S3 mesh texture is composed of lizardite mesh rims having  $\delta^{18}\text{O}$ -values ranging from 7.48 to 9.53 ‰ (n=12) and chrysotile cores having  $\delta^{18}\text{O}$ -values ranging from 7.13 to 7.88 ‰ (n=6; using chrysotile matrix correction).



**Figure IV.9:** (a) *In situ* oxygen isotope compositions versus Mg# measured in serpentine minerals across the three serpentines of Wadi Dima highly and moderately serpentinized harzburgite; (b-d) BSE images with  $\delta^{18}\text{O}$ -values of serpentines (in white) and associated carbonate cores (in red) in the three serpentines of highly altered harzburgites (15OS21 sample): (b) S1; (c) S2 and (d) S3.

**Table IV.5:** In-situ oxygen composition (SMOW) using SHRIMP-SI and calculated temperature (using equation from Zheng, 1993; Früh-Green et al., 1996, with  $\delta^{18}O_{fluid}=0$ ) on serpentines of Wadi Dima harzburgites.

Sample	15OS21	15OS21	15OS21	15OS44	15OS21	15OS44	15OS21	15OS46	15OS44	15OS46	15OS21
<b>Zone</b>	S1	S1	S2	S2	S2	S2	S3	S3	S3	S3	S3
<b>Structure</b>			rim	rim	core	core	rim	rim	core	core	core
<b>Nature</b>	Liz.	Ctl.	Liz.	Liz.	Ctl.	Ctl.	Liz.	Liz.	Ctl.	Ctl.	Proto.
$\delta^{18}O_{SMOW}$	6.96	6.88	7.32	8.06	5.75	8.45	7.88	7.53	7.12	6.53	1.54
<b>2<math>\sigma</math> error</b>	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08	0.09	0.08	0.09	0.09
<b>Bias</b>	-0.08	-0.76	-0.08	-0.08	-0.76	-0.76	-0.08	-0.08	-0.76	-0.76	-0.76
$\delta^{18}O_{SMOW}$ <b>corr</b>	7.04	7.64	7.40	8.14	6.51	9.21	7.97	7.62	7.20	7.29	2.30
<b>2<math>\sigma</math> error corr</b>	0.19	0.66	0.19	0.19	0.66	0.66	0.19	0.19	0.18	0.66	0.66
<b>T°C</b>											
<b>(Zheng, 1993)</b>	126.08	118.40	121.39	112.23	133.47	100.34	114.33	118.63	123.98	122.87	219.71
<b>(Früh-Green et al., 1996)</b>	87.42	78.56	82.01	71.46	95.97	57.84	73.87	78.82	84.99	83.71	195.65
<b>SEM analyses</b>											
<b>Mg#</b>	0.91	0.94	0.97	0.96	0.91	0.91	0.93	0.95	0.95	0.94	0.92
<b>Distance carb. vein (mm)</b>	0.30	0.30	2.30	1.25	2.40	1.25	21.80	11.85	11.76	11.85	21.80

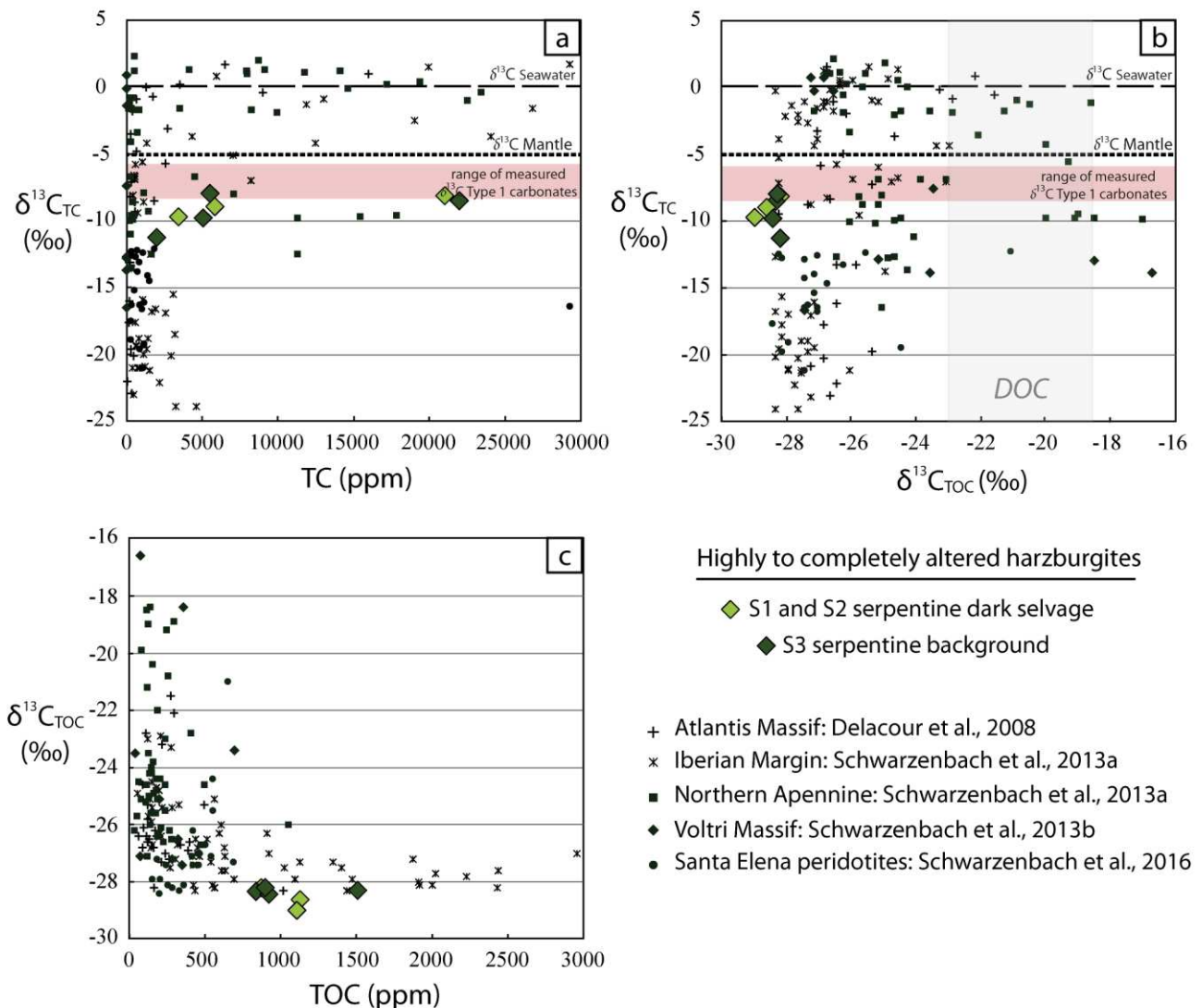
#### IV.4.4 Organic carbon geochemistry

Wadi Dima highly to completely altered harzburgites have total organic carbon (TOC), total carbon (TC),  $\delta^{13}C_{TOC}$  and  $\delta^{13}C_{TC}$  overall similar to oceanic serpentinites of Atlantis Massif (Delacour et al., 2008) and Iberian Margin (Schwarzenbach et al., 2013a) and to continental serpentinites of Northern Apennine Ophiolite (Schwarzenbach et al., 2013a), Voltri Massif (Schwarzenbach et al., 2013b) and Santa Elena ophiolite (Schwarzenbach et al., 2016; Figure IV.10). They show a strong variation in total carbon (TC) ranging from 0.19 to 2.21 wt%, mainly controls by the total inorganic content (essentially carbonate phases; Figure IV.10a).

S3 serpentine is generally enriched in TC compared to the dark serpentine selvages (S1-S2) in the same sample, due to the presence of carbonate mesh cores. The highest TC concentrations are observed in 15OS21 sample, which contain more abundant carbonate veinlets and cores in serpentine matrix compared to other samples.  $\delta^{13}C_{TC}$  values range from -7.87 to -11.17‰.  $\delta^{13}C_{TC}$  values are correlated with TC concentrations: the highest TC concentrations correspond to highest  $\delta^{13}C_{TC}$ , similar to  $\delta^{13}C$  of carbonate veinlets and cores measured in Noël et al., 2018 ( $\delta^{13}C_{carbonate} = -5.79$  to  $-8.42$ ‰); the lowest TC concentrations



correspond to the lower  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  values, indicating a stronger control by the  $\delta^{13}\text{C}$  of the total organic carbon. Sample 15OS44 has similar TC concentration however  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  is stronger dependent of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}$  in serpentinized matrix (S3) which contains abundant carbonate cores compared to serpentine selvage (S1-S2). The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  values of Wadi Dima highly to completely altered harzburgites are the lightest values observed in oceanic and continental serpentinites (Delacour et al., 2008; Schwarzenbach et al., 2013a, 2013b, 2016). They are overall similar between Wadi Dima harzburgites and between S1-S2 and S3 around -28.18 to -28.98 ‰, with no dependence of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  value, TC and TOC concentrations. TOC concentration varies from 0.08 to 0.15 w‰, similar to Iberian Margin serpentinites (Schwarzenbach et al., 2013a).



**Figure IV.10:** “Micro-bulk-rock” total and organic carbon geochemistry (a)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  versus total carbon (TC) content, (b)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  versus  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  and (c)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  versus total organic carbon (TOC) content of serpentine dark selvage in contact to carbonate vein (S1 and S2) and serpentinized matrix (S3) of Wadi Dima highly serpentinized harzburgites. The bulk-rock compositions of serpentinites in oceanic setting (Atlantis Massif, Delacour et al., 2008; Iberian Margin, Schwarzenbach et al., 2013a) and continental setting (Northern Apennine, Schwarzenbach et al., 2013a; Voltri Massif, Schwarzenbach et al., 2013b and Santa Elena ophiolite, Schwarzenbach et al., 2016) are shown for comparison.

**Table IV.6:** Micro-bulk-rock carbon content and carbon isotope compositions (*V-PDB*) of total organic carbon (TOC) and total carbon (TC) of Wadi Dima harzburgites.

	Sample	15OS21	15OS21	15OS24	15OS43	15OS43	15OS48	15OS48	15OS55
	Zone	S1-2	S3	S3	S1-2	S3	S1-2	S3	S3
TOC	$\delta^{13}\text{C}_{\text{v-pdb}}$ (‰)	-28.19	-28.32	-28.52	-28.61	-28.28	-28.98	-28.42	-28.19
	C content (wt %)	0.087	0.084	0.072	0.113	0.151	0.111	0.092	0.090
	C content (ppm)	871	836	722	1128	1510	1106	921	896
TC	$\delta^{13}\text{C}_{\text{v-pdb}}$ (‰)	-8.04	-8.42	-7.47	-8.87	-7.87	-9.62	-9.71	-11.17
	C content (wt %)	2.11	2.21	7.15	0.58	0.55	0.34	0.50	0.19
	C content (ppm)	21082	22051	71529	5807	5483	3388	5038	1936

## IV.5 Discussion

### IV.5.1 Geochemical heterogeneity in the mantle basement

Wadi Dima moderately altered harzburgites are derived from highly refractory peridotites characterized by depletion in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and CaO and in incompatible trace elements (Bodinier & Godard, 2003; Godard et al., 2008; Paulick et al., 2006; Niu, 2004). These depletions in major and trace element are similar to compositions of Oman peridotites (Godard et al., 2000; Hanghoj et al., 2010).

Harzburgites have different major composition between Wadi Dima Site A and B, indicating heterogeneity and chemical perturbation in the mantle basement. One can define a slightly more fertile area (Site A) with higher  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and CaO concentrations indicating the presence of pyroxenes, compared to highly refractory area (Site B). Wadi Dima harzburgites have also distinct trace element compositions at small scale in Site A and B. Two harzburgites (170J02 and -12) have distinct LREE enrichment, suggesting localized refertilization process and magmatic contamination, defined by local enrichment in secondary clinopyroxene (Godard et al., 2000). These two samples may be located close to clinopyroxenite dykes and/or in more (re)fertilized mantle area.

Wadi Dima highly to completely serpentinized harzburgites display depletion in LREE relative to HREE and positive anomalies in Ba, U, Pb, Sr and slightly in Y relative to neighboring elements. These enrichments are absent or less pronounced in moderately altered Oman peridotites, suggesting that these enrichments are principally controls by the presence of secondary minerals related to alteration processes. Similar enrichments are commonly

observed in abyssal peridotites (e.g., Pb and Sr anomalies; Hanghoj et al., 2010; Niu, 2004) and in weathered and slightly oxidized abyssal serpentinites (e.g., U, Eu and Y anomalies; Andreani et al, 2014; Boschi et al., 2006; Niu, 2004). Ba, U, Pb and Y enrichment are similar in micro-bulk and in situ serpentine measurements, indicating that these enrichments are probably related to serpentine formation. Ba enrichment is slightly more prominent in S1 and S2 close to the principal fluid flow pathways suggesting that it may result from sulfate contamination by fluids during serpentinization. Sr, REE and Zr are enriched in micro-bulk compared to in situ serpentine analyses indicating that that these enrichments are related to Sr and REE-bearing phase other than serpentine (e.g., amphibole, carbonate). The most enriched micro-bulk REE pattern (15OS21 sample) also displays negative Ce/Ce\*, indicating that Sr, REE and Zr-bearing phase may have also negative Ce anomalies. S3 contains abundant carbonate veinlets and cores. These carbonates are enriched in REE and Zr compared to serpentines and display typical negative Ce anomalies (Noël et al., 2018). In summary, Wadi Dima harzburgitic basement is composed of typical Oman highly refractory harzburgites with local heterogeneity including refertilized area, presence of clinopyroxenite dykes and presence of secondary carbonate minerals.

#### **IV.5.2 Chemical compositions of fluids flow during serpentinization of highly to completely altered harzburgites**

In situ major and trace element compositions in highly to completely serpentinized harzburgites have higher variability than micro-bulk compositions, suggesting local matrix and micro-environment effect. Micro-bulk compositions are an average of the local chemical heterogeneity. Serpentines display a broad variability in MgO and FeO and a small variability in NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; they have a composition between olivine and pyroxene end-members compositions suggesting chemical transfer in open system at least in mm-scale during olivine and pyroxene serpentinization. Local variability in Ce anomalies in serpentine may reflect (1) local transfer and heterogeneity between serpentine phases (lizardite mesh rims VS chrysotile cores) or between serpentine and carbonate and/or (2) local effect of fluid Ce\*/Ce and redox reactions.

In situ observations reveal the presence of three different serpentinized zones which differ by their texture and their geochemical characteristics. S3 serpentine is the serpentinized matrix distant from pluri-mm to cm carbonate veins. It is composed of mesh texture characterized by lizardite mesh rims and chrysotile or carbonate cores, formed through olivine hydration. S3 serpentines display low variability in REE and trace element compositions indicating a control by the composition of infiltrated harzburgites. They also have high variability in Ce anomalies that may relate to local chemical processes, probably in relation to concurrent early carbonatization forming carbonate cores. This local variability was generated

by pore-scale fluid-rock interaction and different reaction paths (Andreani et al, 2009; Godard et al, 2013) with chemical transfer between carbonate and serpentine, especially for Ce abundances. Carbonates cores which are suggested to precipitate simultaneously to serpentinization (Noel et al., 2018) display negative Ce anomalies; thus serpentine formed next to carbonate cores will be enriched in Ce compared to non-carbonated serpentine growing next to another serpentine. In this rock-dominated system, fluid percolates in low permeability harzburgite, serpentinization is thus controlled by local variation in permeability, reaction path and efficiency.

S1 and S2 serpentines are the dark selvage, in contact with pluri-mm to cm carbonate veins acting as the principal fluid flow path. S1 and S2 serpentines display a broad variability in REE suggesting a stronger control by the fluid composition. Variation in fluid compositions may generate chemical variability, especially in incompatible element such as REE compositions including low Ce anomalies. Fluid may generate sulfate-sulfur variations, forming positive strong Ba anomalies. Fluids percolated preferentially through these zones of weakness, probably influenced by the presence of a previous large serpentine vein. The interface between serpentine veins and matrix is a weak boundary, allowing cracks to form and act as high permeability conduit preferentially exploited by fluids. S1 and S2 serpentines differ by their texture and major element compositions. S1 serpentine does not display a typical mesh texture, but rather is the result of both olivine and pyroxene alteration with enrichment in  $Al_2O_3$  and FeO and depletion in NiO compared to serpentines S2. They probably more affected by fluid composition and element mobility, while serpentine S2 corresponds to a transition zone between focused flows (S1) and pervasive fluid flows (S3) and thus have similar textural and chemical characteristics to both serpentines.

In the mesh texture S2 and S3, lizardite mesh rims and chrysotile cores display distinct chemical compositions. Lizardite mesh rims are enriched in Si, Mg and slightly in REE and depleted in FeO, NiO and CaO compared to chrysotile cores. Lizardite mesh rims are also associated to Fe-oxide precipitation and Ni, Ca and Cr enrichment (Ni-Fe alloys formation) in the center of the mesh rim, and may generate depletion of Fe, Ni, Ca and Cr in mesh rim composition. These enrichments in the center of mesh rim can be generated by (1) diffusion of Fe, Ni, Ca and Cr in the mesh rim (2) fluid flow path efficiency in interface between two phases (mesh rim and core) and in the center of mesh rim (3) mobilization of Fe, Ni, Ca and Cr in the fluid producing different partitioning of these elements between serpentine and fluid. The slight REE enrichment in lizardite mesh rims may be generated by changing water/rock ratio. Lizardite mesh rims are the preferential flow path at small scale in S2 and S3 that may generate REE mobilization. The formation of chrysotile cores is principally controlled by olivine dissolution, in low permeable system with local water/rock ratio and thus their composition is related to olivine composition. In this system, fluid flow paths are localized in nano-porosity ( $\ll 10\mu m$ ) (represent up to 4% of the total volume; Tutolo et al, 2016) or/and

heterogeneous development of pore scale reaction paths (Andreani et al, 2009; Godard et al, 2013; e.g. at the interface between lizardite mesh rims/olivine or lizardite mesh rims/chrysotile core).

In summary, chemical composition of serpentine depends of the characteristics of the system (rock-dominated versus fluid-dominated system) and local variation at different scale. At meter scale, pluri-mm serpentine veins are the preferential flow path forming S1 and S2 serpentines whose compositions are controlled principally by the fluid composition. They record a fluid-dominated system characterized by high water/rock ratio with high SiO<sub>2</sub> activity and low CO<sub>2</sub> fugacity. While serpentinized matrix S3 is composed of serpentine for which the composition is mainly controlled by the rock composition and local heterogeneity. It records local low permeability and local water/rock ratio variability. At micro-scale, pluri- $\mu\text{m}$  lizardite mesh rims are the preferential flow path while olivine hydration or carbonatization is control by low permeable system with low reaction efficiency.

### **IV.5.3 Serpentinization temperature and water/rock ratio**

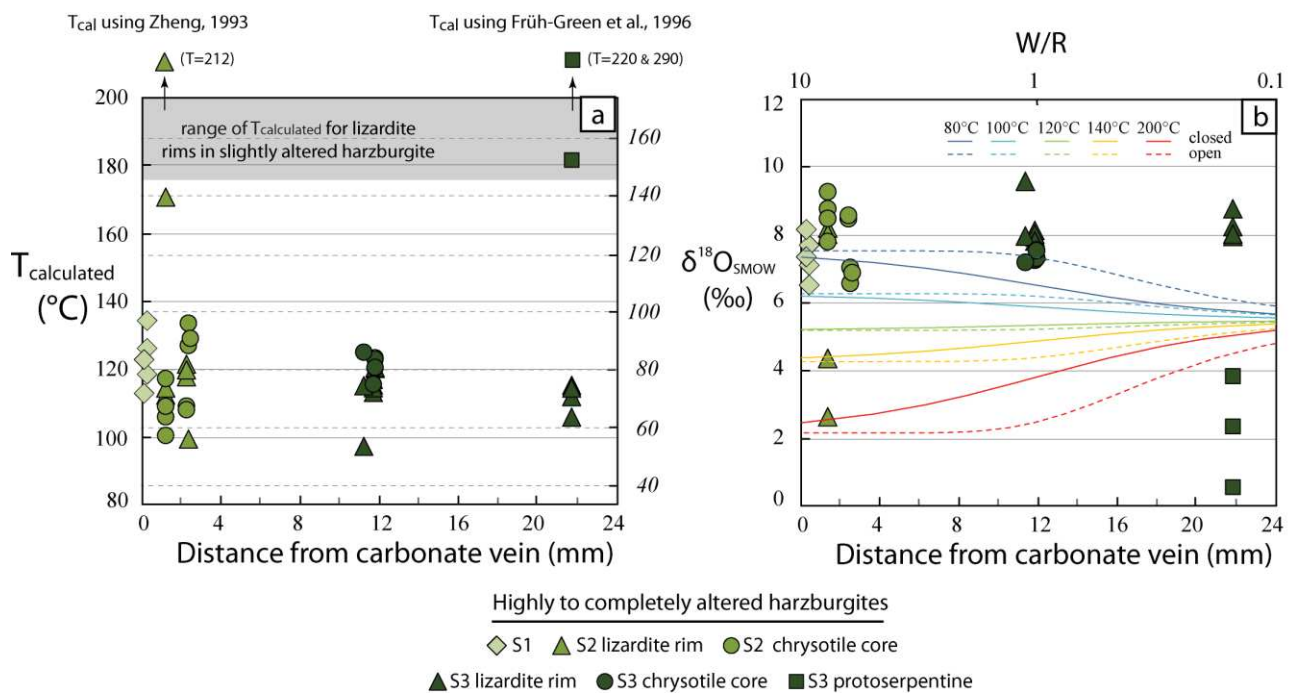
Serpentines in Wadi Dima harzburgites display a broad range of oxygen isotopic composition from 0.51 to 9.53‰. The lowest  $\delta^{18}\text{O}$  values between 0.51 to 3.71‰ have only been found in poorly crystallized phases (protoserpentine) having various Mg#. This may suggest disequilibrium precipitation, reducing  $\delta^{18}\text{O}$  values. We assume that well-crystallized serpentine phases, with isotopic composition ranging from 2.58 to 9.53‰, formed in equilibrium with serpentinized fluids. Oxygen isotopic composition of serpentine is determined relative to (1)  $\delta^{18}\text{O}$  values difference between olivine and/or pyroxene and fluid and (2) to oxygen isotope fractionation between serpentine and fluid. Serpentine oxygen isotopic composition depends both in serpentinization temperature and on the water/rock ratio (W/R) (Sakai et al., 1990; Wenner and Taylor, 1973). Brittle deformation of the shallow lithosphere in the vicinity of the ridge may also have an impact on oxygen fractionation in serpentine (e.g. Skelton and Valley, 2000).

#### ***Serpentinization temperature estimation***

Oxygen isotopic composition is commonly used as a tracer of mineral precipitation temperatures. Precipitation temperature is estimated assuming equilibrium between mineral precipitating and interacting fluids and high water/rock ratio. Serpentine-magnetite fractionation curve is usually used to calculate serpentinization temperature. However, magnetite is actually present in our samples only as very small intergrowths (< 30  $\mu\text{m}$ ) with serpentine and is located generally in the center of principal lizardite mesh rims thus allowing to estimate only lizardite mesh rims precipitation temperature. Therefore, we decide to use serpentine-water fractionation curves: empirical serpentine-water fractionation curve from Früh-Green et al., 1996 and using theoretical serpentine-water fractionation model from



Zheng, 1993. We assume that serpentine formed in equilibrium with Cretaceous tropical seawater ( $\delta^{18}\text{O}_f \sim 0\text{‰}$ , Pucéat et al., 2003; noted  $T_0$ ) during oceanic cooling and/or obduction. If we consider that serpentine formed in equilibrium with Oman Ophiolite aquifers ( $\delta^{18}\text{O} = -0.9\text{‰} \pm 0.2$ ; Matter et al., 2006; noted  $T_{0.9}$ ) during on-going serpentinization, the estimates temperatures would decrease by approximately 8-20°C (in highly to completely altered harzburgites). Fractionation factor used to calculate serpentinization temperatures have important uncertainty and kinetic problems, especially at low temperatures estimation (or high  $\delta^{18}\text{O}$ ; note in particular, the difference between fractionation models at low temperatures). The uncertainty on the calculated precipitation temperature is estimated to be  $\pm 20^\circ\text{C}$ .



**Figure IV.11:** (a) Calculated temperatures using Zheng, 1993 theoretical serpentine-water fractionation curve in the left (regular character) and using Früh-Green et al., 1996 empirical serpentine-water fractionation curve in the right (italic character) with  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}=0$  versus the distance from carbonate veins in the three serpentized zones; (b)  $\delta^{18}\text{O}$ -values of serpentines versus the distance from carbonate veins (bottom axis) and W/R (top axis). We assume a model with water/rock ratio varying with the distance of the carbonate: high W/R ( $>1$ ) in S1 and S2 and lower W/R ( $<1$ ) in S3. W/R curves calculated using Taylor (1977) formulation at constant temperature from 80 to 200°C in open- and closed-system are shown.

Precipitation temperature calculated in moderately altered harzburgite (930E35 sample) are  $T_0 = 150\text{--}180^\circ\text{C}$  (using Früh-Green et al., 1996) and  $T_0 = 180\text{--}205^\circ\text{C}$  (using Zheng, 1993; with  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}=0$ ; Figure IV.11a). Precipitation temperatures calculated in well-crystallized serpentine phases of highly to completely altered harzburgite are  $T_0 = 42\text{--}187^\circ\text{C}$  and  $T_{0.9} = 33\text{--}60^\circ\text{C}$  (using Früh-Green et al., 1996) and  $T_0 = 86\text{--}212^\circ\text{C}$  and  $T_{0.9} = 78\text{--}89^\circ\text{C}$  (using Zheng, 1993; with  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}=0$ ; Figure IV.11a). Maximum temperatures are measured in lizardite mesh rims of moderately altered harzburgites and in two lizardite mesh rims in the

dark serpentine selvage (S1 serpentine) of highly to completely altered harzburgites. These reveal that the onset of serpentinization at Wadi Dima occur around 180-220°C. The range of serpentinization temperatures overlap serpentinization temperature range in oceanic settings (Iberian Margin; <150°C; Agrinier et al., 1996; Schwarzenbach et al., 2013a; Atlantis Massif; <250°C; Boschi et al., 2008; MAR 15°20'N fracture zone; <150 °C, Alt et al., 2007) and ophiolitic settings (Ligurian ophiolite; <240°C; Schwarzenbach et al., 2013a; Santa Elena; Schwarzenbach et al., 2016). This may suggest that the onset of serpentinization forms lizardite mesh rims via olivine hydration during the beginning of the lithosphere cooling.

Precipitation temperatures calculated for the different serpentines S1-S2-S3 and in microscale mesh texture (lizardite mesh rim and chrysotile core) of highly to completely serpentinized harzburgites are reported in Figure IV.11a. They reveal decreasing serpentinization temperature from 200°C to 50-90°C (Figure IV.11a). Lizardite mesh rims are formed generally around 100-120°C (Zheng, 1993) or 60-80°C (Früh-Green et al., 1996), except the two analyses indicating precipitation temperature around 200°C. Chrysotile cores formation can be separate in two groups: (1) one group recording higher temperatures > 120°C (Zheng, 1993) or > 80°C (Früh-Green et al., 1996) localized in serpentine selvage and matrix and (2) another group recording lower temperature <120°C (Zheng, 1993) or < 80°C (Früh-Green et al., 1996), localized only in serpentine selvage.

Chrysotile cores temperatures down to < 100°C overlap temperature calculated for carbonate veinlets and core in the serpentinized matrix (<100-110°C; Type 1 carbonates; Noël et al., 2018). These carbonates are interpreted to record the shallow mantle lithosphere cooling down to off-axis temperatures on the flanks of the mid-ocean ridge, and probably formed concurrently with serpentinization (Noël et al., 2018). Serpentinization temperatures and the close structural relationship between carbonate veinlets/ cores and chrysotile cores support the concurrence of the latest stages of serpentinization and the earliest stages of carbonatization.

### ***Effect of water/rock ratio***

The precipitation temperature calculated above assumes high water/rock ratios and a closed system. However water /rock ratio (W/R) is another parameter that plays an important role on oxygen fractionation and which should also be tested when estimating temperatures of formation. We can use the formulation developed by Taylor (1977) to model W/R ratio influence on serpentine  $\delta^{18}\text{O}$ -values in open-system (continuous flow with constant  $\delta^{18}\text{O}_f$ ) or in closed- system (re-equilibration, with variation of  $\delta^{18}\text{O}_f$ ). Previous studies have been highlighted W/R variation between veins formed at high W/R >1 and mesh texture formed at low W/R < 1 (Agrinier et Cannat, 1997; Rouméjon et al., 2015; Viti et Mellini, 1998).

We assume a model with water/rock ratio varying with the distance of the carbonate veins which act as a preferential pathway (Figure IV.11b). The model is defined by high W/R

(>1) in S1 and S2 near to the preferential pathway and lower W/R (<1) in S3 away from the carbonate vein. W/R limits between 0.1 to 10 of the model (Figure IV.11b) are chosen similarly to previous studies (Agrinier et Cannat, 1997; Rouméjon et al., 2015; Viti et Mellini, 1998). The model assumes a fixed temperature (from 80°C to 200°C), a constant seawater oxygen composition of  $\delta^{18}\text{O}_f \sim 0\text{‰}$  and used the fractionation curve from Früh-Green et al., 1996. However, flow rate, reacted transport and precipitation-dissolution process are not taken into account in this model.

The model indicates that a variable W/R between S1-S2 (W/R>1) and S3 (W/R<1) cannot explain  $\delta^{18}\text{O}$ -values of S3 (Figure IV.11b). This indicates that all serpentines S1-S2-S3 are formed at relative high W/R (> 1). All  $\delta^{18}\text{O}$  values are higher compared to fresh olivine  $\delta^{18}\text{O}$ -values ( $\sim 5.5\text{‰}$ ). The majority of serpentine  $\delta^{18}\text{O}$ -values indicate low temperature serpentinization (<140°C) and relative high W/R (> 1), except the two lizardite rims and protoserpentine.  $\delta^{18}\text{O}$ -values of the two lizardite rims indicate higher precipitation temperature (>140°C) compared to the majority of serpentine  $\delta^{18}\text{O}$ -values and high W/R > 1.  $\delta^{18}\text{O}$ -values of protoserpentine is interpreted as evidence of disequilibrium precipitation and/or low W/R.

Mesh texture displays various  $\delta^{18}\text{O}$  values at micro-scale in each serpentinized zone (S2 and S3). The decreasing  $\delta^{18}\text{O}$ -values from the highest  $\delta^{18}\text{O}$ -values in lizardite rims and the lowest  $\delta^{18}\text{O}$ -values in chrysotile cores could be explained by decreasing W/R. Therefore lizardite veins and chrysotile cores may precipitate at constant temperature ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ) and constant  $\delta^{18}\text{O}_f$  then with local W/R variation. It is concordant with our petrographic interpretations showing that pluri- $\mu\text{m}$  lizardite mesh rims may be the preferential flow path at micro-scale while chrysotile mesh cores formation is control by low permeable system with low reaction efficiency. In this system, fluid flow paths are localized in a nano-porosity and/or in pore scale weakness and heterogeneity (e.g. at the interface between lizardite mesh rims/olivine or lizardite mesh rims/chrysotile core).

#### **IV.5.4. Organic carbon sources**

The total carbon (TC) contents measured in the serpentinized matrix S3 include inorganic carbon (TIC; carbonate essentially) and organic carbon (TOC). TC and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  are mainly governed by carbonate abundances and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}$  respectively at high TC content (TC > 2500 ppm); while they are governed by organic carbon and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  at low TC. Organic carbon may form via: (1) marine dissolved organic carbon (DOC) incorporation in mantle basement (2) biogenic carbon production via microbial activity (Schwarzenbach et al., 2013a, 2016; Delacour et al., 2008) (3) abiogenic carbon production via Fischer-Tropsch-Type reaction (4) organic matter decomposition from sediments. The different sources of organic carbon depend on numerous factors, such as temperature, redox speciation, pH, W/R ratio.

Wadi Dima highly to completely altered harzburgites exhibit higher TOC values and the lower  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  compositions than those typically observed in oceanic and continental serpentinites (Delacour et al., 2008; Schwarzenbach et al., 2013a, 2013b). They overlap in particular with Iberian Margin serpentinites compositions (Schwarzenbach et al., 2013a).  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  is typically associated with the marine dissolved organic carbon signature (DOC;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}} = -23.5$  to  $-19.5$  ‰; Delacour et al., 2008). Depleted  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  composition in Wadi Dima highly to completely altered harzburgites (with  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}} = -28.18$  to  $-28.98$  ‰) indicate a contribution of marine dissolved organic carbon (DOC) and a source more depleted in  $^{13}\text{C}$ , which may be sourced through organic carbon reduction via (1) microbial activity and/or (2) abiotic carbon and hydrocarbons production.

TOC and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  composition in Wadi Dima harzburgites may reflect incorporation of DOC during seawater circulation through shallow mantle lithosphere associated with a biogenic carbon production via microbial activity during oceanic serpentinization. Schwarzenbach et al., 2013a suggest that on the source more depleted source, leading to depleted  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  composition observed in Iberian Margin serpentinites (similar to our isotope compositions), may reflect extensive sulfate-reducing microbial activity, which reduced  $\text{CO}_2$  to form  $\text{CH}_4$ . In Oman, similar sulfate-reducing microbes have been observed in hyperalkaline springs (Miller et al., 2016); thus Oman mantle basement is favorable to the presence of these microbes. Microbial activity depends strongly on environmental conditions specifically temperature and hydrogen fugacity  $f(\text{H}_2)$ . Low serpentinization temperatures recorded in Wadi Dima highly to completely altered harzburgites and possible hydrogen production during serpentinization favor DOC assimilation in serpentines (Boschi et al., 2008; Delacour et al., 2008) and microbial activities (Schwarzenbach et al., 2013a). The higher TOC content is observed in the serpentinized matrix where W/R ratio is potentially lower, inducing high  $f_{\text{H}_2}$  and thus higher potential for microbial activity.

Abiogenic carbon components may also sample a depleted source in  $^{13}\text{C}$ , leading to depleted  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  values from  $-28.18$  to  $-28.98$  ‰, in Wadi Dima highly to completely altered harzburgites. Abiotic  $\text{CH}_4$  and hydrocarbons are produced by hydrogen reaction with C-bearing species dissolved in seawater (e.g.,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) via Fisher-Tropsch-Type reaction. Abiotic organic carbon components were measured in fluids from oceanic ultramafic-hosted hydrothermal systems (Charlou et al., 2002; Douville et al., 2002; Lang et al., 2018; Proskurowski et al., 2008). The abundance of magnetite and Fe-Ni-Cr enrichment (possible Fe-Ni alloys formation) in the center of mesh rims may permit to catalyze formation of abiotic carbon (Frost, 1985; Beard et al., 2009). Abiotic formation of  $\text{CH}_4$  and hydrocarbons may induce a strong carbon isotope fractionation, of up to  $-36$ ‰ (McCollom and Seewald, 2006). This isotope fractionation by abiotic carbon production should give  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  values even more negatives than those obtained. Therefore a combination of biogenic

and abiogenic carbon production may explain our depleted  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  values from -28.18 to -28.98 ‰.

## **IV.6 Conclusion**

This paper presents a reconstruction of successive events of serpentinization during oceanic hydrothermal alteration in Wadi Dima harzburgites with respect to the geodynamic evolution of the Oman ophiolite. Serpentinization in Wadi Dima harzburgites occurs from 200-220°C and continued down to 80°C driven by the infiltration and circulation of seawater-derived fluids in the mantle lithosphere during the lithosphere cooling from the ridge axis to off-axis and during the onset of obduction. Three serpentinized zones were identified on the basis of their morphology and composition.

S3 serpentine is the serpentinized matrix, characterized by lizardite mesh rims and chrysotile and/or carbonate cores. The petrological and geochemical characteristics of serpentines S3 are strongly controlled by local chemical processes and local variability within a low permeability system, and in relation to early carbonatization. Lizardite mesh rims record early stage at around 220°C of fluids infiltrated the mantle basement during shallow mantle lithospheric cooling near the mid-ocean ridge. These lizardite mesh rims remained the preferential flow path at the micro-scale in the serpentinized matrix, and are re-exploited at lower temperatures ( $T < 150^\circ\text{C}$ ). Olivine relicts started to be hydrated to form chrysotile (+/- lizardite) cores in a low permeability rock-dominated system from 140°C and continued down to 80°C. The latest stage of serpentinization is concurrent to the formation of carbonate cores during the early stage of carbonatization.

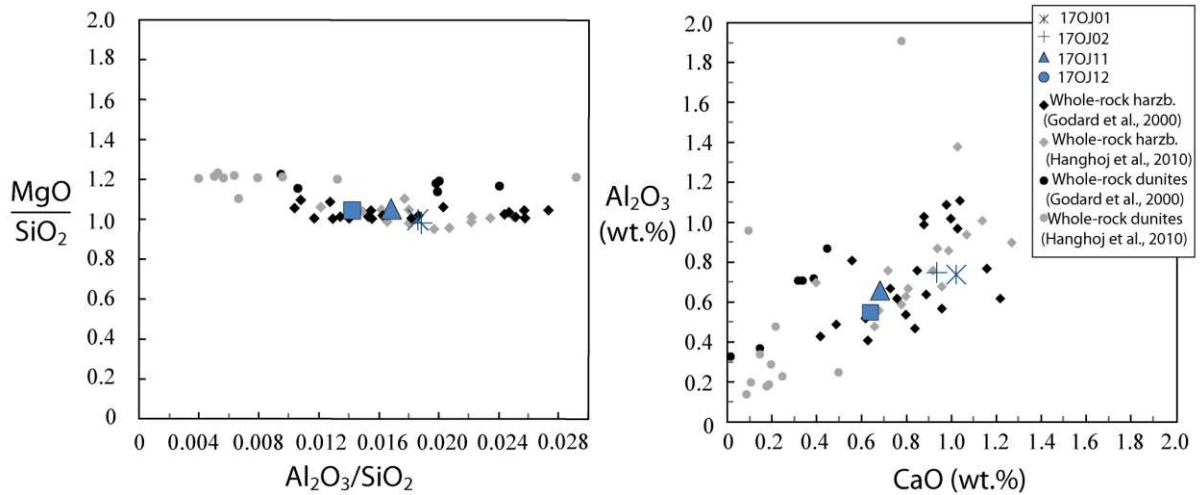
S1 and S2 serpentines are the dark serpentine selvage in contact with carbonate vein, acting as the preferential flow path at the meter scale. They display a variability of precipitation temperature and major and trace composition, indicating a strong mobilization of chemical elements and (re)exploitation as a preferentially fluid pathway during successive episodes of serpentinization. It is controlled principally by the fluid composition and local water/rock variability.

Serpentinization in Wadi Dima harzburgites occurs at  $< 200^\circ\text{C}$  and at relative high W/R ( $> 1$ ) with possible local W/R variation at small-scale. We highlight successive episodes of serpentinization : (1) lizardite mesh rims started to form around 200°C and with high W/R, during the early stage of fluid infiltration into the mantle basement during shallow mantle lithospheric cooling near the mid-ocean ridge; (2) serpentinization continued at temperatures from 200 to 100°C, forming chrysotile cores and additional lizardite mesh rims during shallow mantle lithospheric cooling down to off-axis temperatures and/or during the oceanic detachment, occurring on the flanks of the mid-ocean. In this rock dominated system, we posit



that local variations in permeability and W/R and in composition of the infiltrated serpentinized harzburgites control the reaction paths and reaction efficiency; (3) the latest stage of serpentinization (< 80-100°C) is concurrent with early carbonatization. This alteration is controlled by inherited local variation with the formation of the second generation of chrysotile in the principal flow path and of carbonates cores in the matrix. (4) Carbonatization continued at lower temperatures (< 50°C) from obduction to ophiolite emplacement (Noël et al., 2018).

### Supplementary data



**Figure VI.A1:** Whole-rock  $MgO/SiO_2-Al_2O_3/SiO_2$  and  $Al_2O_3-CaO$  major element compositions of less altered harzburgites of Wadi Dima Site A (170J01 and -02) and Site B (170J11 and -12). The composition of Oman peridotites (Godard et al., 2000; Hangoh et al., 2010) is shown for comparison



**SERPENTINISATION DE L'OPHIOLITE  
D'OMAN:  
EVIDENCE D'UNE REACTION DE  
SERPENTINISATION EN DESEQUILIBRE DANS  
LES DUNITES DE BATIN :  
« FINGERPRINT TEXTURE »**

***Résumé :** ce chapitre présente sous forme d'un article les résultats obtenus lors de l'étude pétro-minéralogique, géochimique et isotopique des serpentines des dunités de Batin. Il met en évidence une texture en « fingerprint » caractérisée par des oscillations de différentes compositions. Cette microstructure a été pour la première fois mise en évidence dans les serpentines lors de cette étude. Ce chapitre sera adapté pour une soumission prochaine à *Earth and Planetary Science Letters*.*

## Foreword

The Batin area, located in the southern massif of Wadi Tayin, is another specific site of the Oman Ophiolite mantle section showing intense alteration dominated by serpentinization and characterized by the occurrence of minor carbonate veins in contrast to Wadi Dima area (Noël et al, in press). It is also characterized by abundant gabbro and clinopyroxenite intrusions and disturbance of the foliation and lineation of mantle rocks, which were interpreted as evidence of an aborted off-axis mantle diapir (Nicolas et al, 2000). Recovered lithology consists of harzburgites and highly serpentinized dunites on which the following study is focus.

Batin dunites are completely serpentinized, including no olivine relic. This implies intense alteration with high fluid flow circulation. In well NSHQ14 (drilled by Oman ministry of water resources) located in the Batin region, fluids with high pH (up to 10-12; Paukert et al., 2012) have been measured. This high pH is interpreted as evidence of active continental serpentinization in Oman. For these reasons, ICDP Oman DP Project drilling on active alteration has been located in this region.

The study of the Batin region permits to investigate serpentinization reactions in another igneous mantle lithology (dunite), compared to Wadi Dima harzburgites study. This chapter presents a detailed petro-mineralogical and geochemical study of a series of oriented cores sampled in serpentinized dunites. This study provides new data and constraints on (1) mineralogical and geochemical processes leading to serpentinization in dunites; (2) the sequence of serpentinization events; (3) formation of a singular texture highlighted for the first time at our knowledge in serpentine: the “fingerprint” texture.

Preliminary report on OmanDP BA1B and BA4 holes shows similar fingerprint texture at different depth (M. Godard, personal communication).





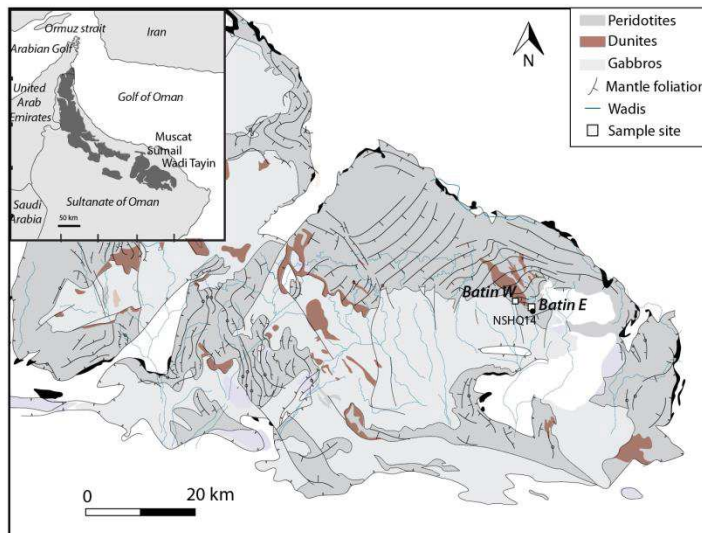
al., 2012a). However, recent studies have demonstrated that ferric iron can be also hosted by brucite (Beard and Frost, 2017) and by serpentine phases, with concentration up to 70% of Fe(III), in experimental and natural systems (Marcaillou et al., 2011; Seyfried et al., 2007; Andreani et al., 2013 Klein et al., 2009; Evans et al., 2009). Iron partitioning between these secondary minerals must play a major role in the hydrogen production during serpentinization. Hydrogen production support microbiological activities (Lang et al., 2018) and can react with C-bearing species (CO, CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub>) and reduce carbon components to form abiogenic organic carbon and hydrocarbons, following Fischer-Tropsch-type-reduction reaction (Proskurowski et al., 2008).

Chemical evolution and especially Fe partitioning between serpentine, brucite and magnetite during serpentinization reaction have been thermodynamically and experimentally modeled (Klein et al., 2009; McCollom and Bach, 2009; Mayhew et al., 2013). Models reveal that iron partitioning and oxidation state in products of the serpentinization reaction may depend of numerous external factors such as pressure, temperature, redox conditions, water/rock ratio, water activity and silica activity (Evans, 2013, Klein et al., 2009; McCollom and Bach, 2009; Frost and Bear, 2007) and internal factors such as FeMg diffusion in reactant olivine, dissolution/precipitation rates process, partitioning coefficient between reactant olivine and serpentine (Evans and Trommsdorf, 1972; Evans, 2010). Yet, conditions and process of Fe partitioning in serpentine mineral at low temperature is again poorly constrained, especially in natural samples. Model of geological systems and processes are usually based on equilibriums systems and reversible reactions. However, equilibrium between olivine reactant and serpentine, brucite and magnetite products may not be reached (McCollom et al., 2016).

In this paper, we present serpentinization at shallow depth close to mantle-crust transition (MTZ) in the complex Batin region, Wadi Tayin Massif, in the southern part of the Samail Ophiolite. We highlight the formation of an uncommon texture in rings in serpentine thereafter referred to “fingerprint texture” marked by chemically variation in Fe-Mg. We studied seven completely serpentinized dunites using a dual approach combining petro-mineralogical study with high resolution X-ray microtomography (ID19, ESRF, Grenoble, France) and Raman spectrometry and geochemical analyses with major elements and stable isotope analysis (EPMA,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ). The detailed petro-mineralogy and geochemical study of this fingerprint texture provide new insight into chemical evolution and specially iron partitioning during low temperature serpentinization in dunite. These data are used to characterize non-equilibrium water/rock reactions during serpentinization.

## V.2 Geological setting and Field mapping

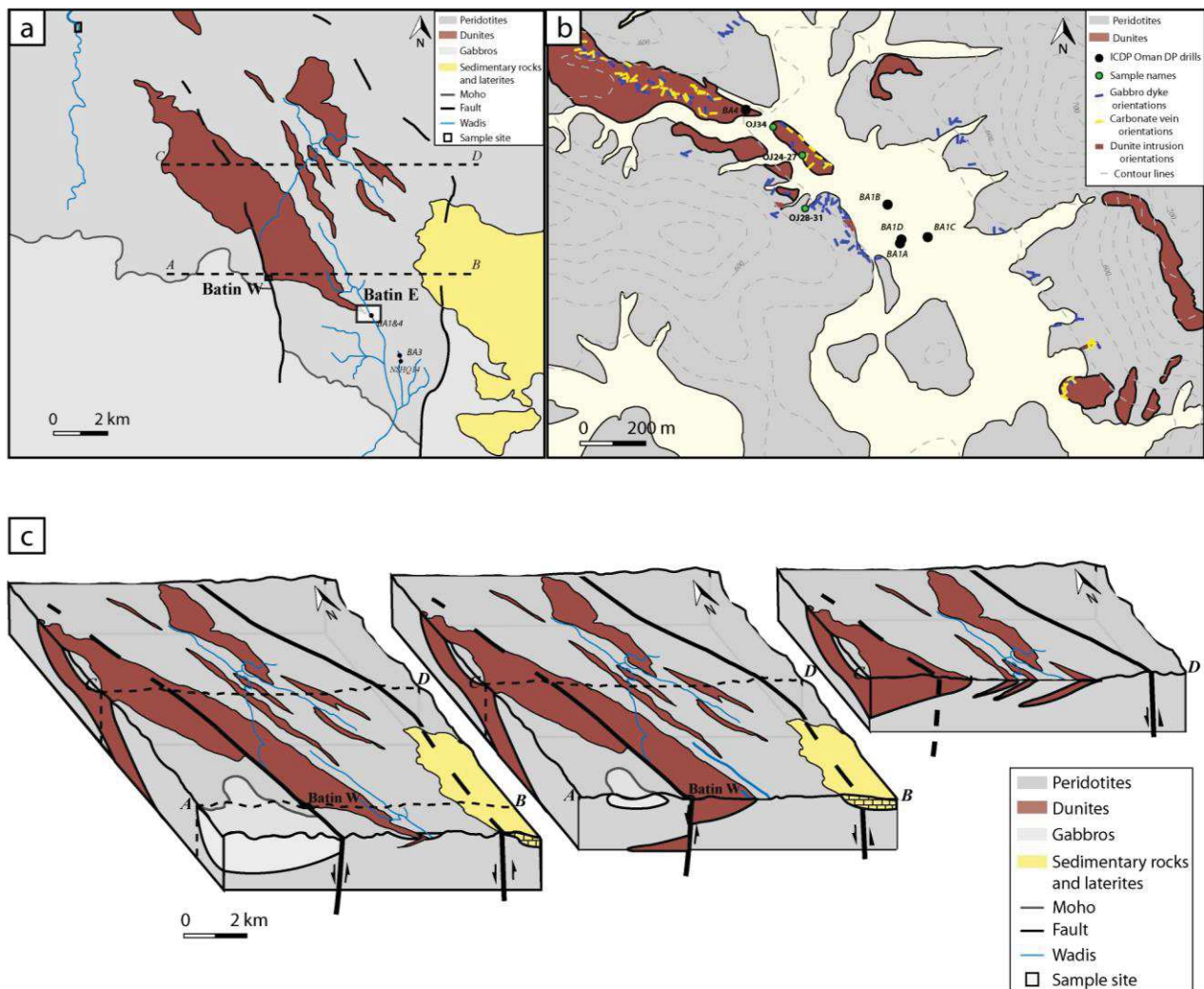
The Samail ophiolite is located in the eastern part of the Arabian Peninsula, in the Sultanate of Oman and United Arab Emirates. It preserves the largest and the best-exposed segment of Tethyan oceanic lithosphere, and has been extensively studied over the years (Boudier et Coleman, 1981; Coleman, 1981; Glennie et al., 1973; Nicolas et al., 2000; Searle and Cox, 2002; Figure V.1). Recent studies investigated modern on-going alteration in the mantle section: low temperature serpentinization and carbonatization (Kelemen et al., 2011, Mayhew et al., 2018). Oman peridotites interact with a variety of fluids (e.g., seawater, meteoric water, Mg-HCO<sub>3</sub> rich groundwater and hyperalkaline fluids) forming chemical and physical variability into water-rock interaction pathways through the mantle section. The Samail ophiolite mantle allows to investigate geochemical evolution during past to present water/rock interactions (Kelemen et al., 2011, Noël et al., 2018). Mantle section comprise harzburgites (> 90%) and minor dunite (~10%), and wherlites (Boudier and Coleman, 1981; Hanghoj et al., 2010). Dunites are composed of 90% olivine, 5–10% spinel, < 1% pyroxene. Peridotites are partially (30–60%; Boudier et al., 2009) to completely serpentinized and carbonated in low relief areas (Boudier et al., 2009; Kelemen et al., 2011; Falk and Kelemen, 2015). Variably Fe-rich serpentines have been observed in peridotites near Batin in Well NSHQ04 and NSHQ14 (Miller et al., 2016).



**Figure V.1:** Map of the Wadi Tayin massif (after Nicolas et al., 2000). In inset, location of the Oman Ophiolite in the Sultanate of Oman and the United Arab Emirates Sultanate (from Einaudi et al., 2000). The location of the two studied sites Batin W and Batin E OmanDP is indicated together with the location of Well NSHQ14 (Ministry of Water Resources of the Sultanate of Oman).

The southernmost massif of the Oman Ophiolite, Wadi Tayin massif (Figure V.1), is mainly composed of residual and foliated harzburgites geochemically comparable to abyssal peridotites (Kelemen et al., 1995; Godard et al., 2000) and characterized by high-temperature ( $T < 1200^{\circ}\text{C}$ ) asthenospheric deformations (Boudier and Coleman, 1981; Nicolas et al., 2000). It also contains minor dunites and wherlites. Dunites are observed in many localities in Oman Ophiolite massifs as isolated bands (Boudier and Coleman, 1981) or channels (Braun and Kelemen, 2002). They formed (1) 0.1 m to several meters concordant (parallel to the

foliation) interband with harzburgites within all the mantle section (~5% in the main mantle section); (2) massive concordant dunite lobes representing cumulate in the mantle-crust transition zone (MTZ) also penetrated by abundant wherlites and extending upward gabbro sills; (3) meter to several hundred meters discordant to concordant tabular dunite within harzburgitic mantle section (Boudier and Coleman, 1981). The majority of dunite is interpreted as recording melt extraction by crystal fractionation between MORB-like melts and partial melting of harzburgite during mid-ocean spreading ridge accretion (Kelemen et al., 1995; Braun & Kelemen, 2002; Boudier and Coleman, 1981).



**Figure V.2:** (a) Geological and Structural map of Batin area with the location of the two studied sites Batin W and Batin E OmanDP and the NSHQ14 well. Cross sections that permit to create 3D block diagram are also reported in the map; (b) Geological and structural map of Batin E OmanDP with the location of ICDP OmanDP drill sites (Hole BA1 and BA4) and the analyzed sample (170J25, -26). Orientations of gabbro dykes (in blue) and carbonate veins (in yellow) measured in principally in dunite and in enclosing harzburgites are reported; (c) 3D block diagrams of Batin area around the kilometric dunite band, with the location of Batin W. The block diagrams are delimited by different cross sections trough Batin area. They permit to represent the morphology and the structure at depth.

The Batin area (UTM coordinates 2,542,255 m N and 663,354 m E in zone 40 Q; Figure V.1 and 2a) comprises meters to hundred meters- discordant to concordant tabular dunite in high-temperature harzburgitic mantle section. Batin area is located near to an off-axis mantle diapir, characterized by kilometric-scale concentric peridotite structure with local steep foliation planes and lineations in the harzburgites. Batin area undergoes intense alteration characterized by active low temperature serpentinization and carbonatization forming travertines and carbonate veins (Kelemen and Matter, 2008). Geological mapping of Batin dunite band permit to perform 2D and 3D block diagram (Figure V.2a and c). These block diagrams permit to represent the morphology and the structure around Batin. Tabular dunite bands are interpreted as isolated lenses (similarly to Boudier and Coleman, 1981) and not in channels, with 30 to 40°W-SW dip. A long dextral strike-slip fault system crosscuts the kilometric dunite band, with a set of around 2.2 km. The gabbroic crust is located at around 2-3 km of the southern part of the kilometric dunite near to the dextral strike-slip fault.

We focused our study in two sites located at proximity of the kilometric thick tabular dunite band (Figure V.2). The Batin W is a 20°SE oriented surface of 110 m<sup>2</sup>, located in the southern part of the dunite band near to the dextral strike-slip fault. It comprises completely serpentinized dunites, crosscut by dark serpentine veins, minor carbonate veins, clinopyroxenite dykes and gabbro dykes (Figure V.3b and c). The Batin E is a 2 km<sup>2</sup> surface, hosting six 300 to 400 m deep OmanDP boreholes (Kelemen et al., 2013; Figure V.2b), located in the southern end of the dunite band. It exhibits completely serpentinized dunite bands in enclosing harzburgites (Figure V.3a). In these two sampled sites, dunites are texturally similar with the presence of brownish serpentine background/matrix crosscutting by mm dark serpentine veins, occasionally associated or crosscutting by carbonate veins (Figure V.3b, c, d and e). We report results obtained on four 10 to 20 cm long and 4 cm diameter cores of highly serpentinized dunites in Batin W (15OS12, -13, -18, -19) and two cores in Batin ICDP OmanDP Site (17OJ25, -26).

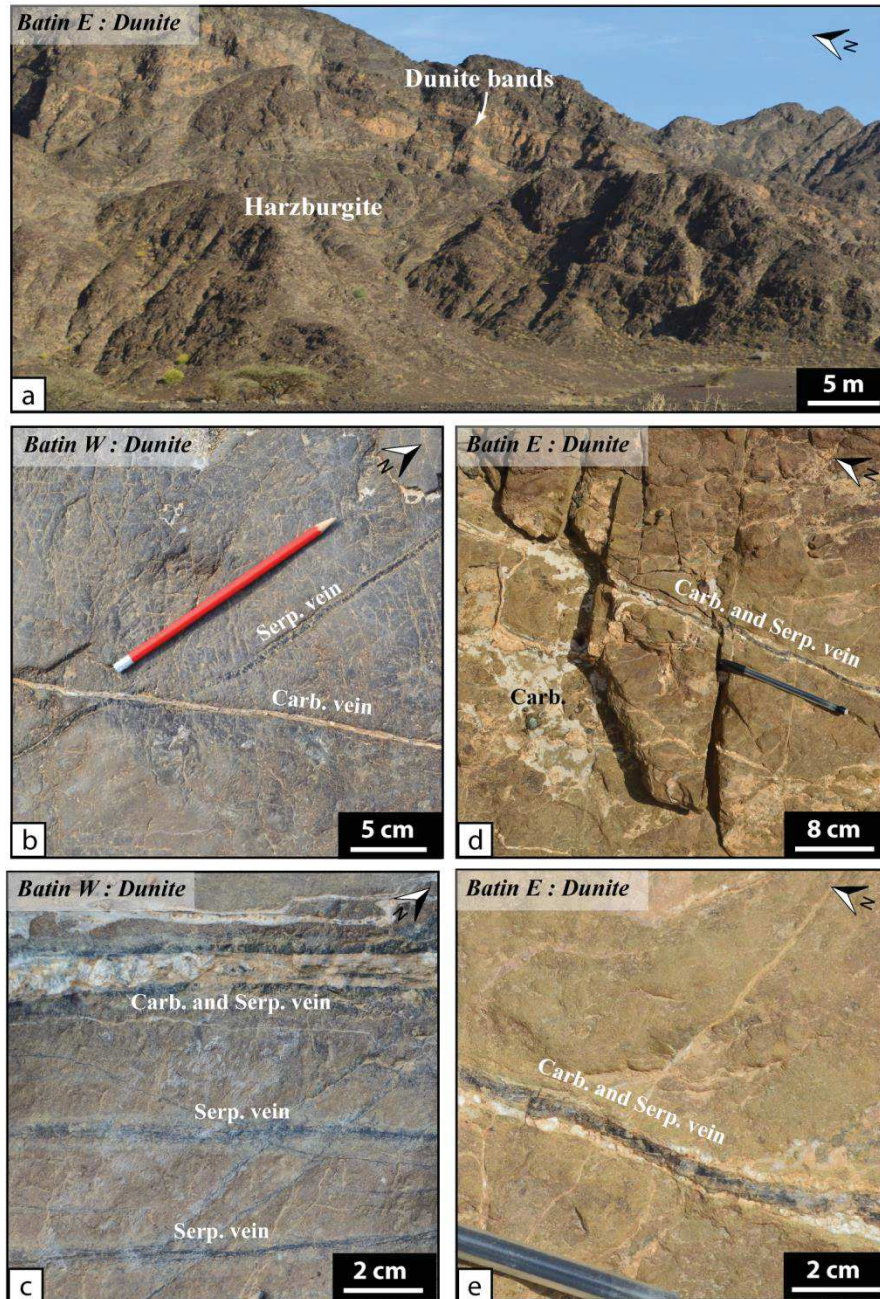
## **V.3 Methods**

### **V.3.1 X-ray microtomography**

High Resolution X-ray microtomography (HR-XCT) was performed in dunites mini-cores at ID19 beamline, European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France (experiment ES-277). Mini-cores (1.7 mm diameter x 5 mm long) were drilled on the outer surface of core sample 15OS19 on serpentinized matrix near mm- black serpentine veins. ID19 is a high spatial and temporal resolution beamline devoted to 3D imaging. The beamline was at 19 KeV and 3D X-ray images were acquired with a 0.65 µm resolution. X-ray microtomography corresponds to a series of radiographs repeated at different angle position



(sinograms). Sinogram is repeated at different height. 3D images were reconstructed using pyHST (High Speed Tomography in python version, created by A. Hammersley and optimized by A. Mirone; Mirone et al., 2014) then processed using Avizo® software (developed by FEI Visualization Sciences Group Burlington, MA) to perform the 3D visualization.



**Figure V.3:** (a) Photographs of dunites bands in enclosing harzburgites at Batin E OmanDP (b-c) Photographs of dunites-hosted black serpentine and carbonate veins network at different scale, at Batin W. Serpentine and carbonate veins can be isolated or associated (d-c) Photographs of dunites-hosted black serpentine and carbonate vein network at different scale, at Batin E OmanDP. Serpentine veins are frequently associated with carbonate. Carbonates are also present in patch or isolated large carbonate veins.



### **V.3.2 Raman spectrometry**

The petro-mineralogy of 3 completely serpentinized dunites (15OS12, -13, -19) was determined on uncoated polished thin sections using Renishaw Invia RAMAN spectroscopy equipped with a 7.6 mW 633 nm frequency laser and a 1200 lines/mm grating for a full width spectral resolution (at Charles Coulomb Laboratory, University of Montpellier, France). The laser beam is focused through 50x or 100x objective lens, for a spatial resolution around 1-2  $\mu\text{m}$ . Raman spectrometer was calibrated using the peak of Si at 520  $\text{cm}^{-1}$  prior analysis. For serpentine identification by point, spectra were measured between 100 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  with 20 sec acquisition time and 760 nW laser power.

For Raman map, spectra were measured between 3500 à 3900  $\text{cm}^{-1}$  with 0.4 sec acquisition time and 7.6 mW laser power. Spectra data of Raman point and map were corrected for instrumental artefact and baseline using a polygonal equation from Wire software. Spectral data were identified by comparison to the RRUFF spectral database (Lafuente et al., 2015). Raman spectra maps were processed using DCLS algorithm (« Direct Classical Least Squares ») and reference spectra (acquired during point spectra) on Wire software.

### **V.3.3 Electron microprobe**

In situ major elements in serpentines were measured on coated polished thin sections of four highly serpentinized dunites from Batin W (15OS12, -13, -19) and Batin E (17OJ26) using Cameca SX100 electron microprobe at the “Microsonde Sud” facility of the University of Montpellier. For major element analysis by point, analytical conditions are an acceleration voltage of 20 KeV, a beam current of 10 nA, a beam focalized of 1  $\mu\text{m}$  and a counting time of 20s for each analyzed element. For major element maps (Si, Mg, Fe, Ni), analytical conditions are an acceleration voltage of 20 KeV, a beam current of 40 nA, a beam focalized of <1  $\mu\text{m}$  and a counting time of 100-200 ms by pixel. Standards used are wollastonite for Si and Ca, forsterite for Mg, hematite for Fe, native metal for Mn. Repeated analyses on volatile-free minerals (pyroxenes and olivine) were used to check analytical repeatability and accuracy.

### **V.3.4 “Micro-bulk-rock” trace element composition.**

Micro-bulk-rock trace element compositions were determined on 5 highly altered dunites from Batin W (15OS12, -13, and -19) and Batin E (17OJS25, and -26). 1 zone by sample was microdrilled focusing in the homogeneous serpentine matrix (7 mm diameter and 1 cm length) then crushed in agate mortar. This “micro-bulk” rock sampling approach was used in order to sample homogeneous serpentine matrix without carbonate veins. Micro-bulk-rock trace element compositions were measured on powder using Agilent 7700x quadrupole

inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) at the AETE facility (University of Montpellier, France). 100 mg of powder was dissolved by multi-acid digestion technique (Godard et al., 2000). Solutions were analyzed with a final dilution factor of 1000.

Analyzed trace elements and corresponding masses were: 7Li, 45Sc, 47Ti, 49Ti, 51V, 52Cr, 53Cr, 55Mn, 59Co, 60Ni, 62Ni, 63Cu, 65Cu, 66Zn, 67Zn, 68Zn, 69Ga, 71Ga, 75As, 85Rb, 86Sr, 88Sr, 89Y, 90Zr, 93Nb, 110Cd, 112Cd, 117Sn, 118Sn, 123Sb, 133Cs, 137Ba, 138Ba, rare earth elements (REEs: 139La, 140Ce, 141Pr, 146Nd, 147Sm, 151Eu, 157Gd, 159Tb, 163Dy, 165Ho, 167Er, 169Tm, 173Yb, 175Lu), 177Hf, 181Ta, 182W, 183W, 208Pb, 232Th and 238U. Element concentrations were calculated as average of three runs per analyses. Analytical time is 60 seconds analysis for each sample after 1 min of matrix. Analytical precisions are between 1-3% relative standard deviation. Internal standardization was an ultra-pure solution enriched in In and Bi (1 ppb). Blanks were used to monitor instrument contamination and possible contamination during fusion and digestion procedure and In and Bi solutions to monitor internal drift during analysis. International reference material (basalt BIR 1-G and BHVO and peridotites UBN, DTS-2b and JP1) were analyzed to control the quality of data and to assess the reproducibility and accuracy (Appendix C).

### **V.3.5 SHRIMP-SI: oxygen isotope in serpentines**

*In situ* oxygen isotope compositions of serpentine in Al coated epoxy-mounted thin section pieces from two previously analyzed highly serpentized dunites (150S12, -19) were determined using sensitive high-resolution ion microprobe (SHRIMP SI; Ireland et al., 2008) at the Australian National University. Measurements were conducted with a 3.5 nA Cs<sup>+</sup> primary beam and a spot size of 25-30  $\mu\text{m}$ . Data were corrected using POXI-MC software (software developed specifically for reduction of SHRIMP data by Peter Lanc, ANU). Corrections comprise background subtraction, correction for Electron-Induced Secondary Ion Emission (EISIE; Ickert et al., 2008) standardization and correction for IMF drift within the session.

Serpentine standards have been references in Scicchitano et al., 2018. Standard are chemically homogeneous grains of antigorite (CdA,  $\delta^{18}\text{O} = 8.30 \pm 0.12\text{‰}$ ), chrysotile (Ctl,  $\delta^{18}\text{O} = 4.37 \pm 0.02\text{‰}$ ), lizardite (Liz,  $\delta^{18}\text{O} = 5.26 \pm 0.20\text{‰}$ ) and San Carlos olivine (SCO,  $\delta^{18}\text{O} = 5.30 \pm 0.12\text{‰}$ ). Means of measured  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  values were 5.18‰ and 3.61‰ for principal reference material Liz (n=14) and Ctl (n=14; Ctl-H: 4.43‰ and Ctl-V: 2.52‰) and 8.31‰ and 3.08‰ for the secondary reference materials CdA and SCO respectively. Correction for bias in measured  $\delta^{18}\text{O}$  due to a matrix effect correction was applied for lizardite and chrysotile phases. The matrix effect of Liz and Ctl standards is -0.08 ‰ and -0.76 ‰ (Ctl-H: 0.06‰ and Ctl-V: -1.85‰) respectively.

Standards Liz exhibited a repeatability of  $\pm 0.17\%$  (2SE) and Ctl of  $\pm 0.65\%$  (2SE; Ctl-H:  $0.36\%$  and Ctl-V:  $1.11\%$ ) for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ . Measured lizardite phase exhibited a repeatability of  $< 0.2\%$  (2SE) and chrysotile phase of  $< 0.67\%$ . *In situ* isotopic compositions are reported in Table V.3 and Appendix C.

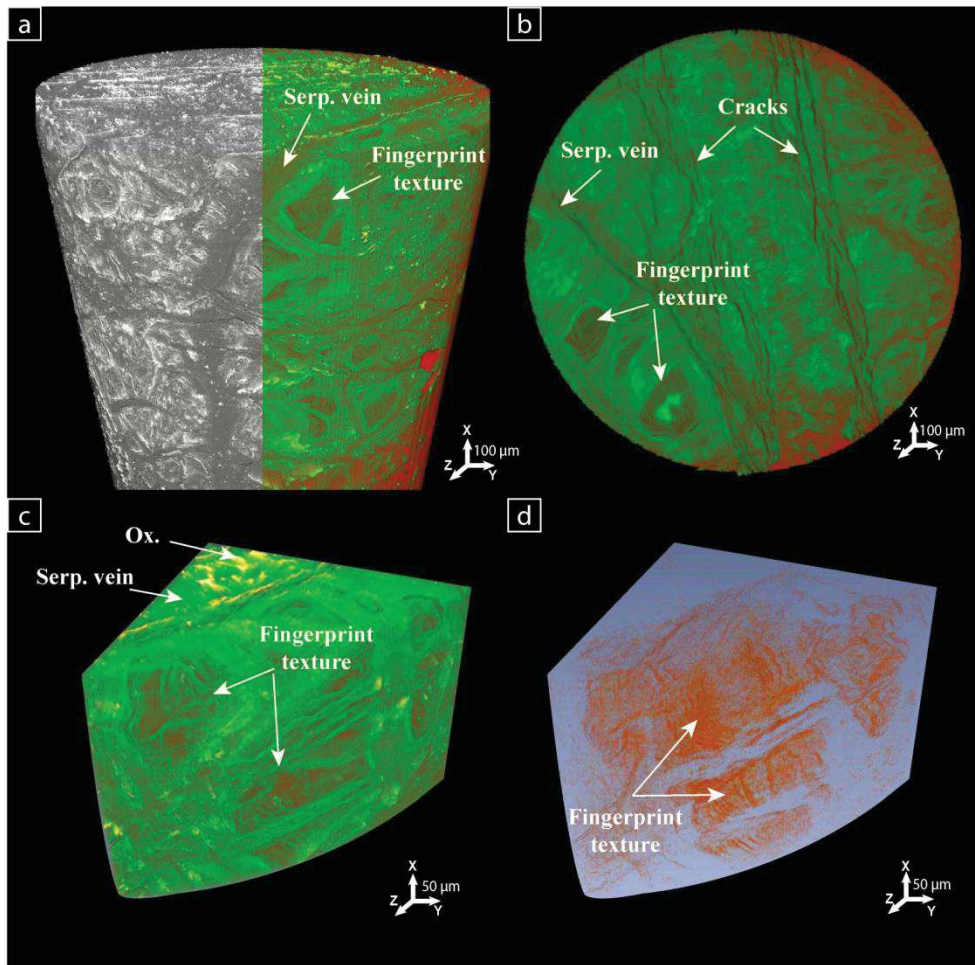
## V.4 Results

### V.4.1 Microstructures and mineralogy of serpentinized dunite

The two sampled sites Batin W and Batin E expose completely serpentinized dunites with no evidence of olivine relics in the seven thin sections observed using optical microscope (15OS12, -13, -15, -17, -18, -19 in Batin W and 17OJ26 in Batin E). Dunites in Batin W and E are occasionally crosscut by carbonate veins and by clinopyroxenite and gabbro dikes (Figure V.3). They have similar textural and petro-mineralogical characteristics: they are composed of serpentinized matrix crosscut by dark/black serpentine veins (Figure V.3). Serpentine is associated with abundant Fe-oxides ( $< 30\ \mu\text{m}$ ; mostly magnetite) and with minor spinel relics.

HR-XCT imaging reveals low absorption/density phase (in red) forming veins and periodic rings pattern ( $\sim 10\ \mu\text{m}$ ) of low (in red) and high (in green) absorption/density phases in the serpentinized matrix (Figure V.4). Very high absorption/ density (yellow) phase are observed, especially associated to veins (Figure V.4). HR-XCT image segmentation marked phase proportions: 50-59% of high absorption/density phase, 36-49% of low absorption/density phase and 3-5% of very high density phase.

Low absorption/density phase forming veins represent 10 to 200  $\mu\text{m}$  thick serpentine veins crosscutting the serpentinized matrix. They host abundant Fe-oxide (very high density phase). Additionally, cracks are discerned through the serpentinized matrix, especially following these serpentine veins. Periodic rings pattern of low (in red) and high (in green) absorption/density phases is thereafter referred as “fingerprint” texture (Figure V.4). This fingerprint texture is located ubiquitously in the serpentinized matrix. It is probably formed after olivine cores.



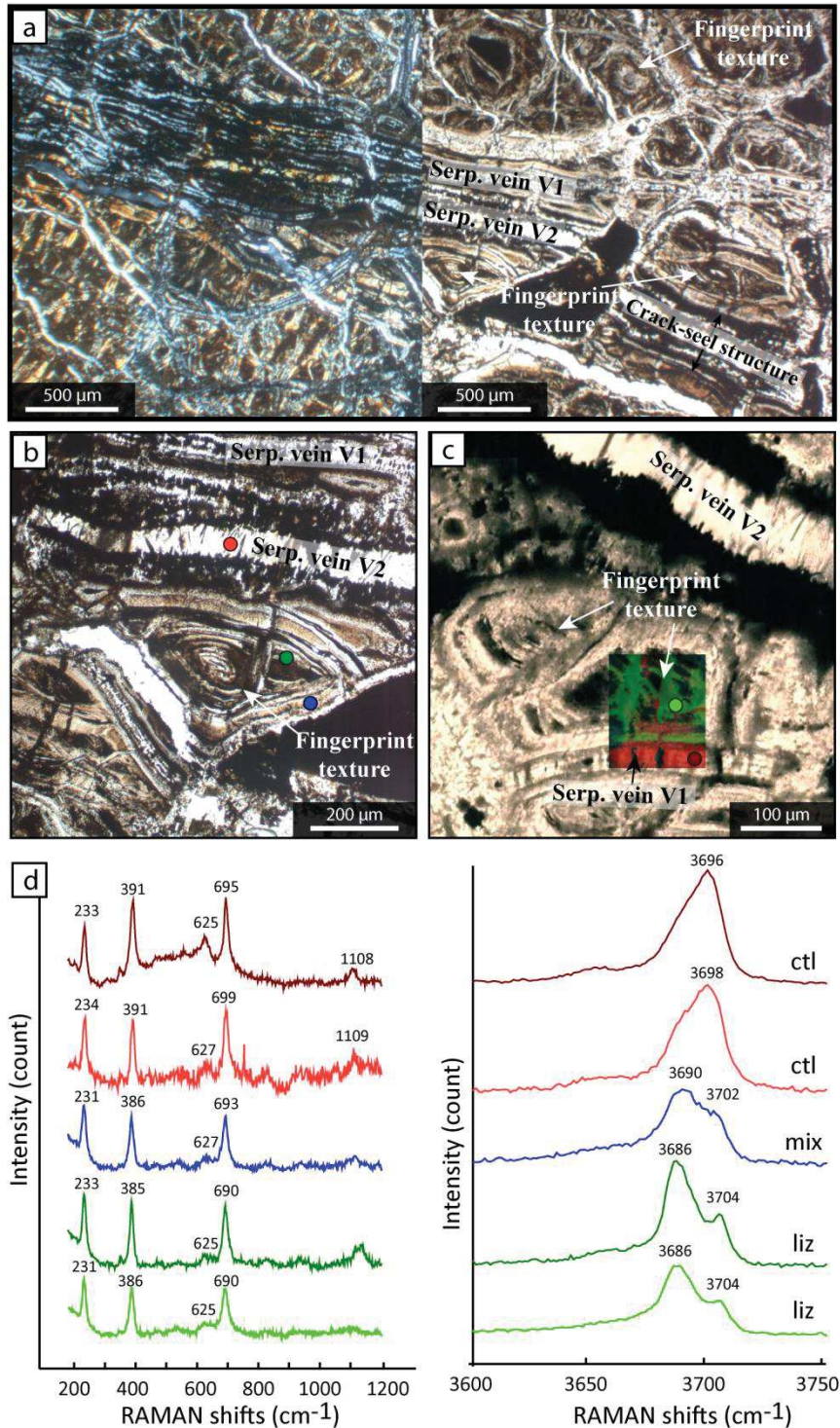
**Figure V.4:** 3D microtexture in Batin dunite (sample 150S19) (a-d) X-ray microtomography of fingerprint texture and serpentine veins (a) 3D microtomographie of the mini-core: the right side is in grey scale and the left side is after Avizo software segmentation with yellow phase representing very high absorption/density phase (oxides), green phase representing relative high absorption/density phase compared to red phase representing low absorption/density phase (b) 2D image of a slice showing the development of cracks (c) 3D block showing fingerprint morphology at small scale (d) 3D block showing only low density phase bands morphology and distribution showing that oscillator zoning is a penetrative process and not only in reaction surface.

Raman spectroscopy mapping and analysis reveal that the serpentine phases, composing completely serpentinized dunites, are lizardite and chrysotile (Figure V.5).

Serpentine veins are exclusively filled by chrysotile (Figure V.5). We observed two types of chrysotile veins: V1 veins are microcrystallized interconnected veins hosted Fe-oxides in the center of the vein and V2 veins are fibrous interconnected veins with Fe-oxide rich selvage. V1 veins are the principal veins observed in samples and propagates in the serpentinized matrix. V2 veins are formed via crack-seal mechanism: V2 vein re-opening V1 vein. This suggests at least two generations of veining during serpentinization.



Serpentinized matrix hosting fingerprint texture is composed in majority of lizardite and minor chrysotile forming Raman mixed spectra (Figure V.5d).



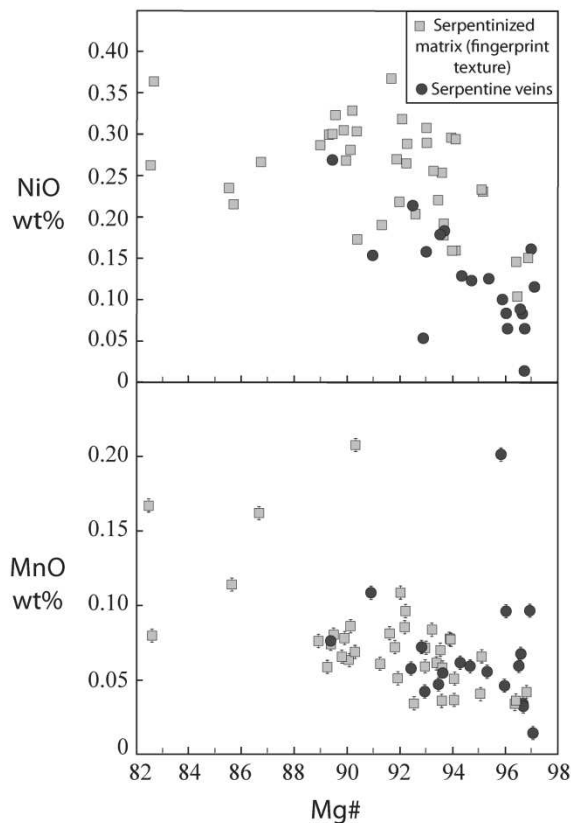
**Figure V.5:** (a) Microphotography (plane-polarized light; PPL) of Batin dunite showing serpentine matrix including fingerprint texture and serpentine veins V1 and V2 and crack-seal structure; (b-c) Microphotography (plane-polarized light; PPL) with the location of RAMAN measurement by point in fingerprint texture and veins and (c) RAMAN cartography in inset; (d) RAMAN spectra showing the presence of lizardite, chrysotile and mix zone of lizardite and chrysotile.



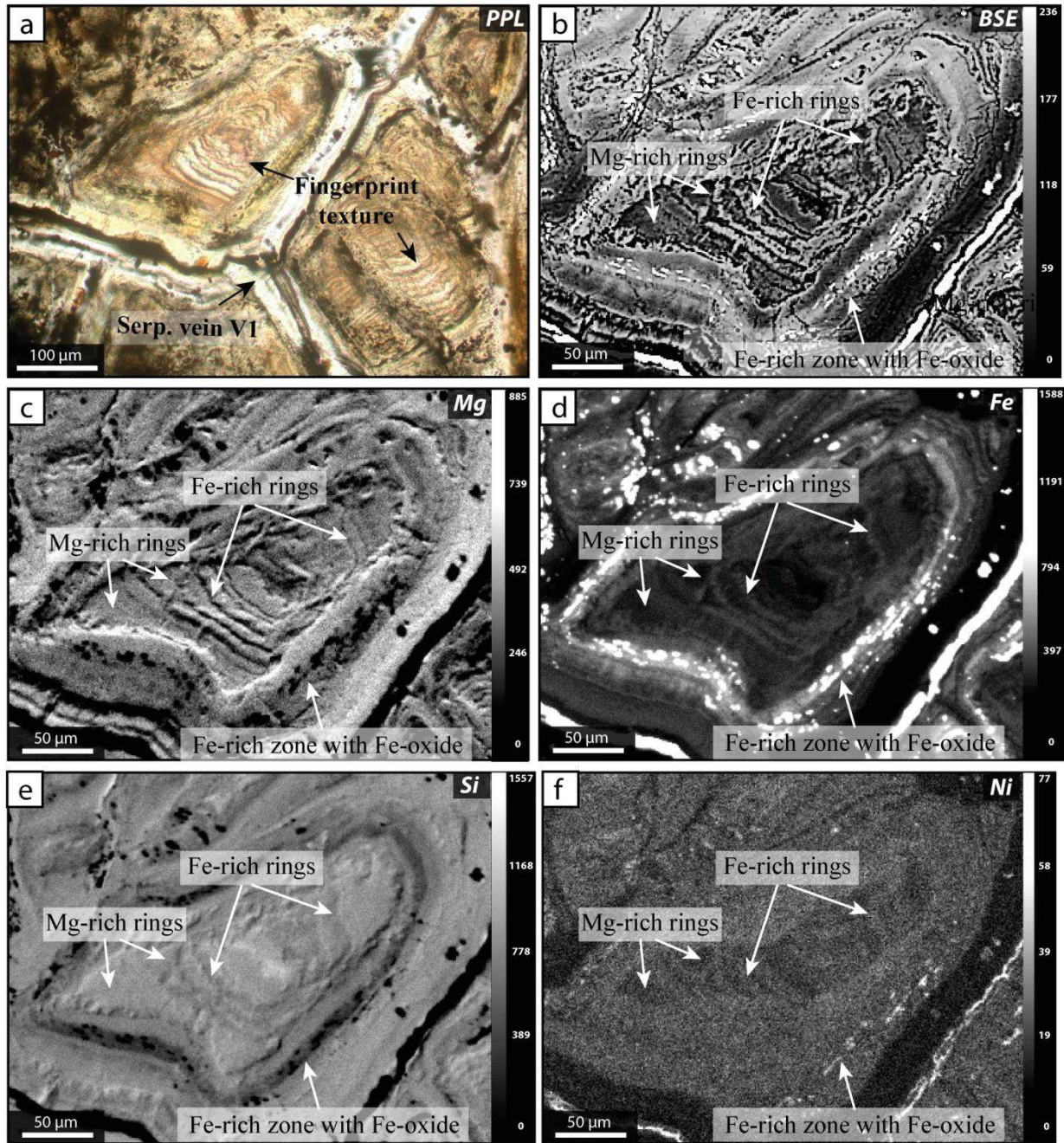
In situ major element compositions of completely serpentinized dunite display distinct compositions between serpentine veins and serpentinized matrix including fingerprint texture (Figure V.6 and 7; Table V.1; Appendix C).

V1 and V2 serpentine veins display similar major element compositions. They are composed of FeO, NiO<sub>2</sub>, CaO poor and Mg-rich serpentine (Figure V.6; Table V.1) inclosing Fe-oxides localized at the center or in the border of these veins. This Fe-oxides is accompanied to Ni and Cr enrichment (Figure V.6).

Serpentinized matrix has a broader variability in major element compositions compared to serpentine veins. It is globally enriched in FeO, NiO, MnO and CaO and depleted in SiO<sub>2</sub> and MgO compared to serpentine veins (Figure V.6). Major and minor element variability in serpentinized matrix is the result of the diversity of fingerprint compositions. Chemical mapping reveals that fingerprint is composed of a sequence of Fe, Ni, Ca poor and Si, Mg rich serpentine rings alternating with Fe, Ni, Ca rich and Mg poor rings (Figure V.8). This chemical variability in rings can be correlated with HR-XCT imaging. Fe, Ni, Ca poor and Si, Mg rich serpentine rings represent low absorption/density rings while Fe, Ni, Ca rich and Mg poor rings represent high absorption/density phase in rings (Figure V.4 and 8). This Fe-rich ring is frequently composed of Fe-serpentine associated to Fe-oxides and occasional filled with only Fe-oxide. On the outward of the fingerprint texture, we observe iron rich zones associated with abundant Fe-oxides (high absorption/density phase in HR-XCT).



**Figure V.6:** NiO and MnO versus Mg# (%) measured in serpentinized matrix including fingerprint texture and in serpentine veins of Batin dunites.



**Figure V.7:** (a) Microphotography (plane-polarized light; PPL), (b) BSE map (c) Element map of Mg (d) Element map of Fe, (e) Element map of Si and (f) Element map of Ni; showing oscillator zonation of Fe, Ni, Ca poor and Si, Mg rich serpentine alternating with Fe, Ni, Ca rich and Mg poor rings, surrounding by Fe-rich zone and Fe-oxides and Mg-rich and Fe-poor serpentine veins.

**Table V.1:** *In situ* major element composition (wt%) on serpentines of completely serpentinized dunites at Batin (Wadi Tayin Massif, Oman Ophiolite).

Sample	15OS12	15OS13	15OS19	17OJ26	15OS12	15OS12	15OS13	15OS19	15OS19	17OJ26
Microtexture	vein	vein	vein	vein	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix
Nature	Ctl.	Ctl.			Liz.		Liz.		Liz.	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	43.27	44.35	42.08	38.13	33.64	41.01	41.64	43.15	35.34	35.40
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.01	0.03	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.36	0.57	0.02	0.00	0.03	0.01	0.04	0.12	0.00	0.01
<b>FeO</b>	3.59	2.80	4.03	7.38	13.06	4.91	4.73	2.62	10.76	13.13
<b>MgO</b>	37.55	38.46	37.60	34.99	34.57	38.12	37.77	39.88	36.08	33.42
<b>MnO</b>	0.07	0.10	0.06	0.08	0.17	0.09	0.06	0.04	0.12	0.16
<b>CaO</b>	0.05	0.01	0.04	0.03	0.01	0.04	0.05	0.02	0.03	0.04
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>NiO</b>	0.16	0.07	0.13	0.27	0.26	0.26	0.22	0.11	0.22	0.41
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.01	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00
<b>SO<sub>2</sub></b>	0.04	0.09	0.09	0.02	0.06	0.04	0.12	0.12	0.05	0.07
<b>Cl</b>	0.03	0.03	0.08	0.04	0.28	0.10	0.04	0.06	0.60	0.14
<b>Total</b>	85.16	86.51	84.15	80.98	82.11	84.62	84.73	86.14	83.20	82.84
<b>Mg#</b>	0.95	0.96	0.94	0.89	0.83	0.93	0.93	0.96	0.86	0.82

#### V.4.2 Micro-Bulk-rock trace element geochemistry

Micro-bulk rock trace element compositions of three completely serpentinized dunites at Batin W (15OS12, -18, -19) and two completely serpentinized dunites at Batin E (17OJ25, -26) are reported in Table V.2 and in Figure V.4 as normalized REE against C1-chondrite and trace element patterns against Primitive mantle (normalizing values after Sun and McDonough, 1989). Batin dunites trace elements compositions overall globally those of Oman peridotites (Godard et al., 2000; Hanghoj et al., 2010; Figure V.8), except 15OS18 sample and for Nb-Ta concentrations. Batin dunites have depleted Nb-Ta concentrations relative to neighboring elements compared to Oman peridotites (Figure V.8).

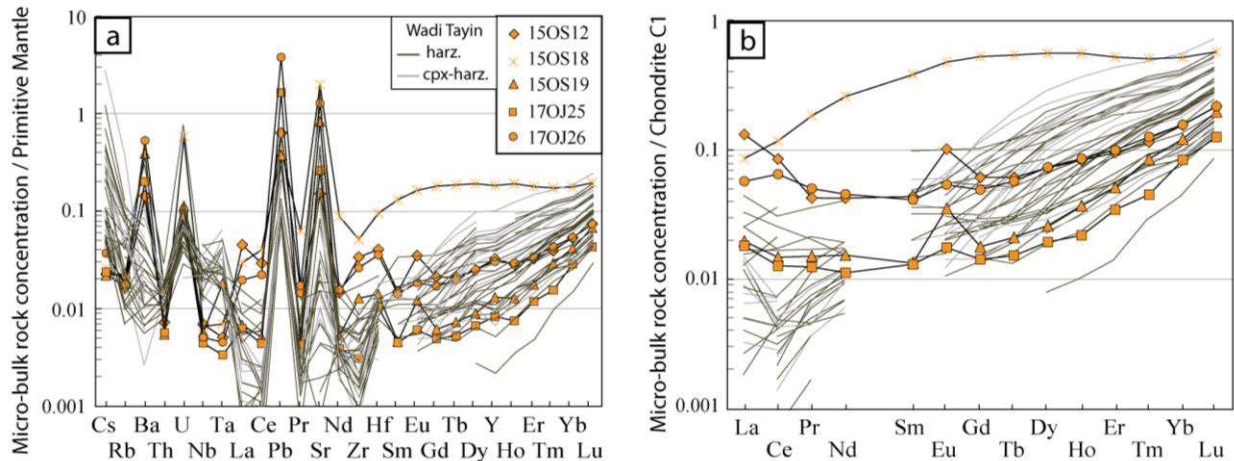
Batin dunites, except 15OS18 sample, have low REE concentrations ( $Yb < 0.15 \times C1$ -chondrite) and positive Eu anomalies ( $(Eu/Eu^*)_{CN} = 1.2-2.3$ ). They have slightly concave REE patterns characterized by a relative flat or depleted pattern from light rare earth element (LREE) to medium rare earth element (MREE) ( $(La/Sm)_{CN} = 0.37-3$ ) and a heavy rare earth element (HREE) enriched pattern ( $(Sm/Yb)_{CN} < 0.28$ ).

Batin dunites, except 15OS18 sample, have Zr-Hf enrichment relative to neighboring elements. Zr-Hf variability reflect lithology variation: Zr-Hf enrichment is typical of olivine



signature while Zr-Hf depletion is typical of clinopyroxene signature (Rampone and Holmann, 2012).

15OS18 sample has enriched REE abundances compared to other samples ( $Yb = 0.5 \times C1$ -chondrite) and a slightly convex REE pattern ( $(La/Yb)_{CN} = 0.16$ ; Figure V.8b) and no Eu anomalies. 15OS18 sample have no Zr-Hf enrichment relative to neighboring elements, interpreted as evidence of the presence of clinopyroxene.



**Figure V.8:** (a) Primitive Mantle normalized trace element compositions (b) Chondrite C1 normalized Rare Earth Element (REE) of Batin dunites (Wadi Tayin Massif) using micro-bulk approach (normalizing values after Sun and McDonough, 1989). The composition of Oman dunites and refertilized and impregnated peridotites (Godard et al., 2000; Hangoh et al., 2010) is shown for comparison.

Batin dunites, except 15OS18 sample, have U-shaped trace element patterns normalized to primitive mantle. They are relative enrichment in highly incompatible elements (Cs, Ba, Pb and Sr) compared to neighboring trace elements (Figure V.8a). They are generally enriched in Ba, U, Pb, Sr, Eu and slightly in Y relative to neighboring elements ( $(U/Th)_{PM} = 6.7-20.9$ ;  $(Sr/Ce)_{PM} = 5.2-163.3$ ;  $(Y/Ho)_{PM} = 1-1.13$ ; Figure V.8; Table V.1). U, Pb and Sr spikes are more prominent in Batin dunites compared to previous studied Oman peridotites and Ba, Eu and Y spike is not observed in other Oman peridotites except in one in refertilized or impregnated peridotites (Hanghoj et al., 2010).

15OS18 sample have singular trace element pattern compared to other Batin dunites with REE-rich pattern with a strong enrichment in U relative to neighboring element ( $(U/Th)_{PM} = 92.7$ ).

**Table V.2:** *Micro-bulk rock trace element composition (ppm) of Batin dunites (Wadi Tayin Massif, Oman Ophiolite).*

<b>Sample</b>	15OS12	15OS18	15OS19	17OJ25	17OJ26
<b>Site</b>	W	W	W	E	E
<b>Li</b>	1002	1003	1004	1002	1002
<b>Sc</b>	127	214	106	151	287
<b>V</b>	9980	23027	24536	13284	19285
<b>Mn</b>	1339754	1021380	1389425	1043866	1026196
<b>Co</b>	126807	129665	122174	122387	108426
<b>Ni</b>	1828894	1430682	1779705	2288227	2140717
<b>Cu</b>	91104	161270	31923	44448	55991
<b>Zn</b>	49776	52678	64596	44281	72723
<b>Ga</b>	345	451	777	477	450
<b>As</b>	176	116	306	95	81
<b>Rb</b>	10.57	12.32	14.41	13.50	11.20
<b>Sr</b>	3167	41470	17424	5495	26874
<b>Y</b>	146	829	59	38	137
<b>Zr</b>	376	571	142	34	292
<b>Nb</b>	4.89	4.64	4.06	3.14	3.59
<b>Sn</b>	293	150	448	795	582
<b>Sb</b>	35.23	11.29	20.42	10.62	9.42
<b>Cs</b>	0.72	0.82	0.70	0.75	1.18
<b>Ba</b>	996	929	2703	1393	3675
<b>La</b>	30.84	20.13	4.63	4.26	13.40
<b>Ce</b>	51.45	71.02	8.97	7.71	39.30
<b>Pr</b>	4.00	17.19	1.42	1.17	4.72
<b>Nd</b>	19.60	119.21	7.11	5.20	20.98
<b>Sm</b>	6.60	57.69	2.02	1.98	6.23
<b>Eu</b>	5.82	27.32	2.02	1.01	3.09
<b>Gd</b>	12.46	106.78	3.64	2.91	10.01
<b>Tb</b>	2.26	19.94	0.78	0.56	2.12
<b>Dy</b>	18.30	140.04	6.54	4.88	18.47
<b>Ho</b>	4.64	31.13	2.08	1.22	4.79
<b>Er</b>	15.56	85.22	8.40	5.65	16.31
<b>Tm</b>	2.89	12.74	2.14	1.14	3.18
<b>Yb</b>	26.18	86.94	20.37	14.04	26.30
<b>Lu</b>	5.43	14.35	4.94	3.16	5.44
<b>Hf</b>	12.40	29.19	4.34	3.17	10.91
<b>Ta</b>	0.21	0.28	0.74	0.14	0.18
<b>Pb</b>	116	77	69	302	697
<b>Th</b>	0.61	0.53	0.46	0.48	1.33
<b>U</b>	1.38	12.07	2.36	1.86	2.19



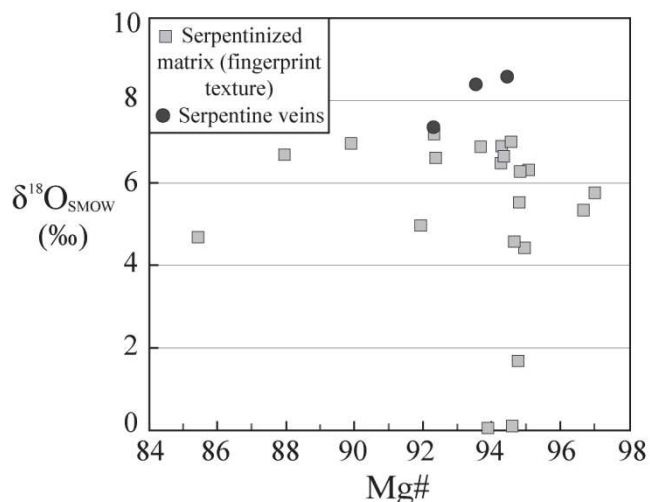
### V.4.3 Microscale oxygen isotopic compositions and calculated temperatures of serpentinization

In situ oxygen isotopic compositions of serpentines in two completely serpentinized dunités at Batin W (15OS12, -19) are reported in Table V.2 and Appendix C.

Serpentine veins V1 and V2 display similar  $\delta^{18}\text{O}$  compositions ranging from 7.29 to 8.51‰ (n=3, using the chrysotile matrix effect correction). Serpentinized matrix including fingerprint displays a broad variability of  $\delta^{18}\text{O}$  compositions ranging from 0.02 to 7.12‰ (n=21, using the lizardite matrix effect correction due to the major proportion of lizardite in fingerprint texture). Alternating Fe-rich ring and Mg-rich ring in the fingerprint texture cannot be measured due to the spot size (250-300  $\mu\text{m}$ ). Oxygen isotope variability measured in serpentinized matrix represents variation from one fingerprint texture to another.

Serpentine oxygen isotopic composition depends both in serpentinization temperature and on the water/rock ratio (W/R) (Sakai et al., 1990; Wenner and Taylor, 1973). Oxygen isotopic composition is usually used as a tracer of mineral precipitation temperatures. Precipitation temperature is estimated assuming equilibrium between mineral precipitating and interacting fluids and high W/R. Serpentine-magnetite fractionation curve is usually used to calculate serpentinization temperature. However, magnetite is actually present in the samples only as very small intergrowths (< 30  $\mu\text{m}$ ) with serpentine and is located generally in the center of chrysotile veins thus allowing to estimate only serpentine vein precipitation temperature. We decide to use serpentine-water fractionation curves: empirical serpentine-water fractionation curve from Früh-Green et al., 1996 and using theoretical serpentine-water fractionation model from Zheng, 1993. We assume that serpentine precipitate in equilibrium with Cretaceous tropical seawater ( $\delta^{18}\text{O} \sim 0\text{‰}$ , Pucéat et al., 2003) during oceanic cooling and/or obduction. Fractionation factor used to calculate serpentinization temperatures have important uncertainty and kinetic problems, especially for at high  $\delta^{18}\text{O}$ /low temperatures estimation (note in particular, the difference between fractionation models at low temperatures). The uncertainty on the calculated precipitation temperature is estimated to be +/-10°C.

Precipitation temperatures calculated in serpentine veins are ranging from 108 to 123°C (Zheng, 1993) and from 67 to 84°C (Früh-Green et al., 1996). Precipitation temperature calculated in serpentinized matrix are ranging from 125 to 319°C (Zheng, 1993) and from 86 to 300°C (Früh-Green et al., 1996). However, the broad variability of  $\delta^{18}\text{O}$  in serpentinized matrix may be induced by local disequilibrium between mineral precipitating and interacting fluid rather than serpentine temperature precipitation variability (around 200°C) at small-scale and/or W/R variability.



**Figure V.9:** In situ oxygen isotope compositions versus Mg# (%) measured in serpentine matrix including fingerprint texture and serpentine veins of Batin dunites (Batin W).

**Table V.3:** In-situ oxygen composition (SMOW) using SHRIMP-SI and calculated temperature (using equation from Zheng, 1993; Fröh-Green et al., 1996; with  $\delta^{18}O_{fluid} = 0\text{‰}$ ) on serpentines of Batin dunites (Wadi Tayin Massif, Oman Ophiolite).

Sample Name	15OS19	15OS19	15OS12	15OS12	15OS12	15OS19	15OS19
<b>Microstructure</b>	vein	vein	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix
<b>Nature</b>	Ctl.	Ctl.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.
$\delta^{18}O_{SMOW}$	7.75	7.56	6.17	5.39	-0.06	6.81	4.29
<b>2<math>\sigma</math> error</b>	0.09	0.08	0.09	0.08	0.09	0.08	0.07
<b>Bias corr</b>							
$\delta^{18}O_{SMOW\ corr}$	8.51	8.32	6.26	5.47	0.02	6.90	4.37
<b>2<math>\sigma</math> error corr</b>	0.66	0.66	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18
<b>T°C</b>							
<b>(Zheng, 1993)</b>	108	110	137	150	319	128	169
<b>T°C</b>							
<b>(Fröh-Green et al., 1996)</b>	67	69	100	115	300	90	138

## V.5 Discussion

### V.5.1 Batin dunites

Batin dunites are highly refractory and trace element depleted peridotites, similar to other Oman peridotites (Godard et al., 2000; Hanghoj et al., 2010). Dunites display variability in REE and in moderately incompatible element (Zr-Hf). It is related to modal variation from one sample to the other: from more refactored dunites (15OS12, -19 and 17OJ25, -26) to clinopyroxene-rich sample (15OS18). Sample 15OS18 is located close to clinopyroxenite

dikes in Batin W thus it may reflect basement heterogeneity sampling (dunite and clinopyroxenite dike transition or impregnated dunite).

Batin dunites display selective enrichments in highly incompatible elements. Incompatible fractionation is different compared to Oman peridotites (Godard et al., 2000; Hanghoj et al., 2010; Niu, 2004). Normalized trace element patterns show enrichments in Ba, U, Pb, Sr, Eu and slightly in Y relative to neighboring elements and other trace elements. The distribution and enrichment of alkaline and alkaline-earth (Ba, Sr) relative to neighboring elements may result of alteration process and/or the presence of Ba and Sr-bearing phases (e.g., plagioclase and/or carbonate). The high concentration in Pb relative to Ce concentration may also result of the presence of Pb-bearing plagioclase in possible impregnated dunite or hydrothermal carbonates, except that Sr and Pb concentrations are not correlated.

Positive Eu anomaly and Zr-Hf enrichment are a singular geochemical characteristic of Batin dunites, not observed in Oman peridotites previously studied (Godard et al., 2000; Hanghoj et al., 2010; Noël et al., in prep.). Positive Eu anomalies may be attributed (1) the alteration of plagioclase leaching Eu and/or (2) the reduction of Eu(III) into Eu(II) in high temperature hydrothermal fluids (e.g., Bau 1991; Douville et al., 2002; Paulick et al., 2006). Batin area contains abundant gabbroic dykes, especially in Batin W where positive Eu anomalies are more pronounced compared to Batin E dunites. However, no correlations between  $(Eu/Eu^*)_{CN}$  and Sr or Pb are observed in Batin dunites, implying that the plagioclase and its alteration cannot be the only source of these enrichments. Therefore, positive Eu anomalies may also be related to Eu reduction in high hydrothermal fluids temperature. The presence of gabbro dikes and a possible high hydrothermal temperature may permit the development of positive Eu anomalies.

Therefore, we speculate that Batin area is a singular zone in the Oman mantle section, similar to a mantle-crust transition zone or a diapir zone with evidence of melt propagation (gabbro and clinopyroxenite dykes) and melt-rock interaction (possible impregnation).

### **V.5.2 Serpentinization and flow pathways**

Our petro-geochemical study of the Batin dunite distinguished at least three generations of serpentinization: the serpentinized matrix including fingerprint textures and two generations of late serpentine veins (V1 and V2).

Serpentine veins V1 and V2 have overall similar geochemical and isotopic compositions. They have low  $\delta^{18}O$  variation compared to the serpentinized matrix. The estimated temperature in serpentine veins ranging from 67 to 84°C (Zheng, 1993) or from 108 to 123°C (Früh-Green et al., 1996). Serpentine veins are depleted in Fe and Ni compared to the serpentinized matrix. This depletion may be related to the enrichment in these elements in

the center of the veins, associating to Fe-oxide and may formed Fe-Ni alloy. Fe and Ni enrichment in the center of veins can be generate by (1) diffusion of Fe and Ni in the vein (2) fluid flow path is concentrate in interface between two phases (veins and matrix) and in the center space during fibrous serpentine growth (3) recrystallization effect producing mobilization of Fe and Ni in the fluid.

Serpentine matrix including fingerprint texture has high variability in Mg# suggesting chemical element transfer and local effect variation in Mg-Fe. The high concentrations in Fe, Ni and Mn in the serpentinized matrix, compared to chrysotile veins, indicate high mobilization of the elements during serpentinization. Chemical variability is related to isotopic variability. Serpentine matrix displays a broad range of oxygen isotopic compositions. This variability can be explained by (1) precipitation temperature variability, (2) disequilibrium reaction, (3) phase contamination and/or (4) water/rock (W/R) variability.

(1) The estimated temperature in the serpentine matrix is ranging from 125 to 319°C (Zheng, 1993) and from 86 to 300°C (Früh-Green et al., 1996). This temperature variability may be explained by high temperature gradient and/or temperature cooling during serpentinization. The lowest temperatures estimations are globally higher than the estimated temperature in serpentine veins. This suggests that serpentinization occur first as a pervasive and diffuse process through matrix and then focused in veins.

(2) The strong variability in Mg# and in  $\delta^{18}\text{O}$  in serpentinized matrix can be related to kinetic disequilibrium. Lighter  $\delta^{18}\text{O}$  values may be resulting of isotope fractionation during local disequilibrium in the transport-nucleation-reaction processes at small-scale.

(3) The lighter  $\delta^{18}\text{O}$  values may also be resulting from contamination by the presence of small grains (<10  $\mu\text{m}$ ) of magnetite which have typically  $^{18}\text{O}_{\text{magnetite}}$  values from -2 to -0.8 ‰ in abyssal serpentinites (Agrinier et al., 1996, Schwarzenbach et al., 2013a).

(4) Water/rock ratio (W/R) is another parameter that plays an important role on oxygen fractionation and can explain the  $\delta^{18}\text{O}$  variability: between different fingerprint textures if we assume local W/R variability in the serpentinized matrix and between veins and matrix if we assume that veins focalized fluid flow path with high W/R and matrix having a lower W/R compared to veins.

We can propose a possible scenario of successive episodes of serpentinization affecting Batin dunites regarding these different factors. Fingerprint texture is first formed at the expense of olivine. These features may be resulting from local disequilibrium in the transport-nucleation-reaction processes that may be related to several parameters: high temperature gradient, fluid composition variation, and/or permeability variability (W/R). Fluids, from which serpentine precipitated, percolated throughout the low permeable serpentinized peridotites ( $10^{-19}$ - $10^{-17}$   $\text{m}^2$ ; Hatakeyama et al., 2017) via cracks or nano-porosity ( $\ll 10$   $\mu\text{m}$ ), inducing pore-scale mixing and dissolution-precipitation efficiency (Tutolo et al, 2016) and Fe, Ni and Mn mobilization. These cracks and nano-porosity facilitate the

infiltration of a pervasive fluid into serpentinized peridotite basements. At lower temperature, fluids start to be focused in principal cracks acting as preferential flow paths for fluids and precipitating late chrysotile veins. This late serpentinization process may occur in successive veining formation (V1 and V2). These late veins are the principal fluid flow pathway generating Fe, Ni and Cr enrichments. Magnetite are majority observed in these serpentine veins, which is consistent with previous studies showing the increase of magnetite with progressive serpentinization (e.g., Andreani et al., 2013; Bach et al., 2006; Oufi et al., 2002).

### **V.5.3 Fingerprint texture: evidence of disequilibrium reaction during serpentinization**

The most remarkable feature observed in completely serpentinized dunite at Batin is the presence of oscillatory zonation pattern forming by chemistry variation from one layer to another in the serpentinized matrix. This texture is create by periodically precipitation of parallel bands of Fe, Ni, Ca rich serpentine or Fe-oxides and Fe, Ni, Ca poor and Si, Mg rich serpentine. Similar chemical oscillatory zonation pattern has been observed in magmatic minerals (e.g., plagioclase, Haase et al., 1980) and in metamorphic minerals (e.g., garnet, Jamtveit, 1991; Jamtveit and Andersen, 1992) but never in serpentine forming by olivine hydration. This Fe-Mg chemical oscillation observed in serpentinized dunités resemble to liesegang banding. It is interpreted as resulting of non-equilibrium process at small-scale and following complex nonlinear kinetic laws related to precipitation/dissolution process and transport mechanisms (e.g., Sultan et al., 1990). The mechanism forming Liesegang banding texture has been extensively discussed: it may form by supersaturation-nucleation cycle model based on the Ostward diffusion rate (Sultan et al., 1990) or model based on the competitive particle growth and surface-tension (Fenney et al., 1983; Flicker and Ross, 1974).

Fingerprint textures in serpentinized Batin dunite are specially related to Fe-Mg chemical oscillation pattern. It may relate to different Fe distribution between serpentine, magnetite (and brucite) and depending of numerous extrinsic (e.g., temperature, water/rock ratio) and intrinsic parameters (e.g., growth rate, diffusion-precipitation; Allen, 2002). Fe partitioning in serpentine, magnetite and brucite, products of the serpentinization reaction (R1 and R2), has been thermodynamically modeled (Evans and Trommsdorf, 1972; Klein et al., 2009; McCollom and Bach, 2009). These models are based on equilibrium thermodynamic relationships to explain the distribution of Fe in the serpentinization reaction products. Model of Evans and Trommsdorf, 1972 suggest that Fe partitioning in serpentine depends on partitioning coefficient between reactant olivine and serpentine ( $K_D \sim 0.4-0.5$ ; Evans, 2010) and FeMg diffusion in reactant olivine ( $D_{FeMg} = 10^{-32} \text{ m}^2/\text{s}$  at low temperature; Dohmen and Chakraborty, 2007). Low FeMg diffusion in olivine generates differences in effective rates between serpentinization reaction and FeMg content in reactant olivine. This induces Fe/Mg



fractionation between reactant olivine and serpentine which has typically higher Mg#, with limited variation on Fe (Evans, 2004). Thus, Mg-rich lizardite is interpreted as result of equilibrium serpentinization reaction (Evans, 2010). However proto-serpentine and the first serpentine to growth are enriched in iron (Andreani et al., 2013). Models of Klein et al. (2009) and McCollom and Bach (2009) reveal that iron partitioning and oxidation state in serpentine (chrysotile essentially) depend principally to temperature and water/rock ratio. At low temperature, hydrogen production is facilitated by brucite formation while at higher temperature, serpentine, magnetite and hydrogen formation is control by silica activity (Klein et al., 2009). Model of Frost and Bear, 2007 proposed that Fe partitioning in products is depending principally on silica activity. These thermodynamically models are based on equilibrium systems between serpentinization reaction products and on reversible reactions. However experimental study of McCollom et al., 2016 have demonstrated that serpentine and brucite appear to be in disequilibrium, and thus thermodynamic equilibrium may not occur during serpentinization reactions (R1).

Fe-Mg chemical oscillation pattern observed in serpentine form after hydration of olivine in Batin dunite, is probably generated during disequilibrium reaction where free-energy is constantly dissipated ( $\Delta G < 0$ ). This disequilibrium is highlighted by the significantly variation of major elements and  $\delta^{18}\text{O}$  values from 0.02 to 7.12‰ in serpentinized matrix. This Fe-Mg chemical oscillation pattern provides additional evidence that serpentinization reactions is not under thermodynamic equilibrium at least in natural sample. This chemical oscillation pattern may be induced by (1) external conditions variation such as small-scale variations in conditions of fluid-pressure and/or -temperature, in fluid composition, in fluid fugacity and/or in redox conditions (2) intrinsic/local condition variation such as kinetic and diffusion controlling growth rate, element solubility and mass transport rate in the infiltrated fluid. Local perturbation and rapid change of external conditions in the physiochemical environment may cause local change in the free-energy. For example, iron partitioning and oxidation state is sensitive particularly to temperature and water/rock ratio (McCollom and Bach, 2009; Klein et al., 2009), in a variation from oxidizing to reducing condition during serpentinization (Evans, 2013) and oxygen fugacity variation that may generate periodic zonation in Fe-bearing mineral (in hydrothermal systems, Yardley et al., 1991). More complex models including kinetic factors and dissolution/precipitation rate are necessary to explain Fe oscillator partitioning during olivine serpentinization in Batin dunite.

## **V.6 Conclusion**

Batin area is a complex zone in the mantle section of Oman Ophiolite with evidence of intense refertilization or possible impregnation in dunites via the presence of abundant gabbro

and clinopyroxenite dikes and melt-rock interaction. Batin area may be an equivalent to a mantle-crust transition zone or a diapir zone.

Batin dunites are completely serpentinized. Serpentinization occurs first as a pervasive and diffuse process through low permeable dunite via micro-cracks or dissolution nanoporosity during disequilibrium reaction and then in focused process through preferential flow paths probably controlled by the initial mantle structure. These principal flow paths are probably re-used during later carbonatization (Noël et al., 2018).

Serpentine in Batin dunites display singular fingerprint texture composed of oscillatory Fe-Mg zonation in serpentine. Fingerprint texture is formed during disequilibrium serpentinization reaction related to local variability in intrinsic (growth rate, kinetic and diffusion processes, permeability) and/or extrinsic parameters (high temperature gradient, change in fluid composition, oxygen fugacity, redox conditions) at small scale.



## *Chapitre VI:*

---

### **SERPENTINISATION DE L'OPHIOLITE D'OMAN:**

### **XANES TOMOGRAPHIE: NOUVELLE TECHNIQUE DE VISUALISATION 3D DE L'ETAT REDOX DU FER DANS LES SERPENTINES**

*Ce chapitre présente sous forme d'un rapport scientifique les premiers résultats obtenus de l'étude innovante sur la visualisation 3D de l'état redox du fer dans les serpentines par microtomographie XANES.*

## VI.1 Introduction

Synchrotron X-ray spectrometric techniques, including X-ray absorption (XAS) fluorescence (XRF), diffraction (XRD) are non-destructive and high resolution methods. They provide useful information on the molecular and electronic structure and on chemical speciation of heterogeneous and complexes structured materials (e.g., Álvarez-Murga et al., 2012; Bleuet et al., 2008). In these last few years, these techniques were developed to obtain element composition and crystalline structure information from the  $\mu\text{m}$ -, to nm-scale. X-ray absorption spectroscopy (XAS) technique can be used to determine short intensity range on element-selective electronic structure in order to characterize specific chemical species (e.g., Ashley and Doniach, 1975; Lytle et al., 1975; Sayers et al., 1970).

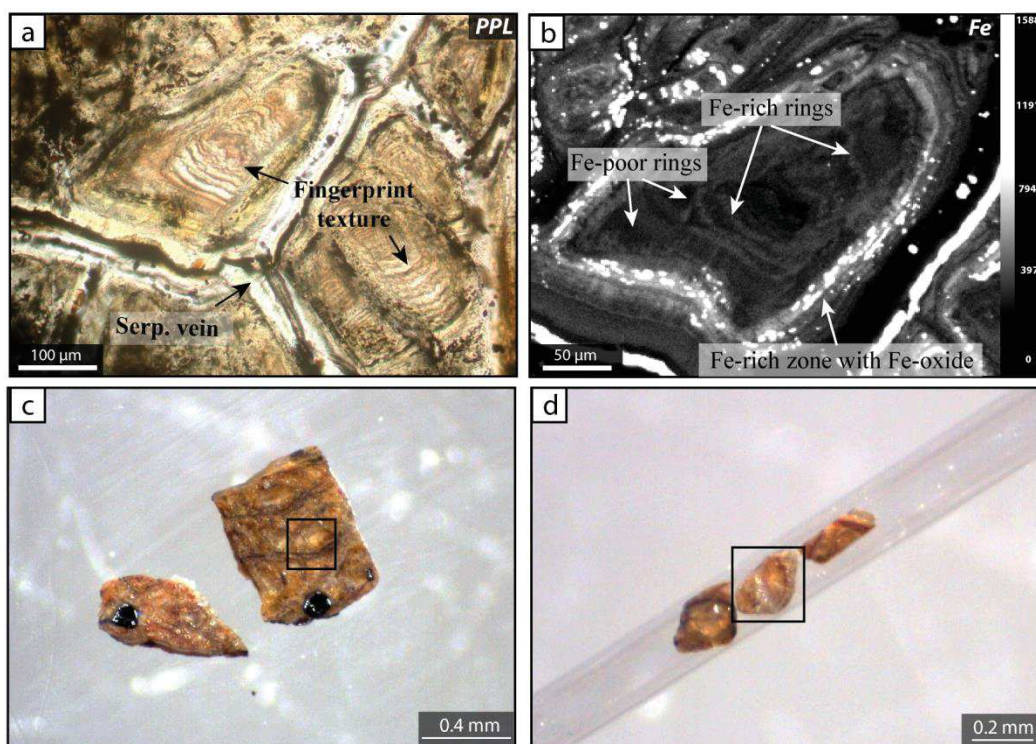
XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) spectroscopy at the iron K-edge is an accurate method permitting to access on redox, iron distribution and iron speciation of complex material (e.g., Ade et al., 1992; Muñoz et al., 2006, 2008, 2013; Petit et al., 2001; Wilke et al., 2001). In situ XANES measurements have been extensively applied to determine local redox and speciation measurement at micrometer scale. However the development of XANES 2D mapping (Munoz et al., 2006) and 3D tomography (Sanchez et al., 2017) in the past years permits to investigate spatial morphology and distribution of iron redox and speciation, essential to obtain textural constrains of chemical and physical heterogeneous and complex phases. 2D and 3D-XANES techniques remain challenging due to numerous technical issues such as time acquisition, beamline source instabilities generating spatial and temporal instabilities as well as sample preparation and data reduction. X-ray absorption using energy-dispersive XAS (ED-XAS) technique permits to increase energy scale stabilities, beam focalization and acquisition speed. ED-XAS technique comprises polychromator and vertical focusing mirror that focus X-ray source onto the sample (Pascarelli et al., 2006). This technique was developed by Muñoz et al., 2006, 2008 and for 2D-XANES mapping and in Sanchez et al., 2017 for the first 3D-XANES tomography. It is performed on energy dispersive X-ray EXAFS beamline that allows visualizing and analyzing different energies related to redox and iron speciation of heterogeneous and complex material at  $\mu\text{m}$ - scale with high X-ray beam stability and fast acquisition.

3D microtomography method has multiple applications in Earth Sciences, Physics, Chemistry, Paleontology and Biology. Iron distribution and speciation provide useful information on the variation of iron content and redox state in a complex geological environment (e.g., hydrothermal alteration systems). Serpentinization and associated redox reactions are the main alteration process affecting the mantle lithosphere from it accretion at the mid-ocean ridge to convergence setting (subduction region and obduction). Serpentinization reactions transform primary mantle minerals (olivine and pyroxene) into hydrous secondary minerals (brucite and serpentine) and oxides (generally magnetite). In this reaction, the oxidation of ferrous iron  $\text{Fe}^{2+}$  containing in reactant olivine into  $\text{Fe}^{3+}$  in



secondary minerals is coupled to hydrogen production and reduction of seawater or meteoric-derived fluids. This leads to a change in iron speciation and redox conditions (e.g. Allen and Seyfried, 2003; Frost, 1985; Janecky and Seyfried, 1986). Ferric iron produced during oxidation reaction is assumed to be incorporated only into magnetite (Cannat et al., 2010; McCollom and Bach, 2009). However, recent studies have demonstrated that ferric iron is not only hosted by magnetite but also in serpentine (up to 70%; Andreani et al., 2013; Evans et al., 2009; Klein et al., 2009, 2014; Marcaillou et al., 2011; Seyfried et al., 2007) and in brucite (Beard and Frost, 2017; Klein et al., 2009; Mayhew et al., 2018). Serpentine can contain ferrous and ferric iron in its structure (tetrahedral or octahedral sites) with  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  ranging from 0 to 1 and with the higher  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  values determined in completely serpentinized peridotites (Andreani et al., 2013; Bonnemains et al., 2016; Debret et al., 2014; Klein et al., 2014; Mayhew et al., 2018). Ferric iron incorporation in serpentine depends mainly on the temperature, water/rock ratio and iron abundance in initial rock and fluids (Andreani et al., 2013; Klein et al., 2009). Iron repartition and iron redox state in secondary minerals control directly abiotic hydrogen production during serpentinization (e.g., Andreani et al., 2013; Klein et al., 2009; Marcaillou et al., 2011). Abiotic hydrogen can support microbial communities in subsurface and near surface (e.g., Alt and Shanks, 1998; Bach, 2016; Kelley et al., 2001, 2005) and can also react with C-bearing species ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{HCO}_3$ ) to form methane (e.g., Cannat et al., 2010; Charlou et al., 2002; Früh-Green et al., 2003, 2004) and reduce carbon components to form abiogenic organic carbon and hydrocarbons, following Fischer-Tropsch-type-reduction reaction (Proskurowski et al., 2008).

In this study, we report for the first time, 3D  $\mu$ -ED-XANES tomography on complex natural rock sample. The experiments are conducted on the energy dispersive EXAFS beamline ID24 of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble. The studied sample is a completely serpentinized dunite collected at Batin (Wadi Tayin Massif, Oman Ophiolite). A previous study (Noël et al., in prep.) has highlighted a singular and ubiquitous “fingerprint” texture defined by Fe, Ni, Ca poor and Si, Mg rich serpentine oscillation alternating with Fe, Ni, Ca rich and Mg poor oscillation. This fingerprint is surrounded by Fe-rich and oxides-rich serpentine zone (Figure VI.1a and b). This feature is probably related to disequilibrium reaction that may be induced by local change in iron repartition and/or redox state during serpentinization. 3D  $\mu$ -ED-XANES tomography permits to discern if iron speciation and redox variations are existed to allow forming fingerprint 3D texture. This study brings new insight on 3D distribution between variable Fe-rich and Fe-poor serpentine oscillations forming the fingerprint texture in order to better constrain the mechanisms controlling disequilibrium processes during serpentinization and hydrothermal fluids circulation. Iron partitioning between these secondary minerals and between Fe-rich and Fe-poor oscillations may also control the kinetic hydrogen production during serpentinization.



**Figure VI.1:** (a) Optical microphotography (plane-polarized light; PPL) of Batin dunite showing serpentine matrix including fingerprint and serpentine veins; (b) Element map of Fe; showing iron oscillator zonation in serpentine, surrounded by Fe-rich zone and Fe-oxides and by serpentine veins; (c) 400 to 500 µm sample particle, showing fingerprint texture and veins and region of interest; (d) 200 µm diameter Fe-free glass capillary containing 100-200 µm diameter sample particles.

## VI.2 Methods

### VI.2.1 Sample preparation

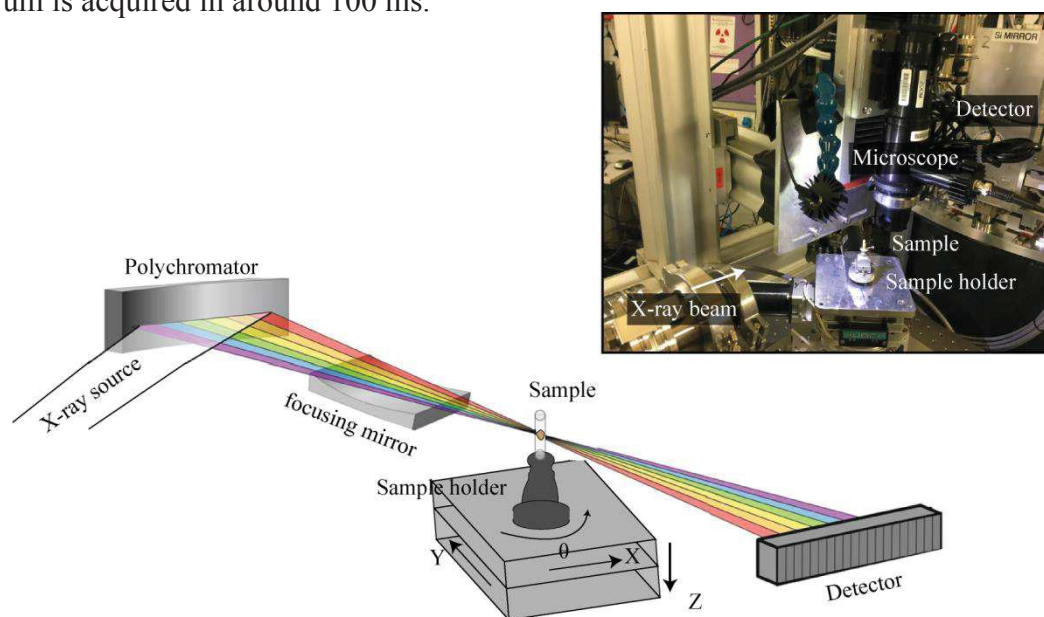
Sample preparation of natural rock sample is challenging due to the size of required sample (between 100 to 200 µm). The size of sample is determined in function of absorption coefficient of serpentine phases (using Beer-Lambert equation) and the heterogeneity of phases. Above 250 µm diameter, serpentine sample absorbs the majority of X-ray beam signal and thus not sufficient photons are collected by the detector; and below 100 µm, Fe chemical oscillations forming fingerprint texture are less perceptible. A new method for sample preparation was created for this study.

The method consists of preparing 100 to 200 µm diameter cylindrical samples which comprise fingerprint texture. A double polished 100 µm thin section is prepared using Aquabond resin, which is dissolve with an aqueous solution. The use of this resin is favored compared to other resin using acetone as solvent that can dissolve some phases (e.g., carbonate). Double polished 100 µm thick section is cut using micro-saw into small part of 400 to 500 µm (Figure VI.1c). Few parts are selected in relation to the presence of the

interesting fingerprint texture and then crashed into 100 to 200  $\mu\text{m}$  particles. Representative sample particles are selected and mounted inside a 200  $\mu\text{m}$  diameter Fe-free glass capillary (Figure VI.1d).

## VI.2.2 Data acquisition

The 3D  $\mu$ -ED-XANES tomography experiments were performed at the dispersive EXAFS beamline ID24 of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF; Grenoble, France), which is dedicated to fast acquisition mode, time-resolved and extreme conditions X-ray absorption spectroscopy (Pascarelli et al., 1999, 2006). In this experiment, we applied similar experimental setup and conditions as for Sanchez et al., 2017 experiment (Figure VI.2). We used vertical bent focusing mirror and bent Si(111) monochromator crystal, positioned following Bragg's law equation. This permits to obtain high energy range and a focal spot of  $5 \times 4 \mu\text{m}$  (H x V, FWHM). The intensity of X-ray beam transmitted by the sample is measured by fast and high sensitive FReLoN CDD detector whose 951 pixels are used out of the 2048 pixels. Energy calibration is performed using an iron foil. XANES spectra are acquired from 7056 to 7270 eV with an iron K-edge around 7112 eV. Each spectrum is acquired in around 100 ms.



**Figure VI.2:** Experimental setup of energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy tomography (modified after Sanchez et al., 2017) with in insert photography of the setup.

Capillary containing numerous sample particles is positioned relative to the fixed focal X-ray beam spot and perpendicularly to the beam incident in order to minimizing self-absorption (Pfalzer et al., 1999) using motorized sample holder (Figure IV.2). The microscope is used to localize focal spot and thus positioning the sample. The motorized sample holder permits to move the sample vertically (X), horizontally (Z) and in rotation ( $\theta$ ) during the

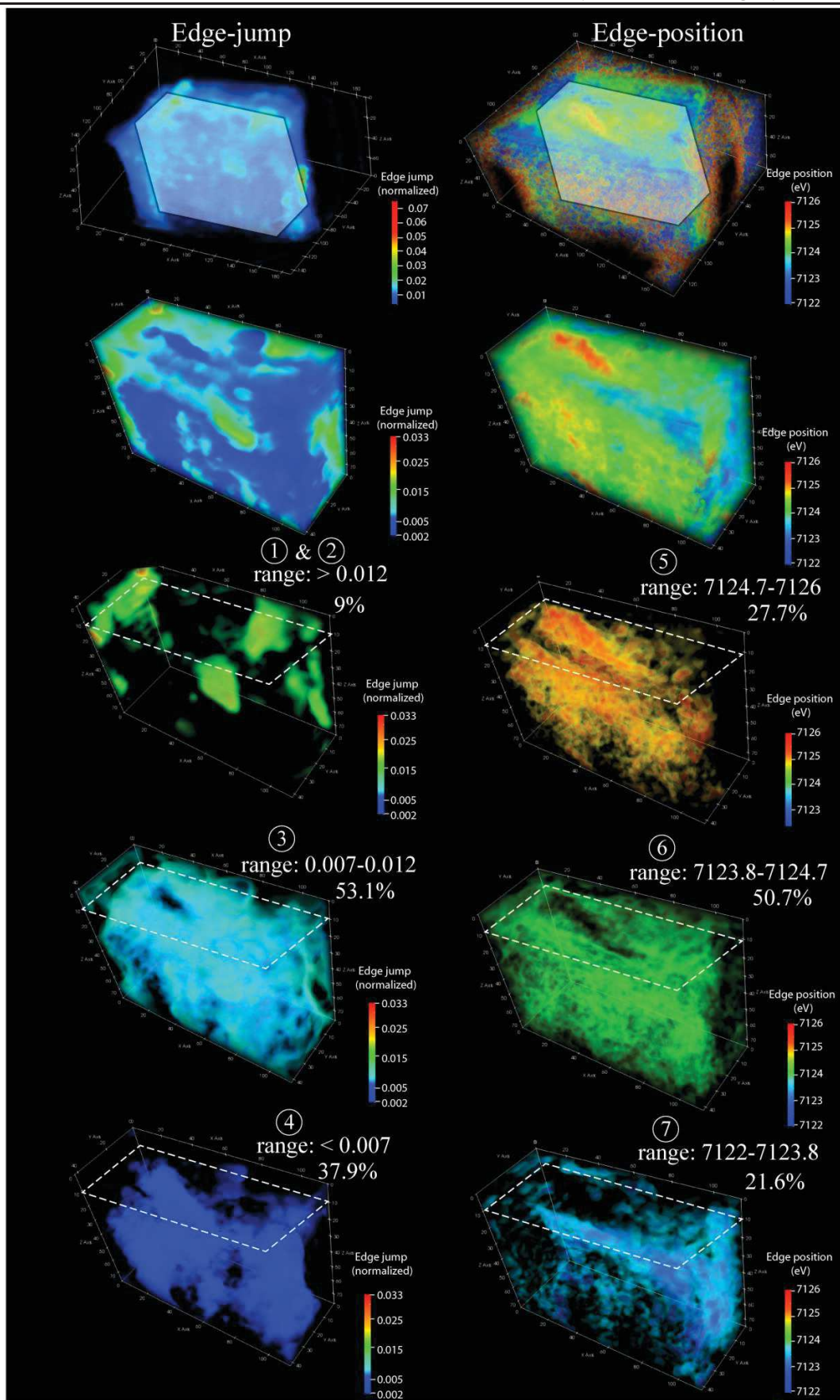
acquisition. The capillary is first scanned vertically and horizontally ( $X \times Z$ ) in 2D to locate all samples. One sample particle is selected related to heterogeneity observed in optical microscopy and in the 2D XAS map. The selected sample is mapped in 2D with high resolution  $2.5 \times 2 \mu\text{m}$  ( $X \times Z$ ). 3D tomography was performed by collecting XANES spectra in two dimensions: vertically ( $X$ ) and in rotation ( $\theta$ ; from  $0$  to  $180^\circ$ ). These 2D images, named sinograms, are repeated at different depth ( $Z$  direction) in the sample particle. Each slice (one  $Z$  value) consisting of 2D maps ( $X \times \theta$ ) is measured during around 1.5 h. 3D tomography is acquired with a resolution of  $2 \mu\text{m}$  in  $X$  and  $\theta$  and of  $2.5 \mu\text{m}$  in  $Z$ . In total, 31 slices are measured in order to obtain a 3D tomography of  $360 \times 360 \times 77.5 \mu\text{m}$  ( $X \times Y \times Z$ ). 3D tomography comprises one full XANES spectrum per voxel, which correspond to  $10^6$  spectra in total.

### **VI.2.3 Data reduction**

3D tomography is performed by collecting slices at different depth ( $Z$  direction). Each slice contains 951 (number of detected energy) sinograms composed of spectra obtained in two dimensions:  $X$  (vertical displacement)  $\times \theta$  (rotation). The first part of data reduction used tomographic reconstruction (developed in Sanchez et al., 2017) to obtain 3D tomography. Reconstruction software permits to correct several technical issues (e.g., instability beam, beam recharge) and to generate calibrated images sequences ( $X \times Y$ ). Sinograms are corrected to motor instabilities (during sample rotation) and X-ray beam instabilities. Specifically, data are normalized related to constant intensity (atmosphere in this case) line by line in each sinogram and each slice. Sinogram ( $X \times \theta$ ) sequence are transformed into image sequence containing spectra in two vertical dimensions:  $X \times Y$ . This image sequence represents the energy range of the XAS spectrum from 7056 to 7270 eV, calibrated related to Fe-foil standard equation. This tomographic reconstruction is applied to each slice.

The second part of data reduction permits to visualize and determine iron speciation and redox state in 3D. Each slice is processed as 2D map using the XasMap software (Muñoz et al., 2006, 2008). XANES spectra correction consists of subtracting baseline and normalizing and fitting the spectra between 0 and 1. It permits to generate normalized edge-jump and edge-position maps for each slice. These slices are reconstituted to create edge-jump and edge-position 3D images. This 3D image is visualized using Paraview software. After vitalization, several regions representing homogeneous phase with different edge-jump and/or edge position are selected to determine  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$ . Quantitative  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  is determined after averaging a homogeneous region in order to increase signal quality compared to background region.  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  is calculated following iron K pre-edge approach. The oxidation state is calculated using pre-edge centroid energy and integrated fitted area (following Wilke et al., 2001 method).





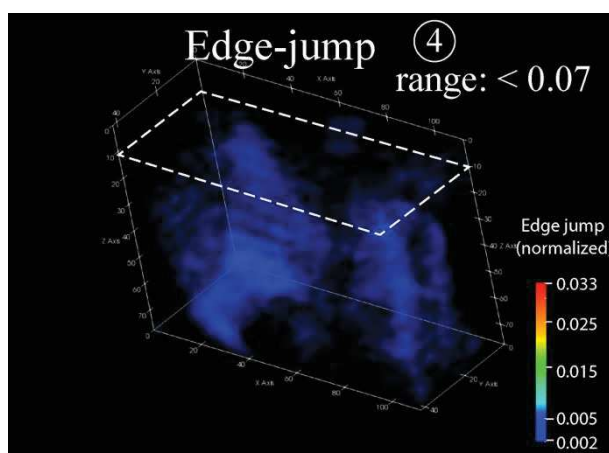
**Figure VI.3:** 3D XANES edge jump and edge position maps showing iron content and iron oxidation state of the seven regions. From top to bottom: edge jump and position maps of the entire sample with the location of the region cropped into sample (in white) ; edge jump and position maps of the cropped sample; edge jump and position maps of the seven regions segmented relative to their iron content and iron redox state. Range and abundances of each region are presented.



## VI.3 Results

XANES 3D microtomography is shown in Figure VI.3 by representing the difference of absorbance after and before the iron K-edge (edge jump normalized between 0 and 1) and the position of the inflection point on the arctangent of the iron K-edge (edge position). 3D microtomography of the entire sample (360 x 360 x 77.5  $\mu\text{m}$ ) is cropped to remove superfluous data from capillary or air around the sample.

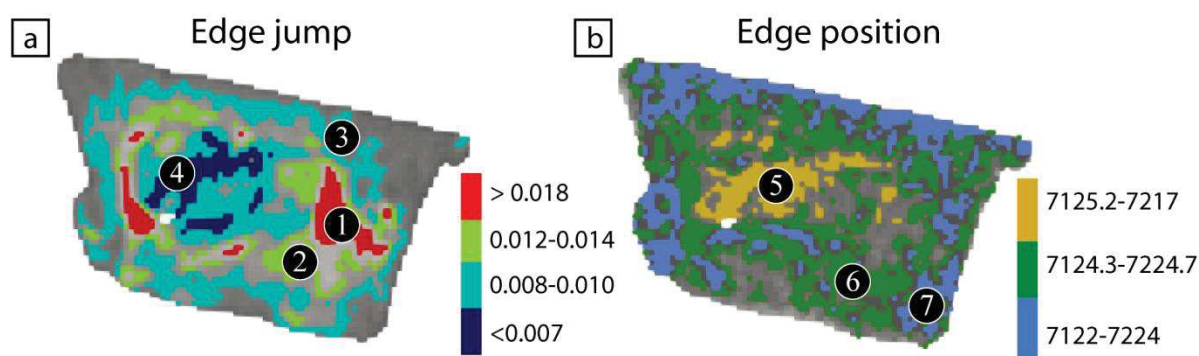
The edge jump is proportional to the amount of iron (Muñoz et al., 2006). This permits to visualize the relative iron content in the sample and thus to locate phases with different iron concentrations that has been petro-chemically highlighted (e.g., Fe oscillation forming fingerprint). A heterogeneous iron distribution is observed within the sample. Segmentation of 3D edge jump image permits to determine three to four regions relative to their edge jump and thus to their iron content: from high edge jump regions ( $> 0.012$ ) to moderated edge jump region (0.007-0.012) and low edge jump region ( $< 0.007$ ; Figure VI.3). High edge jump regions may represent a part of Fe-rich zone surrounding fingerprint texture while moderate and low edge jump may represent respectively Fe-rich oscillations and Fe-poor oscillations in the fingerprint texture. Segmentation focusing in very low edge jump region (0.005-0.006) permits to highlight well-formed rings morphology that can be attributed to Fe-poor oscillations (Figure VI.4).



**Figure VI.4:** 3D XANES edge jump map of low edge jump region (0.005-0.006) showing well-formed rings morphology that can be attributed to Fe-poor oscillations

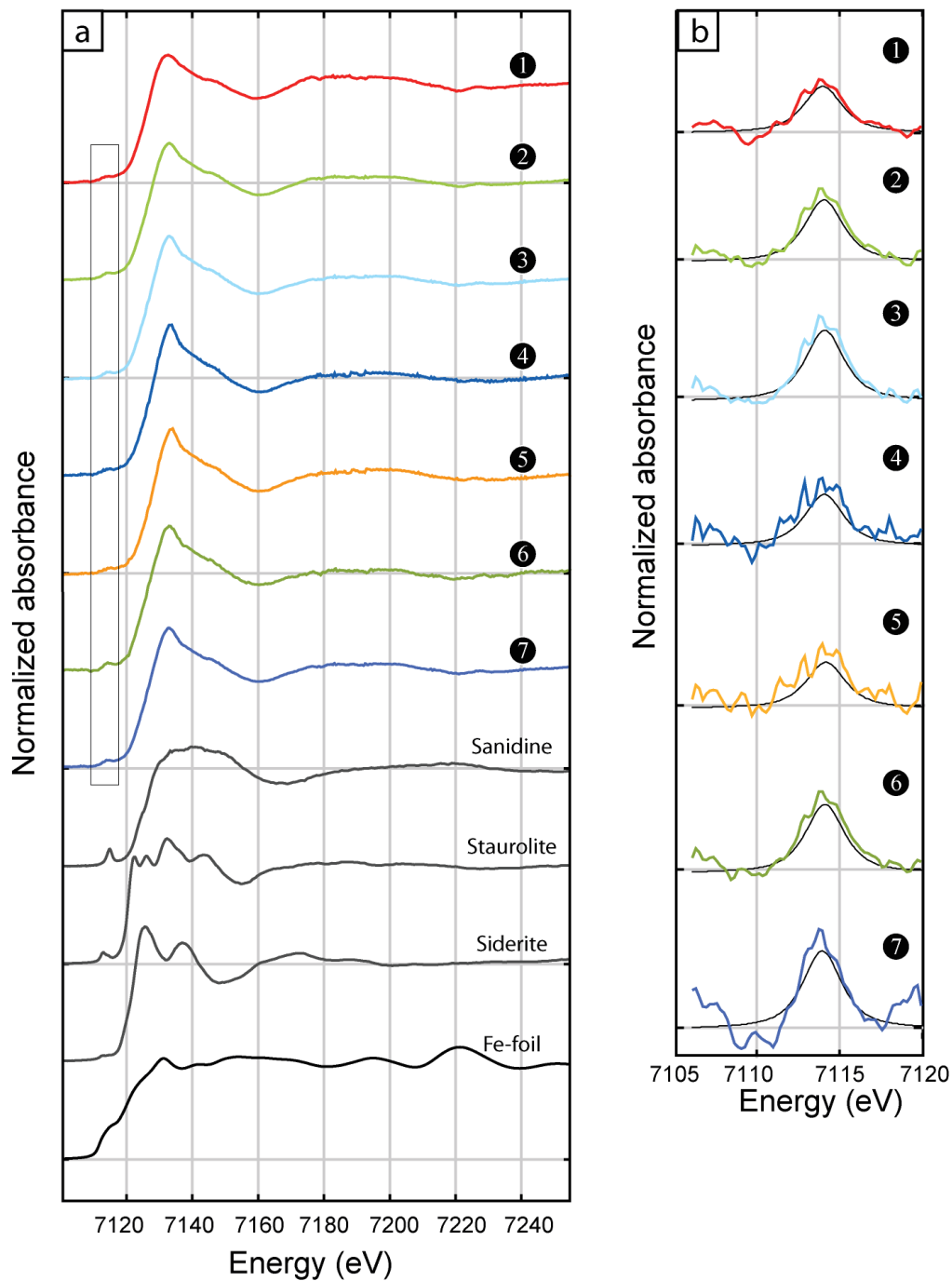
The edge position is generally related to the iron oxidation state (Muñoz et al., 2006). This permits to locate possible redox variation in the sample. 3D microtomography reveals moderate iron redox contrast characterized by shift of the edge position from 7122 to 7125 eV. Segmentation of 3D edge position image permits to define 3 other regions relative to the edge position: from high energy edge position region ( $> 7124.7$ ), to moderated energy edge position region (7123.8 to 7124.6 eV) and low energy edge position region (7122 to 7123.7 eV; Figure VI.3). Edge position 3D image is not correlated to different phases morphologies observed in the sample or to the edge jump 3D image.

To obtain characteristic XANES spectra and a quantification of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  of each region, one slice (fourth from the top) of the 3D microtomography has been selected relative to the presence, abundance and contrast of the seven regions (Figure VI.5). Seven masks have been determined on the basis of the different regions in edge jump map relative to iron content (from 1 to 4) and in edge position map relative to iron redox state (from 5 to 7). Edge jump map reveals rings texture between masks 3 and 4 that may be similar to fingerprint.



**Figure VI.5:** 2D XANES edge jump and edge position maps (the fourth from the top of 3D images) with the location of the seven masks and their ranges.

XANES spectra and pre-edge of the seven masks are presented on Figure VI.6. They are determined on an average of each mask spectra in order to increase signal-to-noise ratio. XANES spectra are very similar between them and to a common serpentine spectrum. Quantification of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  of each mask is determined using pre-edge analysis. Pre-edge is noisy but it can be integrated with pseudo-voigt functions. The measured XANES pre-edge centroid position and integrated area are reported in Table 1 and Figure VI.7 and VI.A1. Variation on pre-edge intensity (calculated from integrated area) may be ascribed to octahedral or tetrahedral site occupied by iron in serpentine. Incorporation of iron into tetrahedral or octahedral sites has an important impact on  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  values. Integrated pre-edge intensity varies from 0.10 to 0.18 and thus the majority of iron is likely incorporated into octahedral site (Figure VI.A1).  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  values can be calculated using Wilke et al., 2001 method and measured standards (siderite, staurolite and sanidine). XANES pre-edge centroid position depends directly on iron redox state. It ranges from 7113.97 to 7114.20 eV, with an error of  $\pm 0.01$ , from the more reduced to the more oxidized regions (Figure VI.7). Pre-edge centroid position values correspond to  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  values ranging from 0.46 to 0.63 with an error on pre-edge fitting of  $\pm 0.08$  (Figure VI.7). These results are consistent with common serpentine  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  values ranging from 0 to 1 (e.g., Andreani et al., 2013; Beard and Frost, 2017; Bonnemains et al., 2018; Debret et al., 2014; Evans et al., 2009; Klein et al., 2009; Marcaillou et al., 2011; Mayhew et al., 2018; Seyfried et al., 2007).



**Figure VI.6:** (a) Averaged Fe K-edge XANES spectra of serpentine based on the different masks determined in 2D edge jump and edge position maps. XANES spectra of standards materials (Fe-foil, sanidine, staurolite and siderite) are shown for comparison to illustrate K-edge shift between standards and samples; (b) Zoom in the XANES pre-edge of the different masks showing their normalization with one arctangent fit.

Quantification of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  permits to distinguish iron redox state of each mask. Masks determined in edge jump map (1 to 4) relative to iron content display  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  values ranging from 0.49 to 0.58. For high to moderate iron content masks (from 1 to 3),  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  value increases when iron content decreases.  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  values of moderate and low edge jump, representing Fe-rich and Fe-poor oscillations forming fingerprint texture, display low

variation in  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$ . Fe-poor oscillations (low edge jump) have slightly lower ferric iron than Fe-rich oscillations. Masks determined in edge position map (5 to 7) display a large variability in  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  values ranging from 0.46 to 0.63, which are not correlated with iron concentration. These values decrease when edge position energy is shift towards lowest intensity; therefore this confirms that variation in edge position is controls by  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  variability.

**Table VI.1:** Pre-edge peak centroid position, integrated area and  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  determined using pre-edge method (Wilke et al., 2001) of the different masks.

N° masks	Area	Centroid energy	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$	1 $\sigma$ error
1	0.10	7114.02	0.49	0.07
2	0.14	7114.09	0.54	0.08
3	0.16	7114.14	0.58	0.08
4	0.12	7114.10	0.55	0.08
5	0.10	7114.20	0.63	0.08
6	0.17	7113.98	0.46	0.07
7	0.15	7114.15	0.59	0.08

## VI.4 Discussion and Conclusion

This study presents an innovative method to visualize in 3D iron distribution and iron redox state in a complex natural rock sample. XANES 3D microtomography technique has successfully permitted to quantify  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  between different iron concentration phases. First, XANES 3D iron redox and speciation maps allow discriminating different regions of interest in the sample. Second, XANES spectra averaged over the selected regions permit to determine iron redox and speciation. Quantification of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$  of each region is obtained using accurate pre-edge method (Muñoz et al., 2006, 2008, 2013; Petit et al., 2001; Wilke et al., 2001). Iron distribution and redox state of Fe-bearing minerals permit to have access to potential  $\text{H}_2$  production during serpentinization.

Batin dunites contain serpentine with variable FeO concentration ranging from 2 to 13 wt%, observed by the formation Fe-poor and Fe-rich fingerprint texture in the serpentinized matrix (Noël et al., in prep). This implies strong variability of iron content in the system during serpentinization. Serpentine are associated to abundant magnetite and no brucite. Previous study have highlighted than the first serpentine to precipitate is enriched in iron and that the iron content in serpentine decrease with the increase of magnetite formation during progressive serpentinization (e.g., Andreani et al., 2013, Marcaillou et al., 2011; Oufi et al.,

2002). We can assume that Fe-rich serpentine precipitate first and iron content in serpentine decrease rapidly during disequilibrium serpentinization reaction (e.g., Andreani et al., 2013; Bach et al., 2006). We observe the presence of magnetite associated especially to Fe-rich serpentine thus no correlate to serpentinization progress. This is inconsistent with previous study showing the increase of magnetite during progressive serpentinization (e.g., Andreani et al., 2013; Bach et al., 2006; Oufi et al., 2002). This iron variability in fingerprint texture and the localization of magnetite associated with Fe-rich serpentine may be explained by local disequilibrium in the transport-nucleation-reaction processes.

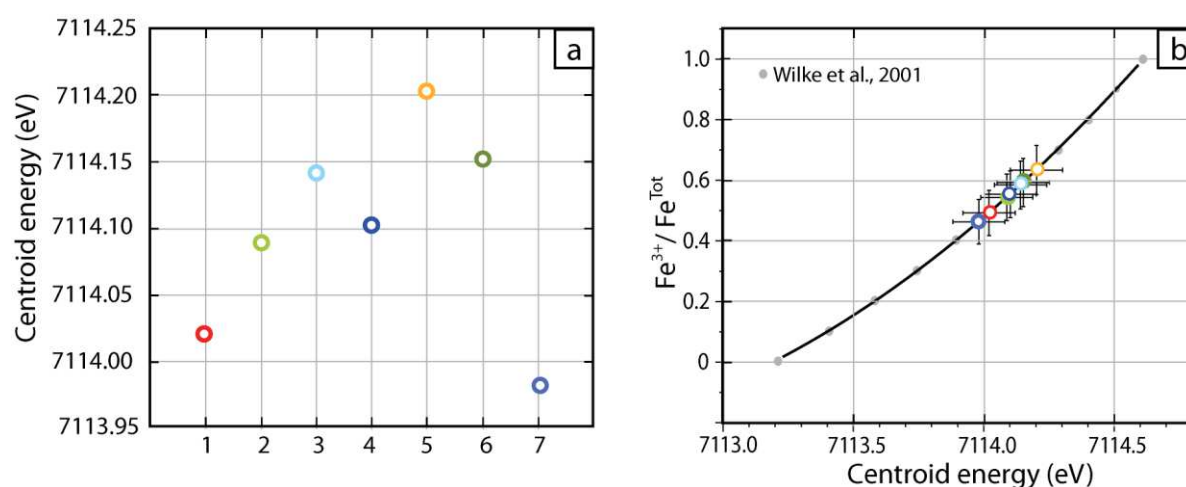
This study has highlighted that ferrous iron Fe(II) and significant amount of ferric iron Fe(III) are incorporated in serpentine structure mostly in octahedral site.  $Fe^{3+}/Fe_{Tot}$  values in serpentine ranging from 0.46 to 0.63 indicate that iron is mostly oxidized (Figure VI.7). Our results are consistent with previous studies on highly serpentinized in oceanic setting ( $Fe^{3+}/Fe_{Tot} \sim 0.5$  to 1; MARK; Andreani et al., 2013; Bonnemais et al., 2016) and in ophiolitic system ( $Fe^{3+}/Fe_{Tot} \sim 0.4$  to 0.8; Alps and Pindos ophiolites, Bonnemais et al., 2016; Debret et al., 2013, 2014; Oman Ophiolite; Mayhew et al., 2018). It is difficult to attribute iron oxidation state to oceanic or continental alteration due to the comparable range of  $Fe^{3+}/Fe_{Tot}$  in both settings for high serpentinization degree. However  $Fe^{3+}/Fe_{Tot}$  attributed to Oman continental serpentinization have higher values ( $\sim 0.9$ ; Mayhew et al., 2018) compared to those determined in this study, suggesting more oxidizing conditions. In addition continental low temperature serpentinization is also characterized by the absence of magnetite and the presence of brucite contrary to our observations. Therefore our results are more consistent with oceanic serpentinization, which is concordant with previous petro-geochemical analyses of Batin dunites (Noël et al., in prep).

Serpentinization is characterized by the formation of fingerprint texture, marked by chemically variation in Fe-Mg. These Fe-Mg oscillations in serpentine may be induced by local change in iron repartition and/or redox state during local disequilibrium serpentinization reactions (Noël et al., in prep). The largest variation in  $Fe^{3+}/Fe_{Tot}$  observed in the sample between masks 5 and 7 does not coincide with iron concentration variability. This implies that environment is mostly controlled by local exchange between phases and that iron redox state is very disturbed at micro-scale.

A negative correlation between iron content in phases and oxidation state is observed. Fe-rich serpentine end-member (high iron content masks 1 and 2) is less oxidized Fe-poor end-member (masks 3 and 4). Low variability between Fe-rich and Fe-poor oscillation is observed: Fe-rich serpentine oscillations is slightly more oxidized compared to Fe-poor oscillations. Therefore local variation in iron content and iron oxidation state may generate the fingerprint texture. These features are interpreted as resulting from local disequilibrium in



the transport-nucleation-reaction processes that may be related to several parameters: high temperature gradient, redox, fluid composition, and permeability.

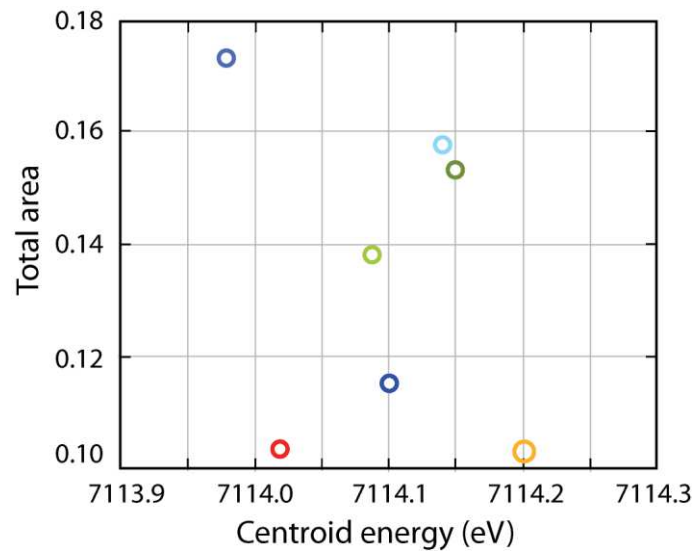


**Figure VI.7:** (a) Plot of centroid energy position determined in the XANES pre-edge relative to the different masks determined in 2D edge jump and edge position maps; (b) Plot of  $Fe^{3+}/Fe_{Tot}$  versus the centroid energy determined using Wilke et al., 2001 method and standard measurements.

We can propose a scenario to explain iron distribution and iron speciation in serpentine of Batin dunites. During the onset of serpentinization, large amount of iron is present in the system (from the fluid and/or the rock composition). Fe(II) and Fe(III) are incorporated in Fe-rich serpentine and Fe(III) is incorporated into magnetite. Iron in serpentine becomes more oxidized while iron concentration in serpentine decrease during progressive serpentinization. Iron could be oxidized in the presence of oxygen as oxidant. Variability of ferric iron content between serpentine oscillations may be related to competition between serpentine and magnetite formation. Magnetite is preferentially present in the Fe-rich oscillation and especially at the interface between oscillations. The formation of Fe-rich oscillation and magnetite, which incorporate Fe(III), may generate locally Fe(III)-poor and less oxidized environment in which Fe-poor serpentine oscillation is formed. A fast serpentinization reaction kinetic and open system is necessary to maintain local iron distribution and redox state perturbation without re-equilibration.

Oxidation of Fe associated to serpentine and magnetite formation controls  $H_2$  production during low temperature serpentinization. Fe(III)-bearing serpentine and magnetite can constrain  $H_2$  production. The large amount of Fe(III) incorporated in serpentine and the presence of abundant magnetite prevail large amounts of  $H_2$  product.

## Supplementary data



**Figure VI.A1:** (Plot of total integrated area of the pre-edge versus centroid energy position in the different masks determined in 2D edge jump and edge position maps)

*Chapitre VII:*

---

**CARBONATATION DE L'OPHIOLITE  
D'OMAN:  
ETUDE DES CARBONATES DANS LES  
HARZBURGITES DE WADI DIMA (WADI TAYIN  
MASSIF).**

***Résumé :** ce chapitre présente sous forme d'un article « in press » pour le volume spécial *Abyss de Lithos*. Il présente les résultats obtenus lors de l'étude (micro)structurale, pétro-minéralogique, géochimique et isotopique des carbonates présents dans les harzburgites de Wadi Dima.*

## Foreword

Previous chapters are focused in serpentinization reaction at Wadi Dima and Batin sites. As say before, Wadi Dima is a specific site to study mantle alteration with abundance of carbonate veins and relation between serpentine and carbonate formation. Wadi Dima host an intense carbonate network, much abundant compared to other studied sites (Batin, Falaij and Duck).

This chapter is complementary to the study of Wadi Dima serpentinization reaction described in Chapter IV. Chapter IV have permit to highlight successive episodes of serpentinization during the lithosphere cooling with a late episode concurrent to early carbonatization and with evidence of local exchanges at micro-scale between serpentine and carbonate.

This chapter is focus on carbonatization at Wadi Dima. It presents a detailed petro-mineralogical and geochemical study of a series of oriented cores sampled in serpentinized harzburgites hosting carbonates at Wadi Dima. This study permits to investigate successive episodes of carbonatization from early stage in oceanic setting to continental weathering with a focus on (1) carbonate veins of different sizes, morphologies and textures and at different scale; (2) mineralogical and geochemical processes leading to carbonatization events; (3) chronology of carbonatization events and (4) determination of preferential flow paths during carbonatization events.



# 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)

J. Noël <sup>a,\*</sup>, M. Godard <sup>a</sup>, E. Oliot <sup>a</sup>, I. Martinez <sup>b</sup>, M. Williams <sup>c</sup>, F. Boudier <sup>a</sup>, O. Rodriguez <sup>d</sup>, C. Chaduteau <sup>b</sup>, S. Escario <sup>a</sup>, P. Gouze <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Géosciences Montpellier, CNRS, University of Montpellier, Montpellier 34095, France

<sup>b</sup> IGP, Université Paris Diderot, Paris 75005, France

<sup>c</sup> Research School of Earth Sciences, Australian National University, Canberra, Australia

<sup>d</sup> Voxaya SAS, Montpellier 34090, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 15 March 2018

18 June 2018

Accepted 14 August 2018

Available online 20 August 2018

### Keywords:

Peridotite carbonatization

Carbonate veins

Serpentinization

Trace elements

Oman Ophiolite

## ABSTRACT

The Wadi Dima area (Oman Ophiolite) exposes partially altered to highly serpentinized harzburgites that are cross-cut by intense (>20 Vol%) carbonate veining. We identified a sequence of 3 types of carbonate veins with compositions ranging from calcite to dolomite (Mg/Ca = 0–0.85). Type 1 carbonates occur as a fine diffuse vein network, locally replacing olivine cores, penetrative into the serpentinized harzburgites. They have depleted trace elements abundances (e.g., Yb < 0.2 × C1-chondrite) relative to other Wadi Dima carbonates, exhibit negative Ce and positive Y, U anomalies and a broad range in  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  (–5 to –15‰) and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  (18 to 31‰). These compositions are consistent with precipitation after seawater-derived fluids and/or fluids in equilibrium with mantle rocks and serpentines during cooling of oceanic lithosphere (110 to 15 °C). Type 2 carbonates are localized in veins, which acted as main flow paths for fluids interacting with peridotites in the exhumed Oman mantle lithosphere (50 °C–10 °C). The orientation of these veins is controlled by the crystallographic anisotropy of Oman mantle peridotites. Type 2 carbonates record two stages. The first involved the formation of large calcite crystals of composition similar to Type 1 carbonates (trace element depleted;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  = –4 to –9‰ and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  = 26 to 30‰), which during the second stage were recrystallized to form dolomite and calcite microcrystals (trace element enriched;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  = –7 to –13‰ and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  = 29 to 32‰), after fluids sampling different sources including contributions of sediment-derived components. They were most likely formed at shallow depths and record the transition from oceanic to continental settings during late Cretaceous ophiolite obduction. Type 3 veins reactivate Type 2 veins. They comprise dominantly calcite and dolomite microcrystals (Light REE enriched patterns) with isotopic compositions ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  = –7 to –8‰;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  = 28 to 32‰) consistent with precipitation at low temperatures ( $T < 30^\circ\text{C}$ ) from surface/meteoric fluids. Type 3 veining is probably triggered by ophiolite uplift during the Oligocene to early Miocene. Our study presents new insights into the role of the initial mantle anisotropy in the orientation of the vein network and of principal flow paths during serpentinization and carbonatization of mantle peridotites. It also highlights the highly variable carbon isotope composition of carbonates and suggest different origins for these heterogeneities: the carbon isotope composition of the early Type 1 carbonates dispersed in the poorly connected peridotites is locally modified by serpentinization reactions whilst the carbon isotope compositions of Type 2 and 3 carbonates record mixing of fluids from different sources in high flow veins.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

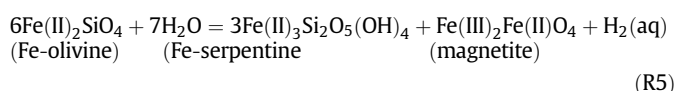
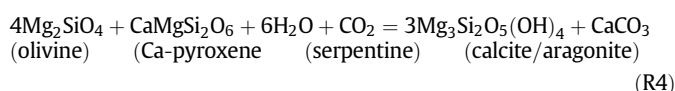
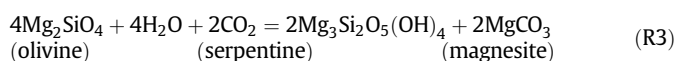
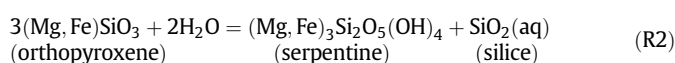
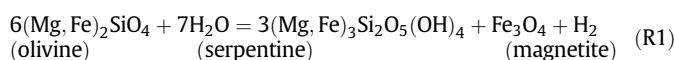
Carbonate mineralization in peridotites is an alteration process associated with serpentinization commonly observed from oceanic hydrothermal systems (Früh-Green et al., 2003; Kelley et al., 2001), to subduction zones (Alt et al., 2012; Deschamps et al., 2013) and

\* Corresponding author.

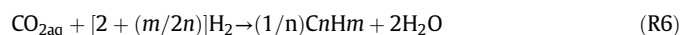
E-mail address: [Julie.Noel@gm.univ-montp2.fr](mailto:Julie.Noel@gm.univ-montp2.fr) (J. Noël).



ophiolites (Barnes et al., 1978; Cipolli et al., 2004; Dewandel et al., 2005; Kelemen et al., 2011; Neal and Stanger, 1985; Schwarzenbach et al., 2013, 2016). It results in the formation of carbonate vein networks, ophicarbonates and carbonate-sedimented breccia locally which are observed in the shallow mantle lithosphere along mid-oceanic ridges (Bach et al., 2011; Eickmann et al., 2009; Früh-Green et al., 2003; Schroeder et al., 2015) and in ophiolitic mantle sections (Kelemen et al., 2011; Quesnel et al., 2016; Schwarzenbach et al., 2013, 2016; Zedef et al., 2000). Carbonate mineralization reactions, hereafter referred to as carbonatization, and serpentinization affect the main constitutive minerals of the mantle lithosphere: olivine and pyroxenes. Dissolution of these mafic silicates provides the majority of magnesium and calcium for carbonates. Serpentinization and carbonatization reactions are commonly written (e.g., Kelemen et al., 2011):



The oxidation of Fe(II) of mantle minerals during serpentinization (R1 and R5) produces oxides (e.g., magnetite) and generates H<sub>2</sub>-bearing reduced (low oxygen fugacity) fluids (e.g., Allen and Seyfried, 2003; Beard et al., 2009; Janeky and Seyfried, 1986; Klein et al., 2009). These reactions give rise to hydrogen- and methane-rich ultramafic-hosted hydrothermal vents along mid-oceanic ridges (e.g., Delacour et al., 2008; Douville et al., 2002; Früh-Green et al., 2003, 2004; Früh-Green et al., 2004; Proskurowski et al., 2008) and to high pH, hydrogen-rich peridotite-hosted alkaline springs commonly observed in ophiolites (e.g., Barnes et al., 1978; Cipolli et al., 2004; Dewandel et al., 2005; Neal and Stanger, 1985; Paukert et al., 2012; Schwarzenbach et al., 2016). Abiotic organic carbon components were also measured in fluids from oceanic ultramafic-hosted hydrothermal systems (Lang et al., 2018; Proskurowski et al., 2008) and ophiolite-hosted alkaline springs (D'Alessandro et al., 2018). Their formation has been ascribed to carbon reduction reactions in presence of high H<sub>2</sub> concentrations following a Fischer-Tropsch-type-reduction reaction (Proskurowski et al., 2008):



Carbonatization and carbonation reactions represent an efficient mechanism for trapping carbon into the serpentinized mantle lithosphere, which is now considered one of the principal reservoirs for carbon cycling into subduction zones, in addition to carbonate-bearing sediments and the altered oceanic crust (Kelemen and Manning, 2015).

Experimental data indicate that carbonatization can occur concurrently with serpentinization at pressure conditions typical of oceanic hydrothermalism ( $\leq 200$  MPa) but with an offset in the temperature range for their optimal reaction kinetics, which is 250–300°C and 180–190°C for serpentinization and carbonatization respectively (see compiled dataset in Kelemen and Matter, 2008). Both serpentinization and carbonatization reactions are exothermic, and Kelemen et al. (2011) suggested that this would allow sustained reaction to occur over a broad range of temperature conditions. These conditions of reactions

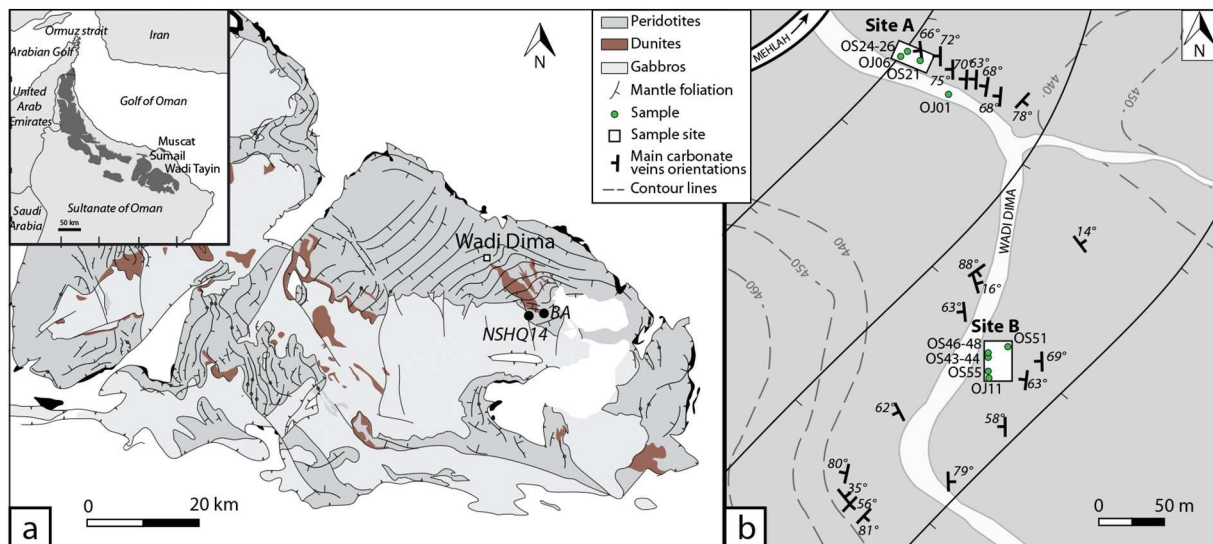
stabilities support the concept that carbonatization could become a method for safe and permanent carbon storage of excess atmospheric CO<sub>2</sub> produced through anthropogenic emissions (Kelemen and Matter, 2008; Seifritz, 1990).

The mantle section of the Oman Ophiolite shows evidence of past oceanic and active continental serpentinization and CO<sub>2</sub> mineralization (see review in Kelemen et al., 2011). It offers exceptional mantle exposures and, thus it is an ideal site to investigate serpentinization and associated carbon trapping processes. Recent studies of the chemistry of the peridotite-hosted alkaline springs in Oman (Chavagnac et al., 2013a, 2013b; Miller et al., 2016; Paukert et al., 2012) and of associated travertines and carbonate veins (Falk et al., 2016; Mervine et al., 2014) have shown that serpentinization and carbon trapping reactions are still active today in this ophiolite. However, the actual hydrodynamic systems, the fluid sources and their relation to carbon trapping and serpentinization reactions remain poorly documented. Also, the relative contributions of (i) oceanic hydrothermal circulation, (ii) fluid contamination during obduction and (iii) present-day weathering to the formation of peridotite-hosted carbonates is poorly known. Large uncertainties also exist concerning the tectonic, physical and chemical processes controlling carbon trapping and their coupling to serpentinization at these different stages of the hydrothermal alteration of the ophiolite mantle section. In particular, the development of flow paths in relation to serpentinization remains to be documented in the low-permeability peridotite basement (e.g., fracturing in relation to tectonic and/or inherited mantle structure; Boudier et al., 2005; reaction driven cracking; Jamtveit et al., 2009; Kelemen et al., 2011; Kelemen and Hirth, 2012; Macdonald and Fyfe, 1985; Plümper et al., 2012; Rudge et al., 2010; Zhu et al., 2016).

This study focuses on the characterization of mechanical, mineralogical and geochemical process driving serpentinization and carbon trapping in the Oman Ophiolite mantle section from oceanic to continental settings. The main goals are: (1) to identify and characterize flow paths, the composition of fluids and the timing of formation of serpentine and carbonate minerals (2) to understand the origin and mechanisms of serpentinization and carbon trapping during the different stages of the Oman Ophiolite formation, from oceanic hydrothermalism at spreading ridges to modern weathering at the ophiolite. We report detailed petro-structural and geochemical study of a series of oriented samples of carbonate veins and their serpentinized peridotite host from the Wadi Dima area (Wadi Tayin massif, Sultanate of Oman). The combination of structural, micro-textural, trace elements data and C-O isotopic compositions provide new insight regarding the development of microcracks and flow paths, the evolution of fluid-rock interaction and the timing of carbonate precipitation in the mantle section of the Oman Ophiolite.

## 2. Geological setting and sampling

The Oman Ophiolite is located in the eastern part of the Arabian Peninsula (Sultanate of Oman and United Arab Emirates; Fig. 1). It preserves the largest and the best-exposed segment of Tethyan oceanic lithosphere, and has been extensively studied (e.g.; Coleman, 1981; Glennie et al., 1973; Nicolas et al., 2000; Searle and Cox, 2002). We summarize here its main geological characteristics to provide a framework for our high resolution petro-structural and geochemical study. The Oman Ophiolite exposes a complete section of Penrose type layered oceanic crust (upper volcanics, sheeted dike complex and plutonic rocks) overlying mantle peridotites over an area 500 km along strike, and exhibits thicknesses of up to 15 km. The mantle peridotites preserve microstructures acquired during ridge accretion (Nicolas et al., 2000). The base of the Oman Ophiolite consists of a metamorphic sole, composed of amphibolite grade metamorphosed oceanic sediments and volcanic rocks. It overlies the allochthonous Hawasina formations, consisting of weakly metamorphosed pelagic sediments and interbedded volcanic rocks. The Hawasina nappes lay atop the Permian to Cenomanian autochthonous continental shelf carbonate deposits,



**Fig. 1.** (a) Map of the Wadi Tayin massif (after [Nicolas et al., 2000](#)). In inset, location of the Oman Ophiolite in the Sultanate of Oman and the United Arab Emirates Sultanate (from [Einaudi et al., 2000](#)). The location of the studied area, Wadi Dima, is indicated together with the location of ICDP Site BA (Oman Drilling Project 2017–2018) and of Well NSHQ14 (Ministry of Water Resources of the Sultanate of Oman); (b) Structural map of the studied Wadi Dima area (UTM coordinates 2,542,255 m N and 663,354 m E in zone 40 Q) with the location of studied Sites A and B and of the analyzed samples (OS21–55=15OS21–55; OJ01–11=17OJ01–11). The orientation of the carbonate veins and of the peridotite foliation in the vicinity of Sites A and B is indicated.

which now comprise the Jebel Akhdar, the highest mountain in the Sultanate of Oman (3075 m). The Hawasina and continental carbonate formations appear as tectonic windows between ophiolitic massifs.

Recent high-precision Pb dating by [Rioux et al. \(2016 and references therein\)](#) documents the timing of the transition from ridge accretion to subduction. Oceanic accretion occurred from 96.12–95.50 Ma and was rapidly followed by the onset of convergence from 95.29–95.08 Ma. A diachronous development of the metamorphic sole occurs between the northern massifs (96.16 Ma; Sumeini) and southern massifs (94.81 Ma; Wadi Tayin) but the ophiolite was exhumed synchronously. Ophiolite emplacement onto the Arabian continental margin continued until 78–71 Ma (Late Campanian Juwzeiza Formation; [Rabu et al., 1993](#)). During this period, the ophiolite was alternatively under shallow sea-water or emerged above sea level during transgression-regression cycle. During the Oligocene to early Miocene, uplift and erosion exposed the Oman Ophiolite at the paleo-seafloor and formed coarse-grained conglomerates now exposed along wadis ([Coleman, 1981](#); [Glennie et al., 1973](#)).

The Oman mantle section comprises mainly harzburgites and minor dunites, which are partially to completely serpentinized (30 to 60%, occasionally up to 100% in low relief areas; [Boudier et al., 2009](#); [Kelemen et al., 2011](#)). High temperature carbonatized peridotites (listvenites) are observed at the base of the ophiolitic mantle section ([Falk and Kelemen, 2015](#)). They were formed during subduction after reaction with sediment-derived fluids. Carbonatization is also observed in association with peridotite-hosted alkaline springs as low temperature carbonates veins and travertine terraces ([Clark et al., 1992](#); [Clark and Fontes, 1990](#); [Falk et al., 2016](#); [Kelemen et al., 2011](#); [Mervine et al., 2014](#)). Fluids forming low temperature carbonates record at least three stages of fluid-rock interaction ([Barnes et al., 1978](#); [Chavagnac et al., 2013a, 2013b](#); [Dewandel et al., 2005](#); [Kelemen et al., 2011](#); [Neal and Stanger, 1985](#); [O'Neil and Barnes, 1971](#); [Paukert et al., 2012](#); [Weyhenmeyer et al., 2000](#)):

- (i). Meteoric water (in equilibrium with atmosphere) reacts with the weathered mantle at the surface and these reactions produce Mg-HCO<sub>3</sub> water;
- (ii). Mg-HCO<sub>3</sub> water infiltrates and interacts with the mantle basement at depth, in a closed system (no longer in equilibrium with atmosphere). These reactions produce serpentine,

- (iii). Alkaline springs form as the high pH groundwater reaches the surface and rapidly reacts with atmospheric CO<sub>2</sub> to precipitate calcite-rich travertines.

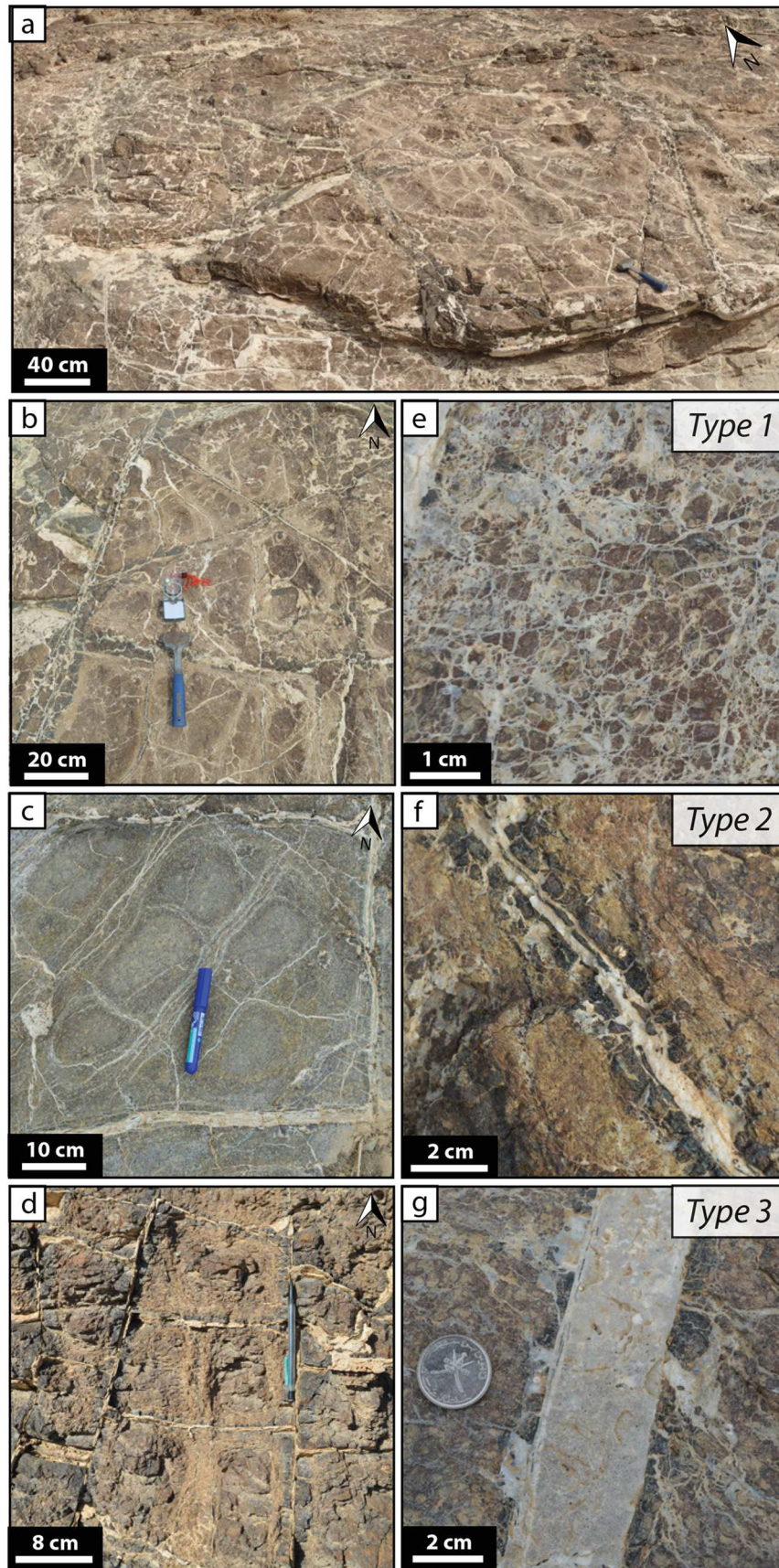
We focused our study on the Wadi Dima area (UTM coordinates 2,542,255 m N and 663,354 m E in zone 40 Q; [Fig. 1a](#) and [b](#)) in the southernmost massif of the Oman Ophiolite, Wadi Tayin massif ([Fig. 1a](#) and [b](#)). The Wadi Dima area is located 10–15 km to the NW of Site BA of ICDP-Oman Drilling Project (OmanDP, [Kelemen et al., 2013](#); [Fig. 1a](#)). It exposes a 200 m x 400 m planar surface of partially altered to highly altered harzburgites cross-cut by high density carbonate vein networks ([Figs. 1b](#) and [2](#)). This studied area is locally concealed by conglomerates, and surrounded by moderately serpentinized harzburgites that show no evidence of carbonatization in the field. After structural mapping and measurements of the mantle foliation and of the spatial distribution of harzburgite hosted carbonate veins, we selected two sites for detailed petro-structural and geochemical study, located approximately 100–200 m from each other ([Fig. 1b](#)). Site A is a 30°SW dip planar surface (50 m x 10 m) and Site B is a nearly horizontal planar surface (100 m x 10 m) traversed by the wadi (forming locally vertical exposures). The two sites exhibit highly serpentinized harzburgites hosting abundant carbonates with different microstructures and morphologies ([Fig. 2](#)). Here we report results obtained on twelve 10–20 cm long 4 cm diameter cores of highly serpentinized harzburgites hosting carbonates; 5 cores were collected at Site A and 7 cores were collected at Site B (Supplementary Table A). In addition, two less altered harzburgites were sampled at Site A and B to determine the microstructures (foliation and lineation) of the mantle exposed in Wadi Dima.

### 3. Methods

The microstructures, petrography and geochemistry of Wadi Dima samples were measured using different analytical techniques, as summarized thereafter. Sample preparation, analytical protocols, operating conditions and data reduction procedures are further detailed in the Supplementary Material.

The microstructures of the carbonates and serpentinized carbonate-bearing harzburgites were measured using High Resolution X-ray





**Fig. 2.** (a-d) Photographs of harzburgite-hosted carbonate vein networks showing vein density and field relationships and morphologies at different scale, in the Wadi Dima area. Photographs of the three types of carbonate veins distinguished in the field: (e) Type 1: fine (50 to 200  $\mu\text{m}$ ) discontinuous penetrative veinlets in the serpentine matrix; (f) Type 2: wide (0.2 to 1 cm) carbonate veins bounded by 0.1 to 2 cm serpenitized selvages; (g) Type 3: wide (0.5 to 2.5 cm) carbonate vein reactivating Type 2 carbonate veins.

**Table 1**  
Major elements compositions (wt%) of harzburgite-hosted carbonates in Wadi Dima area, Wadi Tayin Massif.

Sample	15OS21	15OS44	15OS21	15OS25	15OS21	15OS44	15OS21	15OS44	15OS26	15OS26	17OJ06
Type	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3
Microtexture	Core	Core	Veinlet	Veinlet	Large crys.	Large crys.	Microcrystals	Microcrystals	Large crys.	Microcrystals	Microcrystals
SiO <sub>2</sub>	0.03	0.03	0.06	0.03	0.02	0.00	0.03	0.11	0.18	0.08	0.06
FeO	0.31	0.39	0.17	0.19	0.03	0.00	0.00	0.01	0.01	0.03	0.00
MnO	0.09	0.00	0.08	0.16	0.07	0.01	0.01	0.03	0.31	0.03	0.01
MgO	0.38	11.99	0.01	11.30	0.30	3.36	20.28	7.53	0.07	17.50	14.95
CaO	52.08	35.27	48.13	37.18	58.30	46.72	38.16	35.53	43.88	36.87	35.34
Total	52.90	47.68	48.44	48.86	58.72	50.08	58.48	43.21	44.45	54.51	50.36
Recalculated numbers of ions on the basis of 60x											
Fe	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Mg	0.02	0.64	0.00	0.59	0.01	0.18	0.85	0.45	0.00	0.80	0.74
Ca	1.97	1.35	1.99	1.40	1.98	1.82	1.15	1.54	1.98	1.20	1.26
Total	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Mg/Ca	0.01	0.47	0.00	0.42	0.01	0.10	0.74	0.29	0.00	0.66	0.59

microtomography (HR-XCT, European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France) and electron backscattered diffraction (EBSD, CamScan CrystalProbe X500FE Scanning Electron Microscope (SEM), service de Microscopie Électronique et Analytique (MEA), University of Montpellier, France) on minicores and polished thin sections respectively. Thin sections were cut, atop the cores drilled in the field, below and parallel to the weathered surface. Mini-cores (1.7 mm diameter x 5 mm long) were drilled on the outer surface of core sample 15OS46 (Site B) with a special focus on transition from carbonate veins to serpentinized harzburgites. HR-XCT images were acquired with a 0.65  $\mu\text{m}$  resolution on the ID19 beamline (ESRF) and 3D images were reconstructed using pyHST (Mirone et al., 2014) then processed for visualization using Avizo® software. EBSD images and microstructures data were study on thin sections. Carbonates were analyzed on samples 15OS21, -26 and -44. The crystallographic preferred orientation (CPO) of olivine was measured in two of the least altered harzburgites sampled in the studied areas, harzburgites 17OJ01 (Site A) and 17OJ11 (Site B; Fig. 1b). Images (EBSD maps) and microstructures data were processed using CHANNEL5 software from Oxford Instruments HKL and using MTEX®, an open-source MatLab® toolbox (Mainprice et al., 2015).

The petrology of the carbonates and serpentines in serpentinized carbonate-bearing harzburgites was identified on uncoated polished thin sections using a cold-cathode CITL 8200 Mk5-1 Optical Cathodoluminescence (CL) Microscope Stage coupled to an Olympus BX41 optical microscope (at Geosciences Montpellier, University of Montpellier), operating at 15 kV and 250  $\mu\text{A}$ , and using RAMAN spectroscopy Renishaw Invia (at Charles Coulomb Laboratory, University of Montpellier) on two samples (15OS44, -21). RAMAN cartography was made using a laser with a wavelength of 633 nm and a power of 7.6 mW, coupled with an open microscope equipped with a 50 objective (Leica N Plan). Acquisition time was 0.4 sec. The spectral region investigated was from 3500 to 3900  $\text{cm}^{-1}$ .

The major element composition of minerals composing the serpentinized harzburgites and carbonate veins was determined on 8 samples by Electron Probe Micro-Analyser (EPMA) at the Service Microsonde Sud (University of Montpellier), using a CAMECA SX100 equipped with five wavelength-dispersive X-ray spectrometers (WDS). Analyses were done with 20 kV accelerating potential, 10 nA beam current and 30 s counting times for all elements measured. Natural minerals and synthetic oxides are used as standards. Major elements are reported in Table 1 and Supplementary Table B.

A subset of 6 samples was analyzed for trace element concentrations at Geosciences Montpellier (France) using a Thermo Scientific Element 2 XR (eXtended Range) high resolution - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer coupled with a GeoLas Q + Excimer laser ablation system (CompEx102 laser from LambdaPhysik) (LA-ICPMS). The laser

energy conditions were set to  $12^{-15}$   $\text{J cm}^2$  and 7 Hz and the beam size was set to 102  $\mu\text{m}$ . Data were processed using Glitter Software (Griffin et al., 2008); concentrations were calibrated using standard synthetic NIST612 glass (Pearce et al., 1997) and internal standardization relative to  $^{43}\text{Ca}$  compared to EPMA values. The precision and accuracy of the LA-ICP-MS analyses and the values obtained for standard reference basalt BIR-1G are detailed in Supplementary Material. Trace element compositions are reported in Table 2 and Supplementary Table C.

Two harzburgites from Site A (15OS21, -24) and four harzburgites from Site B (15OS43, -44, -48, -55) were selected for bulk rock carbon and oxygen isotope analyses in carbonates. 17 zones of interest were microdrilled in the carbonate veins (3.8 mm diameter and 5 mm length) then crushed in agate mortar. This “micro-bulk” rock sampling approach was used in order to sample the different types of carbonates. Oxygen and carbon isotope compositions were measured using a Thermo-Fisher Delta V continuous-flow IRMS GasBench with an on-line chemical separation of calcite- and dolomite-derived  $\text{CO}_2$  at IPGP (France). Data were corrected using standard linearity mass equation and standard real value correction. Six internal standards of pure calcite (RII, A, M) and pure dolomite (Cri, MI, T) were used to calibrate isotopic composition. Internal standards were calibrated against IAEA standards: NBS19 and IAEA-CO-1. The mean accuracy of this method is 0.058‰ for  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  and 0.075‰ for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ . Micro-bulk isotopic compositions are reported in Table 3 and Supplementary Table D. using conventional  $\delta$  notation versus SMOW for oxygen isotope and versus V-PDB for carbon isotope.

*In situ* oxygen and carbon isotopes compositions of carbonates in epoxy-mounted thin section pieces from seven harzburgites (15OS21, -25, -26, -44, -46, -55 and 17OJ06) were determined using SHRIMP SI at the Australian National University (Ireland et al., 2008). Carbon and oxygen isotope analyses ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) were conducted on the same or very similar spot locations over two separate sessions. Measurements were conducted with a 3.5 nA  $\text{Cs}^+$  primary beam and a spot size of 25–30  $\mu\text{m}$ . An electron gun was used to provide a defocused electron beam to minimize charging of the insulating target surface. Multi-collector isotope ratio measurements were conducted using two Faraday cups on moving heads. Data were reduced using POXI-MC software (software developed specifically for reduction of SHRIMP data by Peter Lanc, ANU). Reduction included background subtraction, correction for Electron-Induced Secondary Ion Emission (EISIE; correction only relevant for oxygen isotope measurements; see Ickert et al., 2008) standardization and correction for IMF drift within the session. IAEA calcite standards NBS18 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 7.10\text{‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -5.01\text{‰}$ ; Verkouteren and Klinedinst, 2004) and NBS19 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 28.65\text{‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = 1.95\text{‰}$ ; Verkouteren and Klinedinst, 2004) and one dolomite standard DOL calibrate against IAEA standards ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 21.36\text{‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -0.25\text{‰}$ ; personal communication

**Table 2**

Trace element compositions (ppm) of harzburgite-hosted carbonates in Wadi Dima area, Wadi Tayin Massif.

Date	27/10/16	29/03/17	29/03/17	29/03/17	29/03/17	29/03/17	08/12/16	29/03/17	08/12/16	29/03/17	29/03/17	29/03/17	16/03/17	16/03/17
Sample	150S21	150S21	150S25	150S44	150S46	150S21	150S44	150S44	150S44	150S44	150S46	150S25	150S26	150S26
Type	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3
Microtexture	Core	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Large crys.	Large crys.	Large crys.	Microcrystals	Microcrystals	Microcrys.	Large crys.	Microcrys.	Microcrys.
CaO (wt%)	50	52	35	45	40	50	44	50	38	40	38	50	34	34
SiO <sub>2</sub> (wt%)	6.15	1.96	1.43	0.53	1.20	0.15	0.04	0.11	0.35	0.39	0.88	0.88	0.71	1.97
Sc	1.53	0.70	1.07	b.d.	0.40	0.08	0.02	b.d.	0.22	0.11	0.24	0.58	0.28	0.29
Ti	29.92	3.13	7.57	17.78	18.84	0.29	1.39	13.73	30.04	13.49	9.26	3.01	3.27	11.45
V	20.66	2.48	0.83	0.34	1.75	0.02	0.18	0.15	0.85	0.48	0.89	0.54	0.91	1.43
Cr	90.6	6.7	9.7	6.5	10.2	8.3	5.8	10.2	15.6	11.3	8.6	12.3	6.6	10.1
Mn	487	359	258	803	255	30	232	18	72	36	261	68	95	262
Co	17.9	11.8	3.9	4.7	13.2	1.5	0.2	0.6	1.3	1.5	11.3	1.5	3.0	2.3
Ni	623.8	105.7	79.5	41.7	59.9	3.8	0.5	2.6	10.1	9.7	69.9	54.2	49.1	110.4
Cu	13.96	1.69	2.00	0.60	1.40	0.44	0.14	1.22	1.44	3.14	1.71	2.00	1.14	1.77
Zn	17.81	2.14	4.83	1.09	2.16	1.47	0.14	0.48	1.25	0.93	3.72	11.92	1.63	4.00
Rb	b.d.	0.035	0.075	b.d.	0.226	b.d.	0.012	0.076	0.376	0.233	0.100	0.040	0.057	0.195
Sr	310	681	380	930	1941	1213	456	507	575	654	1770	1340	200	401
Y	0.032	0.122	0.196	0.479	0.471	0.136	0.445	0.434	0.995	2.007	0.711	1.160	0.080	0.241
Zr	0.012	0.038	0.483	0.781	0.383	0.022	0.017	0.109	0.914	0.260	0.161	0.071	0.144	0.148
Nb	0.002	0.002	0.017	0.005	0.025	0.004	0.001	0.045	0.079	0.030	0.016	b.d.	0.004	0.018
Sb	0.295	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.003	b.d.	0.013	0.009	0.022	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ba	10.1	12.8	10.4	25.5	32.4	19.5	17.5	39.3	39.2	42.3	45.7	22.1	3.0	15.2
La	0.041	0.107	0.088	0.242	0.329	0.148	0.040	0.050	0.355	0.134	0.539	1.038	0.134	0.278
Ce	0.022	0.072	0.113	0.277	0.556	0.030	0.065	0.099	0.662	0.395	0.927	0.623	0.222	0.373
Pr	b.d.	0.022	0.017	0.058	0.074	0.026	0.013	0.008	0.088	0.040	0.124	0.225	0.028	0.062
Nd	0.016	0.087	0.044	0.224	0.259	0.101	0.080	0.028	0.381	0.185	0.477	0.951	0.122	0.246
Sm	b.d.	0.011	b.d.	0.039	0.055	0.019	0.022	b.d.	0.092	0.058	0.098	0.194	0.021	0.041
Eu	b.d.	0.003	0.002	0.014	0.007	0.005	0.007	0.001	0.024	0.014	0.017	0.048	0.005	0.008
Gd	0.022	0.018	b.d.	0.076	0.052	0.022	0.060	0.012	0.159	0.074	0.114	0.258	0.022	0.037
Tb	b.d.	0.003	0.003	0.012	0.009	0.003	0.006	0.003	0.017	0.016	0.015	0.027	0.003	0.005
Dy	b.d.	0.015	0.026	0.068	0.040	0.022	0.045	0.013	0.132	0.139	0.100	0.208	0.014	0.033
Ho	b.d.	0.003	0.004	0.008	0.010	0.003	0.008	0.006	0.027	0.036	0.019	0.041	0.003	0.007
Er	b.d.	0.010	0.017	0.044	0.033	0.008	0.030	0.022	0.075	0.126	0.057	0.091	0.007	0.021
Tm	b.d.	0.001	0.002	0.003	0.004	0.001	0.004	0.004	0.008	0.021	0.007	0.015	0.001	0.003
Yb	b.d.	0.010	0.020	b.d.	0.032	0.009	0.029	0.019	0.061	0.106	0.062	0.076	0.007	0.017
Lu	0.004	0.002	0.004	0.004	0.006	0.001	0.004	0.002	0.012	0.017	0.009	0.013	0.001	0.004
Hf	b.d.	b.d.	0.009	b.d.	0.013	b.d.	b.d.	b.d.	0.026	b.d.	b.d.	b.d.	0.004	b.d.
Ta	b.d.	b.d.	0.011	b.d.	0.003	0.001	b.d.	0.003	0.006	0.002	0.001	b.d.	0.001	0.002
Pb	5.150	0.019	0.066	0.053	0.320	0.021	0.022	0.120	0.122	0.222	0.555	0.595	0.027	0.164
Th	0.006	0.005	0.030	0.010	0.031	0.002	0.004	0.010	0.103	0.040	0.027	0.005	0.039	0.028
U	0.058	0.018	0.014	0.020	0.032	0.000	0.030	0.005	0.035	0.010	0.017	0.011	0.011	0.014



**Table 3**  
"Micro-bulk-rock" oxygen and carbon isotopic compositions (V-PDB and SMOW) and calculated temperatures  $T_{ca}$  and  $T_{dol}$  (using equation from Friedman and O'Neil, 1977 and Matthews and Katz, 1977) of harzburgite-hosted carbonates in Wad Dima area, Wadi Tayin Massif.

	Sample	150S21	150S43	150S48	150S55	150S43	150S44	150S48	150S55	150S21	150S24	150S48
CALCITE	Type	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3
	$\delta^{13}C_{V-PDB}$	-7.26	-6.85	-7.39	-7.52	-7.20	-7.29	-7.94	-6.24	-7.61	-6.69	-7.05
	std. dev.	0.061	0.035	0.040	0.069	0.088	0.061	0.062	0.103	0.105	0.043	0.017
	$\delta^{18}O_{V-PDB}$	-2.52	-3.61	-2.08	-3.22	-1.39	-1.16	0.79	-1.12	-1.91	-0.91	1.01
	$\delta^{18}O_{SMOW}$	29.13	27.13	28.71	27.54	29.42	29.67	31.68	29.71	28.89	29.92	31.90
	std. dev.	0.032	0.037	0.027	0.059	0.035	0.036	0.044	0.028	0.112	0.072	0.035
DOLOMITE	$T_{ca}$	18	27	19	25	16	15	7	15	18	14	6
	$\delta^{13}C_{V-PDB}$	-7.72	-7.11	-7.45	-8.42	-7.36	-7.47	-8.77	-7.76	-7.86	-7.11	-7.72
	std. dev.	0.031	0.105	0.056	0.055	0.064	0.039	0.025	0.082	0.031	0.049	0.043
	$\delta^{18}O_{V-PDB}$	-8.97	-11.66	-12.79	-12.34	-3.96	-0.22	1.73	-0.51	-0.73	1.76	1.39
	$\delta^{18}O_{SMOW}$	21.61	18.84	17.68	18.14	26.78	30.63	32.65	30.33	30.11	32.67	32.29
	std. dev.	0.049	0.170	0.058	0.086	0.050	0.076	0.038	0.067	0.029	0.050	0.036
$T_{dol}$	72	92	101	97	41	23	15	25	26	15	17	

from I. Williams) were measured during these sessions. NBS19 and NBS18 were used as the principal reference material for oxygen and carbon measurements respectively. NBS19 exhibited a repeatability of  $\pm 0.087\%$  (2SE) and  $\pm 0.90\%$  (2SD) for  $\delta^{18}O_{SMOW}$  and NBS18 of  $\pm 0.45\%$  (2SE) and  $\pm 1.79\%$  (2SD) for  $\delta^{13}C_{V-PDB}$ . Correction for bias in measured  $\delta^{18}O$  due to a matrix effect correction between calcite and dolomite was applied using a calibration previously developed at ANU (with a matrix bias relative to calcite of:  $-0.283 \cdot \text{wt.}\% \text{ MgO} + 0.2485\%$ ; personal communication from I. Williams and C. Kooymans). *In situ* isotopic compositions are reported in Table 4 and Supplementary Table E.

## 4. Results

### 4.1. Field relationships and structural overview of the Wadi Dima area

The Wadi Dima sites expose, over large flat surfaces, a suite of partially to highly serpentinized harzburgites, the most altered samples being cross-cut by abundant carbonate veins (Fig. 2). The crystallographic preferred orientations (CPO) of olivine were measured in the least altered harzburgites and show a strong axial (010) [100] fabric (Fig. 3b and d), which is typically related to asthenospheric mantle flow (Boudier et al., 2009; Boudier and Coleman, 1981; Nicolas, 1989). Mantle foliation (010)ol is oriented  $-N15E/80^\circ$  in Site A and  $-N185E/80^\circ$  (strike and dip RHR notation) in Site B and mantle lineation [100]ol is dominantly sub-horizontal in this area, trending N-S to NNE-SSW. The measured CPO are overall consistent with the regional mantle foliation determined by Nicolas et al. (2000); (Fig. 1b).

Carbonates outcrop as 0.5 mm to 8 cm wide veins forming, at the meter scale, high density, often orthogonal, networks (Fig. 2a-d). In the field, we distinguished three types of carbonates on the basis of their field relationships and morphologies (Fig. 2e-g).

Type 1 carbonates are thin (50 to 200  $\mu\text{m}$ ) carbonate veinlets observed pervasively throughout the highly serpentinized harzburgites. They have random orientations (Fig. 2e).

Type 2 carbonates are pluri-mm thick veins (0.2 to 1 cm) delimited by cm-thick serpentine selvages (Fig. 2f). The later are in turn crosscut by carbonate veinlets, taking root in Type 2 veins and connecting with Type 1 carbonate network (Fig. 2b-d).

Type 3 carbonates are pluri-mm to cm thick veins (0.4 to 2.5 cm). They have no serpentine selvages and they appear to reactivate Type 2 carbonate veins (Fig. 2g).

Looking to their spatial distributions, both Type 2 and 3 carbonate veins are characterized by three main (or dominant) orientation clusters, which are variously prominent in the field (Fig. 3a and c). Two of the preferentially oriented vein groups are sub-vertical and they appear to be related to olivine CPO (Fig. 3b and d): the first vein group is parallel to the (010)ol slip plane (striking NNE-SSW) while the second vein group is sub-orthogonal to [100]ol and [001]ol slip directions. The third group is defined by sub-horizontal veins. It is poorly represented in Type 2 carbonates veins, but it is dominant in Type 3 veins, particularly at Site B. This relative abundance at Site B could be a measurement bias due to the locally vertical topography of Site B, where cross-cut by the wadi.

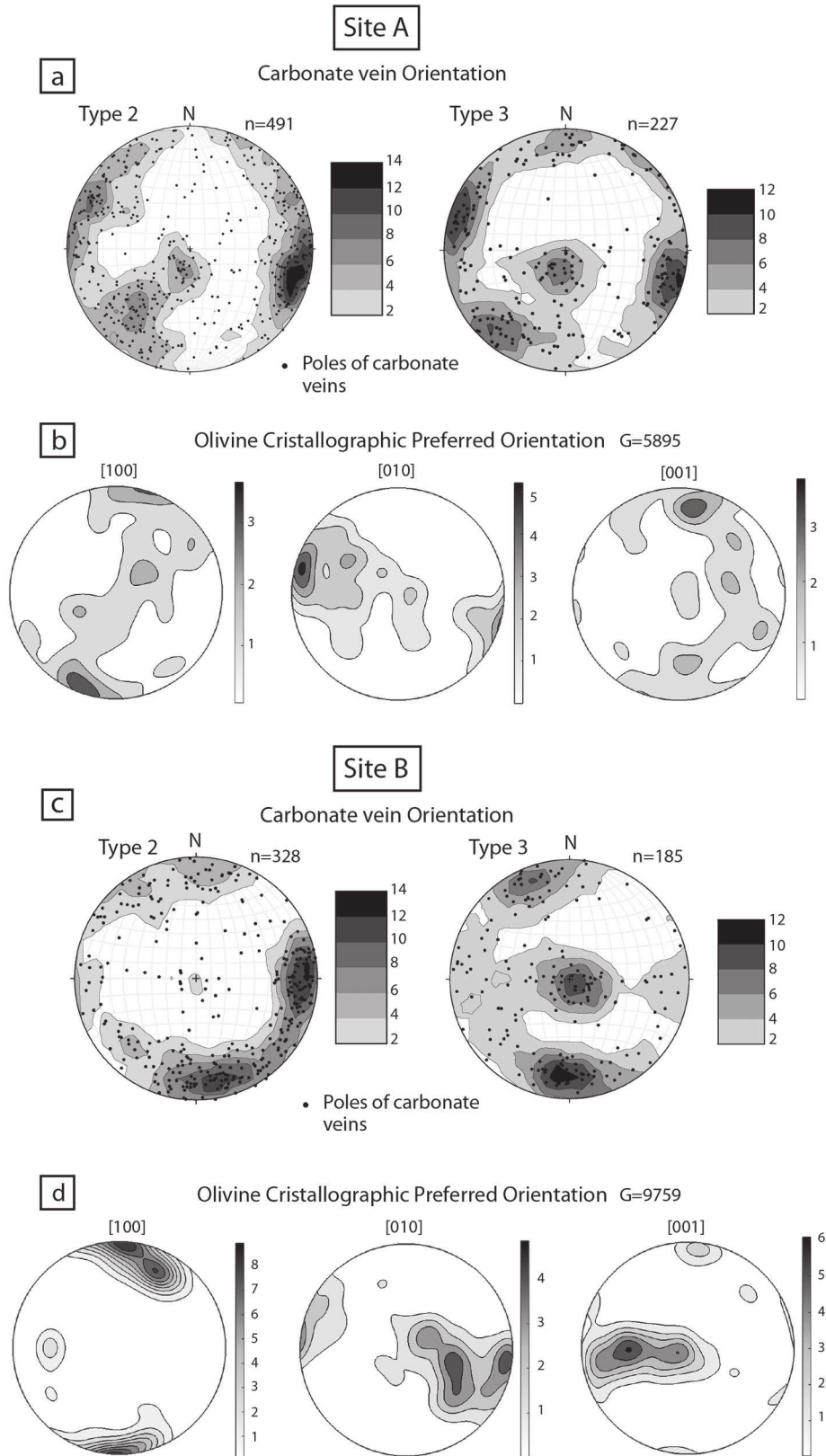
### 4.2. Microstructures and mineralogy of harzburgite-hosted carbonates

The carbonate-bearing harzburgites are highly to completely serpentinized and minor relics of orthopyroxene and spinel were identified only in a few samples. They are composed dominantly of serpentine and bastite formed after olivine and pyroxene respectively, Fe-oxides (magnetite) and carbonates. Serpentine is lizardite with minor chrysotile and displays typical mesh texture.

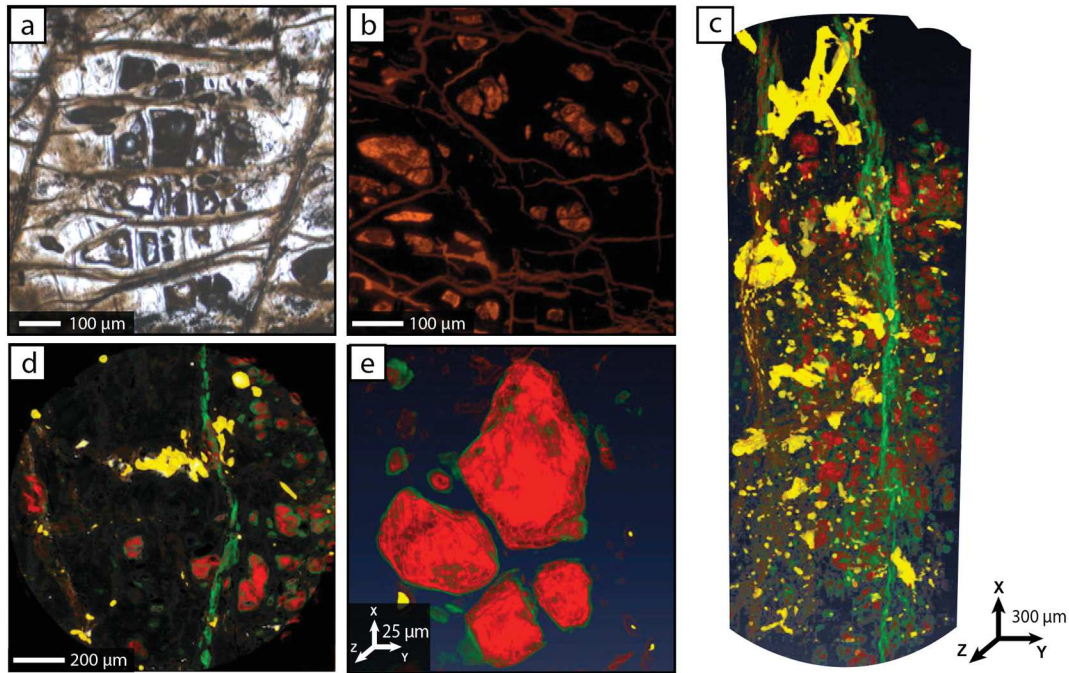
Type 1 carbonate veins are discontinuous and penetrative: they follow the lizardite mesh and cleavages in the altered pyroxenes (Fig. 4a and b). HR-XCT imaging reveals that Type 1 veinlets are associated to 10 to 150  $\mu\text{m}$  carbonate cores (Fig. 4c-e). These carbonate cores are located in the center of the mesh texture rimmed by Fe rich amorphous proto-serpentine phase (APSP) from which crystallize chrysotile and polygonal serpentine (Andreani et al., 2007; Plümpner et al., 2012; Fig. 5).

**Table 4**  
In-situ oxygen and carbon isotopic compositions (V-PDB and SMOW) using SHRIMP-SI and calculated temperatures  $T_{ca/dol}$  (using equation from Friedman and O'Neil, 1977 and Matthews and Katz, 1977) of harzburgite-hosted carbonates in Wad Dima area, Wadi Tayin Massif.

Sample	150S44	150S44	150S21	150S46	150S21	150S21	150S21	150S44	150S25	170J06	170J06
Type	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3
Microstructure	Core	Core	Veinlet	Veinlet	Large crys.	Large crys.	Microcrys.	Microcrys.	Microcrys.	Microcrys.	Microcrys.
MgO (wt%)	0.17	0.61	1.39	1.33	0.17	0.12	19.04	5.92	19.12	18.72	20.55
$\delta^{13}C_{V-PDB}$	-15.2	-4.6	-11.9	-6.2	-4.0	-9.3	-10.4	-6.8	-7.8	-7.3	-8.3
2 $\sigma$ error	0.63	0.63	0.85	0.59	0.70	0.62	0.79	0.62	0.73	0.75	0.62
$\delta^{18}O_{SMOW}$	27.4	26.5	28.2	26.0	28.2	28.4	29.4	27.8	30.2	30.8	32.2
2 $\sigma$ error	0.13	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12	0.11	0.11	0.12	0.14	0.13
$T_{ca/dol}$	25.41	30	22	32	21	21	29	24	25	23	17



**Fig. 3.** Lower hemisphere equal area projections of: (a) harzburgite-hosted carbonate veins plotted as poles to planes, Kamb contours (interval: 2% area; n is the number of measurements). Measurements were taken on 30° dip planar surface (50 m × 10 m). (b) olivine crystallographic orientations (Electron backscatter diffraction – EBSD analyses; G is the number of olivine grains measured) of sample 170J01 at Site A. (c) harzburgite-hosted carbonate veins plotted as poles to planes, Kamb contours (interval: 2% area; n is the number of measurements). Measurements were taken on a nearly horizontal planar surface (100 m × 10 m). (d) Olivine crystallographic orientations (EBSD analyses; G is the number of olivine grains measured) of sample 170J11 at Site B.



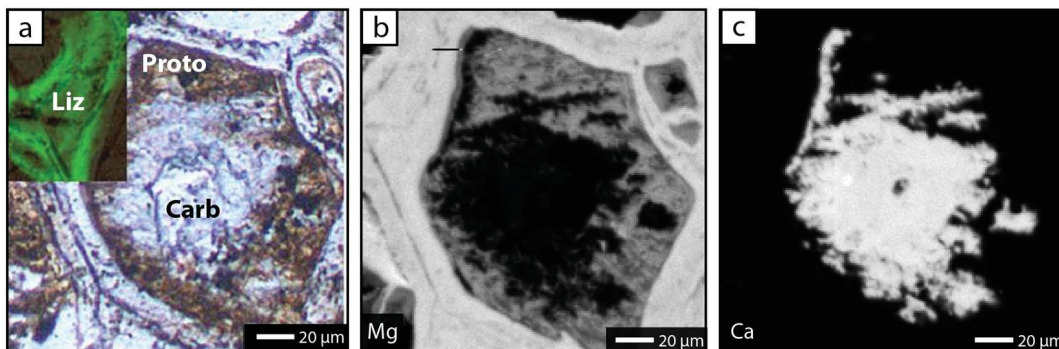
**Fig. 4.** Microtexture of Type 1 carbonates. (a–b) Microphotography (plane-polarized light; PPL) and Cathodoluminescence (CL) images of the serpentinized matrix showing 20 to 150  $\mu\text{m}$  carbonate cores and 10 to 30  $\mu\text{m}$  veinlets (15OS44 sample) (c–e) X-ray microtomography of carbonate veinlets and cores (sample 15OS21), processed by Avizo software; (c) 3D image of the core showing oxides and spinels (yellow), carbonate veinlet (green) and carbonate cores (red); (d) 2D image of a slice (e) 3D image of 50 to 150  $\mu\text{m}$  large carbonate cores

They were formed after olivine. Type 1 carbonates are dominantly calcite with minor dolomite, which is mainly located in carbonate cores (Fig. 6; Table 1).

Type 2 carbonate veins comprise ~50% large calcite crystals and ~50% microcrystals of calcite and dolomite interlayered with 100 to 500  $\mu\text{m}$  serpentine bands. Serpentine grains are observed also as inclusions between carbonate grains (Fig. 7a and b). Microcrystals range in compositions between calcite and dolomite end-members (Fig. 6, Table 1). In samples 15OS21 and 15OS44, Type 2 carbonate veins display highly variable textures, from crack seal to epitaxial and syntaxial textures. Partially to completely recrystallized textures are defined by large elongated calcite crystals (200  $\times$  500  $\mu\text{m}$ ) surrounded by late calcite and dolomite microcrystals (<10  $\mu\text{m}$ ). Large calcite crystals display strong internal misorientations (up to 9°) indicating the formation of subgrains (Fig. 7c). The presence of subgrains in large calcite crystals and irregular grain boundaries suggests that calcite was deformed by dislocation creep resulting in strain recovery by dynamic recrystallization. Surrounding new microcrystals of calcite and dolomite are

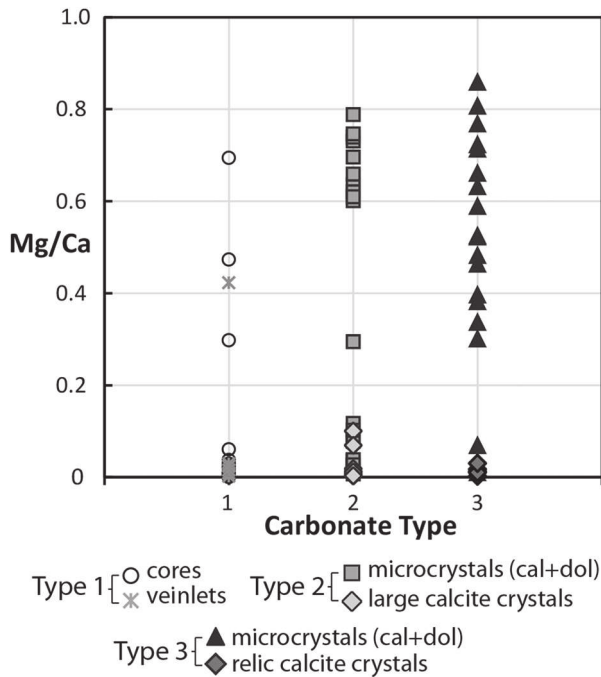
neoblasts. They are developed around and at the expense of parent large calcite grains. These newly formed grains do not show evidence of misorientation and they have a relative strong CPO fabric (Fig. 7d). Crack-seal textures are defined by a succession of well-oriented grain layers (strong fabric) alternating with poorly-oriented grain layers (weak fabric; sample 15OS44; Fig. 7e). We note a rotation of 90–100° of  $c[0001]$  and  $a[2110]$  calcite crystallographic axes between the two intercalated carbonate layers (Fig. 7f). Well-oriented grains are elongated with  $c$ -axis  $[0001]$  perpendicular to the vein boundaries (syntaxial texture). Poorly-oriented calcite grains have  $c$ -axis  $[0001]$  parallel to vein boundaries that is parallel to the expected direction of fluid flow (Fig. 7e and f). We interpret the occurrence of these juxtaposed textures as an evidence of a polygenetic formation, with oriented calcite grains crystallizing first during the opening of the crack and poorly-oriented grains crystallizing later during the re-opening of this crack.

Type 3 carbonates are dominantly composed of calcite and dolomite microcrystals surrounding rare large parent calcite crystals (Fig. 8). Minor serpentine is observed as inclusions of <1 to 100  $\mu\text{m}$  between



**Fig. 5.** (a) Microphotography (plane-polarized light; PPL) and RAMAN cartography in inset (b) Element map of Mg (c) Element map of Ca; showing ~120  $\mu\text{m}$  large Ca-rich carbonate core (noted "Carb") surrounded by Mg-poor proto-serpentine (noted "Proto") and lizardite veins (noted "Liz") in a harzburgite (sample 15OS21). Fine grained Fe-oxides are observed in the center of lizardite veins and surrounded carbonate core.





**Fig. 6.** Cationic Mg/Ca ratios measured in the three carbonate types observed in Wadi Dima. Carbonates have compositions ranging from the calcite to the dolomite end-members.

microcrystals (Fig. 8). Microcrystals have a composition that spreads between calcite and dolomite end-members (Fig. 6; Table 1).

#### 4.3. Trace element geochemistry

The Wadi Dima harzburgite-hosted carbonates have trace element compositions overall similar to that of the hydrothermal carbonates hosted in the oceanic ultramafic sub-seafloor (ODP Site 1274 serpentinized harzburgites and ODP Site 1271 and 1275 gabbro intruded impregnated ultramafic rocks; Bach et al., 2011; Schroeder et al., 2015; Figs. 9 and 10; Table 2). They are slightly enriched in Sr and Ba and significantly depleted in trace elements, in particular Rare Earth Elements (REE) and Y compared to biogenic sedimentary carbonates which are representative of the composition of oceanic carbonate sediments conveyed toward the trench during convergence (global subducting sediment, GLOSS, composition, Plank and Langmuir, 1998; ODP Site 1149; Plank et al., 2007; Fig. 9). The different types

of Wadi Dima harzburgite-hosted carbonates display distinct compositions in REE-Y and, to a lesser extent, in chalcophile elements (Pb, Cu and Zn). The distribution of trace element in carbonates depends on their crystallography (e.g., Migdisov et al., 2016), some elements having a stronger affinity for rhombohedral calcite and dolomite (cations with ionic radii smaller than Ca, such as Mn, Fe, Cu, Zn) or for orthorhombic aragonite (larger ionic radii elements, e.g., U, Pb, Ba and Sr). However, these differences in elemental affinities cannot explain the characteristics of the Wadi Dima carbonates (all rhombohedral calcite and dolomite) and we therefore interpreted their trace element geochemistry as characterizing the (variations in) composition of the fluids after which they precipitated.

Type 1 carbonates have low REE-Y concentrations ( $Yb < 0.2 \times C1$ -chondrite) and they are slightly enriched in U and Y and depleted in Ce relative to neighboring elements ( $(Y/Ho)_{CN} = 1.3$ – $2.3$ ;  $(U/Th)_{CN} = 1$ – $13$ );  $(Ce/Ce^*)_{CN} = 0.2$ – $1.3$ ; Figs. 9 and 10; Table 2). These fractionations in Ce, Y and U are typically observed in serpentinites and carbonates exposed to extensive interaction with, and precipitating after, seawater-derived fluids (Bach et al., 2011; Schroeder et al., 2015), these anomalies are however less prominent in the Wadi Dima

carbonates compared to oceanic hydrothermal carbonates. This suggests that the fluid after which the Wadi Dima carbonates precipitate was modified after fluid-rock interactions. Except for the only carbonate core that we could analyze (from Sample 15OS21), Wadi Dima carbonates have low Cu (0.6–4.6 ppm), Zn (0.9–6.5 ppm) and Pb (0.02–0.3 ppm) abundances. The high Cu, Zn and Pb content of the carbonate core may (1) relate to contamination by the hosting serpentines during analysis, and/or (2) show pore-scale variations in the composition of the fluids after which carbonate precipitates (“micro-environment” effect; Steefel et al., 2005), with a stronger contribution of serpentinization-derived fluids in core carbonates.

Type 2 carbonates display distinct compositions in large crystals and microcrystals. Large calcite crystals have REE-Y and U abundances and patterns similar to that of Type 1 carbonates ( $Yb < 0.2 \times C1$ -chondrite;  $(Y/Ho)_{CN} = 1.4$ – $2.8$ ;  $(U/Th)_{CN} = 0.6$ – $31$ ; Figs. 9 and 10; Table 2). They are distinguished by their lower Zn and Pb abundances ( $Zn < 1.5$  ppm). Type 2 recrystallized calcite and dolomite microcrystals have the highest measured REE-Y abundances (e.g.,  $Yb = 0.4$ – $1 \times C1$ -chondrite; Fig. 10). They display no to little Ce and U fractionation ( $(U/Th)_{CN} = 0.7$ – $2.3$ ). Type 2 microcrystals have also enriched Pb compositions ( $Pb = 0.12$ – $0.58$  ppm) tending towards that of sedimentary carbonates (Fig. 9). This suggests that the change of texture recorded by Type 2 carbonates occur together with a change in the composition of the fluids after which they precipitated.

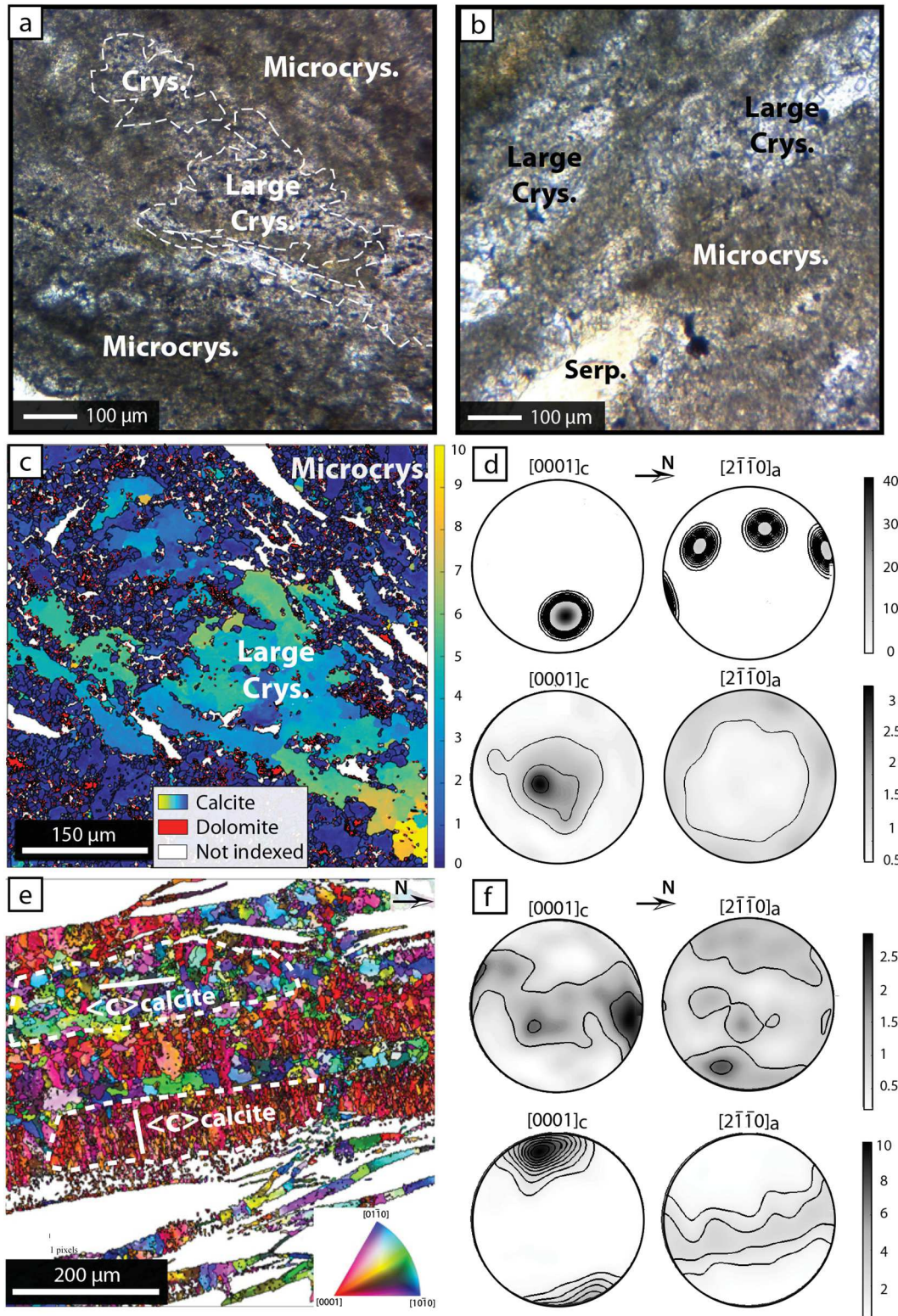
Type 3 carbonates are distinguished from Type 1 and 2 carbonates by their Light REE enriched patterns (e.g.,  $La/Yb = 12.1$ – $22.8$ ; Figs. 9 and 10; Table 2) suggesting an increasing control of sorption processes on the REE distribution in fluids as expected at decreasing temperatures (e.g., Bau, 1991). Type 3 carbonates have compositions overlapping that of Type 1 carbonates and Type 2 large calcite for Pb, Sr and Ba but, similar to Type 2 microcrystals, they show no selective enrichments in U. The large calcite relics overlap in composition with Type 2 microcrystals ( $Yb = 0.30$ – $0.51 \times C1$ -chondrite) and have slightly negative Ce anomalies ( $(Ce/Ce^*)_{CN} = 0.3$ – $0.5$ ) suggesting slightly oxidized fluids. Calcite and dolomite microcrystals have lower Heavy REE abundances ( $Yb = 0.04$ – $0.11 \times C1$ -chondrite) and slight positive Ce ( $(Ce/Ce^*)_{CN} = 0.6$ – $0.9$ ) anomalies. Such positive Ce anomalies characterize high pH alkaline waters (e.g., Lake Van, Turkey, pH 9.6) and is related to the development of Ce(IV)-carbonate complexes (e.g., Möller and Bau, 1993). This suggests that, similar to Type 2 veins, Type 3 carbonates record a change in the composition and redox of the fluids after which they precipitate during their formation.

We also observed slight to prominent Gd-anomalies in all Wadi Dima carbonates. Gd can become weakly enriched relative to neighboring REE in fluids in presence of carboxylic ligands (Lee and Byrne, 1992), and the development of these Gd anomalies could indicate (a) the occurrence of carbon reduction associated to fluid-rock interaction or (b) an organic carbon rich source for the fluids.

#### 4.4. Oxygen and carbon isotope compositions

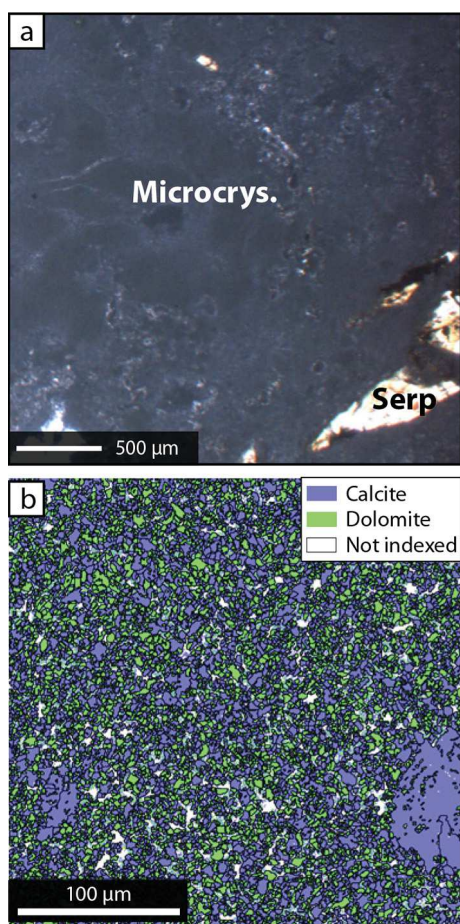
Oxygen and carbon isotopes in carbonates are usually used as tracers of mineral precipitation temperatures and fluid sources, respectively, and are commonly analyzed using bulk rock methods (Hoefs, 2008). The oxygen and carbon isotopic compositions of Wadi Dima carbonates were analyzed using two complementary approaches, which allowed characterizing the spatial variability of isotopic compositions in harzburgite-hosted carbonates, from the mm-scale for the micro-bulk-rock approach (Table 3; Fig. 11a and b) down to the  $\mu$ m-scale for in situ isotopic analyses (Table 4; Fig. 11c).

Minimum temperatures of carbonate precipitation were calculated using the thermometers from O’Neil and coworkers (Friedman and O’Neil, 1977) for calcite (noted  $T_{Ca}$ ) and from Matthews and Katz (1977) for dolomite (noted  $T_{Dol}$ ). Temperature estimates were calculated by assuming that carbonates precipitate in equilibrium with Oman Ophiolite aquifers ( $\delta^{18}O = -0.9\% \pm 0.2$ ; Matter et al., 2006; noted



**Fig. 7.** (a–b) Microphotographs (plane-polarized light; PPL) of 100–500  $\mu\text{m}$  large crystals (noted “Large Crys.”) surrounded by a dark area composed of microcrystals (noted “Microcrys.”) forming Type 2 carbonate veins (sample 150S21). Large 200–400  $\mu\text{m}$  serpentine band inclusions (noted “Serp.”) are observed; (c) EBSD indexation phase and pattern quality band contrast map representing 200–500  $\mu\text{m}$  large calcite crystal (noted “Large Crys.”) surrounded by  $<10\ \mu\text{m}$  microcrystals of calcite and dolomite (noted “Microcrys.”). White spaces correspond to non-indexed phases (mainly serpentine). EBSD map indicates the presence of dolomite in red ( $<5\%$ ) and the angular misorientation of calcite compared to the mean orientation of the grain. Large parent calcite appears color-shaded, indicating a strong internal misorientation (up to  $9^\circ$ ) linked to plastic deformation and dynamic recrystallization process. Neoblast calcite microcrystals do not show evidence of internal misorientation; (d) Related EBSD pole figures projections of a-axes and c-axes of the parent large calcite grain and the neoblast calcite microcrystals (number of calcite grains measured = 3923); (e) Inverse Pole Figure (IPF) EBSD map focused on calcite Type 2 carbonate vein (sample 150S44); (f) Related EBSD pole figures projections. The succession of red grains layers with a growth perpendicular to vein boundaries (c-axis  $[0001]$ ) shows a strong fabric; number of points measured = 22622) with blue-green grains layers showing a weaker fabric (number of points measured = 29692); indicate crack-seal mechanism of formation. Black spaces correspond to non-indexed phases (mainly serpentine). Serpentine phases are included in the red grains layers, close to the vein boundaries.





**Fig. 8.** (a) Microphotography (plane-polarized light; PPL) showing  $< 8\ \mu\text{m}$  microcrystals (noted "Microcrys.") forming Type 3 carbonate veins (sample 15OS26). Note the presence of 300–400  $\mu\text{m}$  wide serpentine band inclusions (noted "Serp"). (b) EBSD phase map representing  $< 8\ \mu\text{m}$  microcrystals of calcite and dolomite and one  $\sim 80\ \mu\text{m}$  calcite crystal with corroded rims. White spaces correspond to non-indexed phases (principally serpentine).

$T_{0.9}$ ), except for Type 1 carbonates for which it was assumed that they could also have been in equilibrium with Cretaceous tropical seawater ( $\delta^{18}\text{O} \sim 0\text{‰}$ , Pucéat et al., 2003; noted  $T_{0.0}$ ),

As illustrated on Fig. 11, the oxygen and carbon isotopic compositions of the Wadi Dima carbonates overlap that of carbonate veins and travertines measured in the Oman Ophiolite by Clark and Fontes (1990) Clark et al. (1992) and Kelemen et al. (2011). However, as detailed below, the relationships between oxygen and carbon isotopic compositions in the Wadi Dima carbonates differ from that shown by previous bulk geochemical studies.

#### 4.4.1. Micro-bulk compositions

The micro-bulk carbon isotope compositions of the measured Wadi Dima carbonates range from  $-6.2$  to  $-7.9\ \text{‰}$   $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  for calcite and  $-8.8$  to  $-7.1\ \text{‰}$   $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  for dolomite (Table 3; Fig. 11a and b). The lighter  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  measured in Wadi Dima carbonates indicates a different carbon source and/or a different precipitation process compared to the carbonate veins and travertines previously measured in the Oman Ophiolite. We do not observed differences in carbon isotopic compositions between the three types of Wadi Dima carbonates, which show significant difference in oxygen isotopic compositions.

Type 1 penetrative carbonates have oxygen isotopic composition  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  ranging from 27 to 30‰ for calcite ( $n = 7$ ), and from 18 to 31‰ for dolomite ( $n = 7$ ). Precipitation temperatures calculated are  $T_{\text{Ca}0.0} = 20\text{--}33^\circ\text{C}$  for calcite and  $T_{\text{Dol}0.0} = 32\text{--}109^\circ\text{C}$  for dolomite. The

highest calculated temperatures were obtained from analyses of carbonates that were pervasively distributed in the serpentinized harzburgites and correspond to the optically-identified carbonate cores. The precipitation temperatures of dolomite and calcite in Type 1 veinlets ranges from high to low temperatures similar to oceanic hydrothermal carbonates (e.g., Bach et al., 2011; Schroeder et al., 2015; Fig. 11, Table 4). Type 2 carbonate veins have  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  ranging from 29 to 32‰, for calcite ( $n = 6$ ) and from 27 to 33‰ for dolomite ( $n = 6$ ), and their calculated precipitation temperatures range from  $T_{\text{Ca}0.9} = 14^\circ\text{C}$  to  $T_{\text{Dol}0.9} = 24^\circ\text{C}$ . Type 3 late carbonate veins have  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  ranging from 29 to 32‰, for calcite ( $n = 3$ ) and 30 to 33‰ for dolomite ( $n = 3$ ) and the mean of their calculated precipitation temperatures range from  $T_{\text{Ca}0.9} = 13^\circ\text{C}$  to  $T_{\text{Dol}0.9} = 19^\circ\text{C}$ .

#### 4.4.2. In situ analyses

In situ oxygen and carbon isotope compositions of Wadi Dima carbonates (Table 4) overlap those measured using the micro-bulk approach but display a broader variability (Fig. 11c). They vary according to the different types of carbonates but also to their microscale textures.

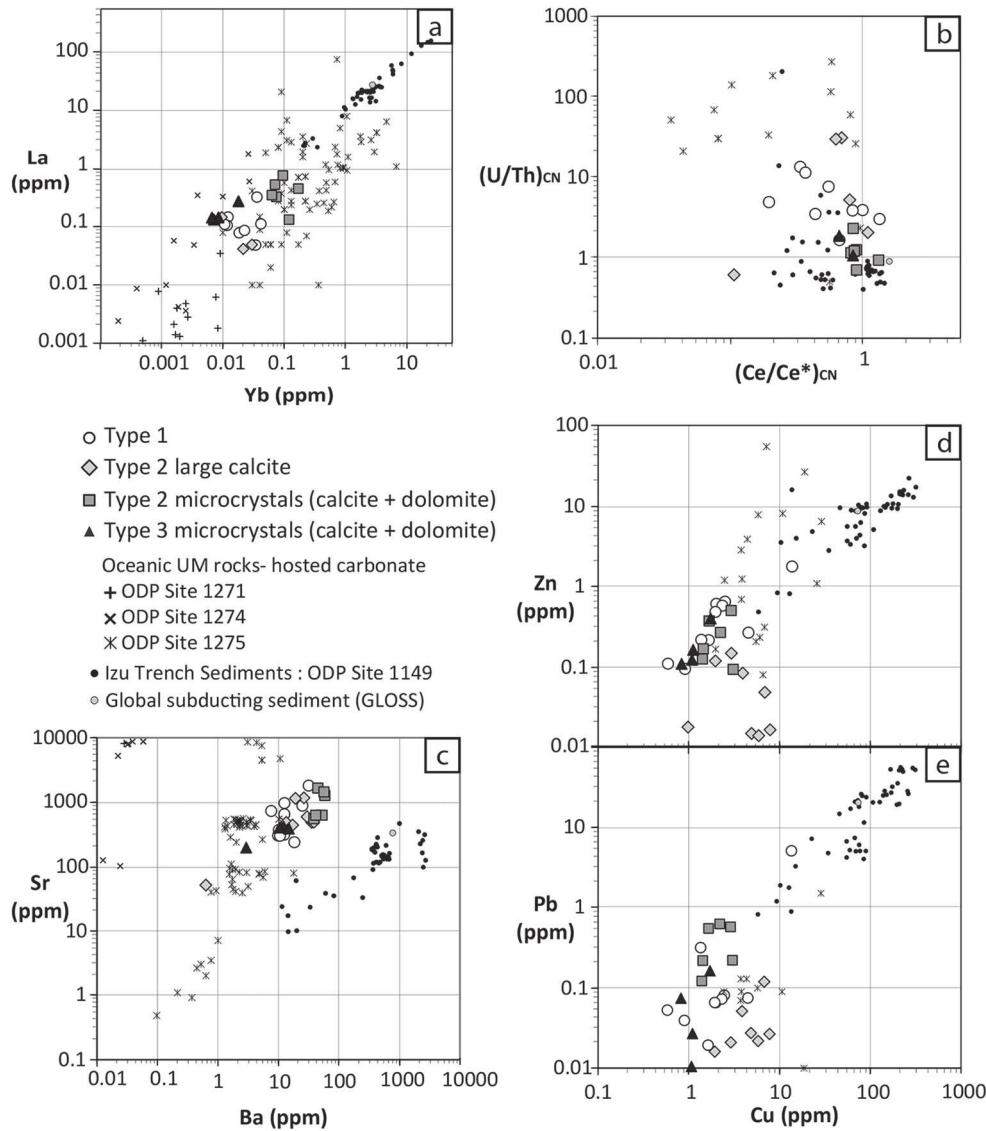
Type 1 carbonates have  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  ranging from  $-15$  to  $-4\ \text{‰}$  for carbonate cores, and from  $-12$  to  $-6\ \text{‰}$  for veinlets. As illustrated on Fig. 11c, these values overlap the whole range of compositions measured in the carbonate veins and travertines from Oman Ophiolite.

Type 2 carbonates show a slightly more restricted range of compositions, with  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  varying from  $-4$  to  $-9\ \text{‰}$  for large calcite crystals, and from  $-7$  to  $-13\ \text{‰}$  for recrystallized microcrystals of calcite and dolomite. Finally, in contrast to Type 1 and 2 carbonates, Type 3 microcrystals  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  have values similar to those measured using the micro-bulk approach ( $-6$  to  $-8\ \text{‰}$ ; Fig. 11c).

$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  values of Type 1 carbonates range from 31 to 26‰ in calcite cores and from 29 to 26‰ in veinlets. The low  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  dolomite end-member identified in micro-bulk measurement is missing: dolomite, which represents less than 2 vol% of Type 1 carbonates, was not identified optically on analyzed thin sections and only calcite cores and veinlets were analyzed. Precipitation temperatures calculated are  $T_{\text{Ca}0.0} = 22\text{--}39^\circ\text{C}$  for calcite. These compositions and temperatures are consistent with the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  micro-bulk rock measurements of the Wadi Dima Type 1 calcites. Type 2 large calcite crystals have  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  ranging from 30 to 26‰ ( $n = 11$ ) and calculated precipitation temperatures  $T_{\text{Ca}0.9}$  of  $14\text{--}32^\circ\text{C}$ . Type 2 microcrystals  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  values are slightly higher than that of large calcite crystals (28–31‰,  $n = 8$ ). Type 2 microcrystals comprise dolomite ( $\text{MgO} = 9\text{--}19\ \text{wt}\%$ ) and minor Mg-calcite ( $\text{MgO} = 6\text{--}8\ \text{wt}\%$ ), however calcite and dolomite microcrystals were too small ( $< 20\ \mu\text{m}$ ) to be distinguished during analyses due to the spot size of  $25\ \mu\text{m}$ . Precipitation temperatures were thus calculated using the dolomite thermometer (Matthews and Katz, 1977) giving temperatures  $T_{\text{Dol}0.9}$  of  $15\text{--}37^\circ\text{C}$  for Type 2 microcrystals. Finally, analyzed Type 3 carbonates are mainly dolomite ( $\text{MgO} = 18\text{--}21\ \text{wt}\%$ ). They have  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  from 29 to 32‰ ( $n = 11$ ) and their calculated precipitation temperatures  $T_{\text{Dol}0.9}$  range from  $17^\circ\text{C}$  to  $32^\circ\text{C}$ . The in situ  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  values obtained in Type 2 and 3 carbonates are similar to those obtained by micro-bulk rock measurements in the same carbonate types.

## 5. Discussion

Carbonate precipitation in ultramafic basements is modulated by the chemical composition of the infiltrating  $\text{CO}_2$ -bearing fluids (e.g. cation and ligand concentrations, pH, alkalinity), pressure-temperature conditions, and also on the composition, mineralogy and texture of the host rocks. It is therefore strongly dependent on the geological environment. Our petro-structural study of the Wadi Dima harzburgite-hosted carbonates distinguished three carbonate types on the basis of their field relationships, microstructures and mineralogy. Type 1 carbonates are observed as a fine diffuse network, locally replacing olivine cores, penetrative into the serpentinized harzburgites. They were formed when



**Fig. 9.** (a) La (ppm) versus Yb (ppm); (b) U/Th versus Ce/Ce\*. Correlation of high U/Th ratios and negative Ce anomalies distinguish Type 1 carbonate cores and veinlets and Type 2 large calcite crystals from Type 2 and Type 3 calcite and dolomite microcrystals; (c) Sr (ppm) versus Ba (ppm) (d) Zn (ppm) versus Cu (ppm). (e) Pb (ppm) versus Cu (ppm). The composition of sub-seafloor ultramafic-hosted hydrothermal carbonates (ODP Site 1274 serpentinized harzburgites and ODP Site 1271 and 1275 gabbro intruded impregnated ultramafic rocks; [Bach et al., 2011](#); [Schroeder et al., 2015](#)) and of oceanic carbonate sediments conveyed toward the trench during convergence (global subducting sediment, GLOSS, composition, [Plank and Langmuir, 1998](#); ODP Site 1149; [Plank et al., 2007](#)) is shown for comparison.

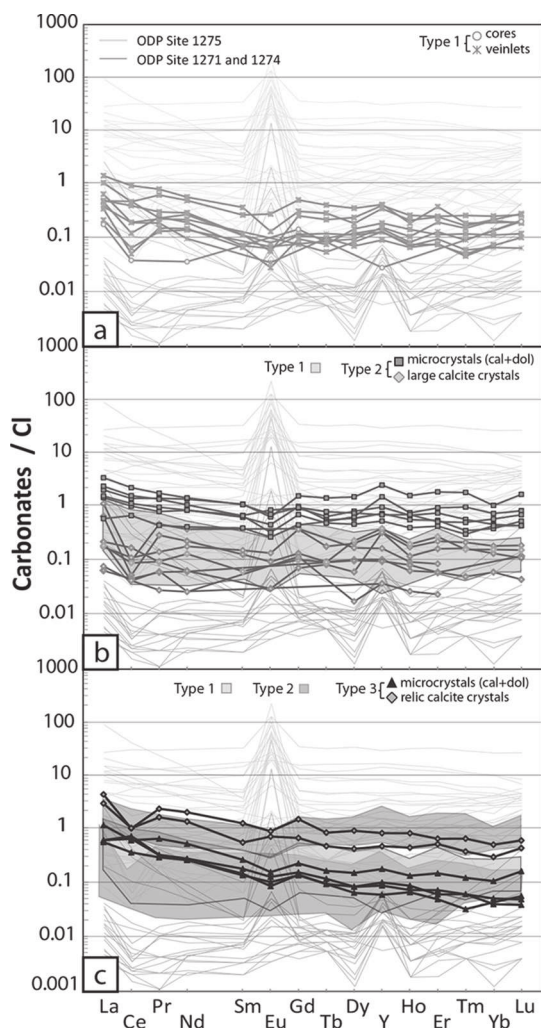
fluids pervasively penetrated the mantle basement, probably at low water-rock ratios. The composition of Type 1 carbonates was likely affected by subsequent fluid-rock interactions. In contrast to this rock-dominated system, Type 2 and 3 carbonates precipitated in fractures, some of which formed concurrently to carbonate precipitation (e.g., crack-seal textures of some Type 2 carbonates, [Fig. 7](#)). The localized flow pathways limited interactions with the mantle basement and the composition of carbonates in these fluid-dominated conditions relate to the composition of the fluid source(s) and/or interactions with carbonates already present in the fractures (evidence of recrystallization in Type 2 and 3 carbonates, [Figs. 7 and 8](#)). The physical, hydrologic and chemical processes driving the generation of these three types of carbonates are discussed in the geodynamic framework of the Oman Ophiolite formation.

### 5.1. Early diffuse and penetrative carbonate precipitation

Type 1 carbonate cores and veinlets display a broad range of oxygen isotopic compositions in contrast to Type 2 and 3 carbonates, with the

lowest values measured in dolomite cores ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  down to 17.7‰; [Fig. 11](#)). The calculated precipitation temperatures indicate that the onset of carbonate formation occurred at hydrothermal temperatures ( $>100^\circ\text{C}$ ) locally at the expense of the serpentinized harzburgites (formation of dolomite after olivine, [Figs. 4 and 5](#)). Precipitation of dolomite then calcite continued down to temperatures overlapping those calculated for Type 2 and 3 carbonates (23–32°C). The precipitation temperatures of Type 1 carbonates overlap those of carbonates cross-cutting serpentinites in oceanic-lithosphere derived ophiolites ( $T^\circ = <50\text{--}150^\circ\text{C}$ , Northern Apennine, [Schwarzenbach et al., 2013](#);  $T^\circ = 38\text{--}77^\circ\text{C}$ , New Caledonia, [Quesnel et al., 2016](#); [Fig. 11](#)). Similar ranges of temperatures are also observed in hydrothermal carbonates from the oceanic ultramafic lithosphere ( $T^\circ = 90\text{--}170^\circ\text{C}$ ; ODP Sites 1271 and 1274; [Bach et al., 2011](#); and  $T^\circ = 75\text{--}175^\circ\text{C}$ ; ODP Site 1275; [Schroeder et al., 2015](#); [Fig. 11](#)); which have depleted trace element abundances similar to Type 1 carbonate cores and veinlets.

During fluid-rock interaction, the trace element composition of fluids will depend on the solubility of trace elements in the fluids and on the rock they are in contact with (e.g., via dissolution of primary



**Fig. 10.** Chondrite normalized Rare Earth and Yttrium (REE-Y) compositions of harzburgite-hosted carbonates (Wadi Dima area, Wadi Tayin massif). (a) Type 1 carbonate veinlets and cores; (b) Type 2 large calcite crystals and microcrystals; (c) Type 3 large calcite crystal and microcrystals. The composition of hydrothermal carbonates hosted in the oceanic ultramafic sub-seafloor (ODP Site 1274 serpentinized harzburgites and ODP Site 1271 and 1275 gabbro intruded impregnated ultramafic rocks; Bach et al., 2011; Schroeder et al., 2015) is shown for comparison.

minerals and/or (co-)precipitation of secondary minerals). The solubility of trace elements in fluids is controlled by sorption and complexation reactions, which depends numerous physico-chemical parameters (e.g., Allen and Seyfried, 2005; Bau, 1991; German et al., 1995; Migdisov et al., 2016; Pourret et al., 2008) including temperature, redox, pH and aqueous complex stability (ligands e.g., hydroxyl, chloride, fluoride, carbonate and sulfate). It is thus difficult to unravel the complexity of the changes in elemental behavior from geological records only. However, selected geochemical tracers may be used to reconstruct the conditions at which fluid-rock reactions occurred, which can be used to identify potential formation environments (i.e. in this case, oceanic or continental hydrothermal systems).

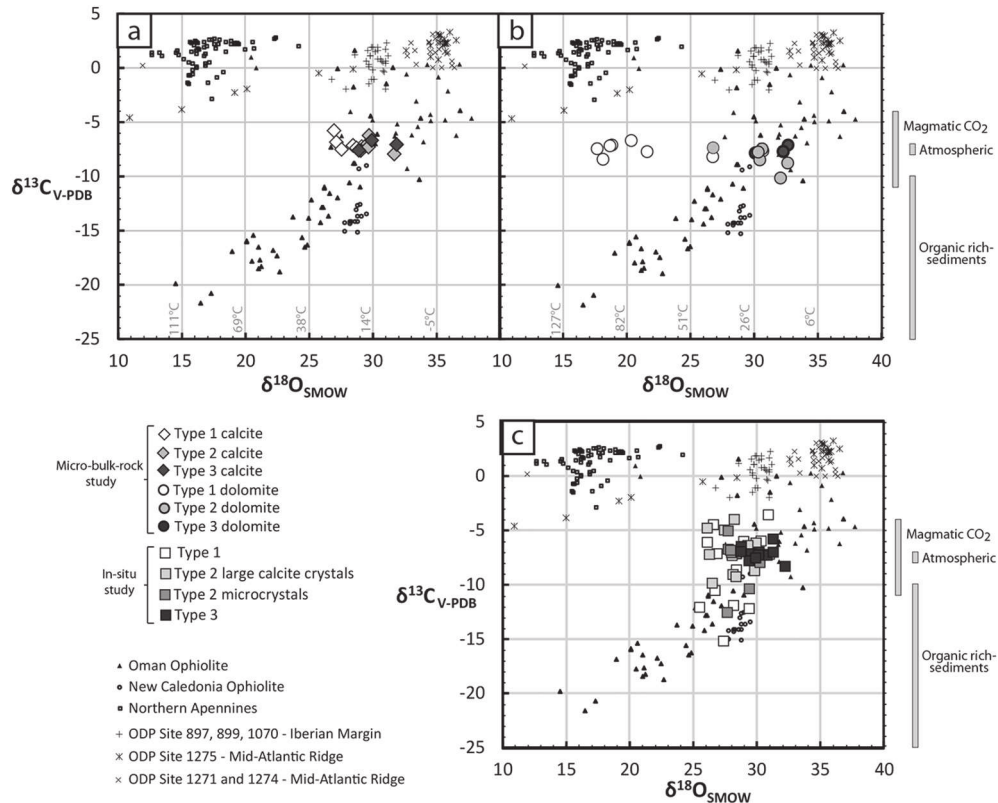
Type 1 carbonates exhibit several chemical characteristics of seawater that are commonly observed in weathered, and slightly oxidized, abyssal serpentinites, such as negative Ce and positive Y, U anomalies (e.g., Andreani et al., 2014; Boschi et al., 2006). However they do not display the strong positive Eu anomalies which characterize abyssal serpentinites (e.g., Paulick et al., 2006) and associated carbonates (Bach et al., 2011; Schroeder et al., 2015). Positive Eu anomalies in high temperature reduced serpentinization derived fluids (e.g., Douville et al., 2002; Eickmann et al., 2009) are classically

attributed to (i) the alteration of plagioclase and/or (ii) the reduction of Eu(III) into Eu(II). The Eu(III)/Eu(II) redox potential decreases strongly with temperature at constant reducing conditions (Bau, 1991). The lack of gabbro in the Wadi Dima area and the low hydrothermal temperature at which Type 1 carbonates were formed likely inhibited the development of Eu anomalies. The trace element abundances and oxygen isotope compositions are consistent with Type 1 carbonates were forming from seawater-derived hydrothermal fluids, probably concurrently with low temperature serpentinization, which in turn slightly modified the composition of fluids in cooling oceanic lithosphere.

Type 1 carbonates have highly variable carbon isotopic compositions. They display the broadest range of compositions compared to the other carbonate types. Another remarkable characteristic of the carbon isotope compositions of Type 1 carbonates is the discrepancy in variability between in situ analyses, which show the broadest variability ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -4.6$  to  $-15.2\%$ ), and micro-bulk values ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB B}} = -6.8$  to  $-8.4\%$ ). This difference contrasts with results obtained for oxygen isotopes, which were consistent across both methods. Estimates of the uncertainties of carbon and oxygen isotope measurements are small relative to the observed differences between in situ and micro-bulk results. Therefore, we posit that the strong carbon isotopic variability of the in situ dataset reveals actual microscale ( $<100\ \mu\text{m}$ ) variations in the carbon isotopic compositions. These variations were partially to completely averaged by micro-bulk analyses.

The micro-bulk-rock  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  values measured in Type 1 carbonates generally overlap the range of magmatic  $\text{CO}_2$  composition ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -8$  to  $-4\%$ ; Pineau and Javoy, 1994; Fig. 11). These compositions are unexpected for oceanic hydrothermal carbonate veins that commonly have seawater values ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} \sim 0\%$ ). However, they are similar to the composition of abyssal serpentinites (e.g., Früh-Green et al., 2004) and to that of ophiolite serpentinites and associated carbonates (Schwarzenbach et al., 2013, 2016; Zedef et al., 2000). The range of in situ carbon isotopic compositions of Type 1 carbonates is consistent with that of the hydrogen-rich fluids sampled at low temperature ultramafic-hosted vents (e.g., Lost City Hydrothermal Field, Proskurowski et al., 2008; Lang et al., 2018). This range suggests a strong contribution of mantle derived carbon (magmatic  $\text{CO}_2$  composition), as well as a fraction of  $^{13}\text{C}$  depleted values ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} < -11\%$ ) which may indicate a contribution from a reduced organic carbon component. Organic carbon is most commonly associated with microbial activity, but studies of carbon from Lost City-type hydrothermal fluids and serpentinized oceanic basement have shown that serpentinization reactions could lead to carbon reduction reactions, and to the abiotic production of organic carbon components (e.g., reaction (R6) Fischer-Tropsch-type-reduction; Früh-Green et al., 2004; Delacour et al., 2008). This particularly light  $\delta^{13}\text{C}$  composition has also been observed in carbon deposits on vesicle walls and cracks in basaltic glasses ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -16 \pm 4\%$ ; Pineau and Javoy, 1994). In ophiolites, depleted  $\delta^{13}\text{C}$  values are generally attributed to decarboxylation of organic matter-rich sediments from the underlying accretionary complexes (Schwarzenbach et al., 2016; Zedef et al., 2000). However, the overlap in carbon isotopic composition between serpentinites and the composition of the fluids after which Type 1 carbonates formed suggests that Type 1 carbonates precipitated concurrently to serpentinization and/or from preserved reduced fluids (e.g. from fluid inclusions). Furthermore, the carbon isotopic composition of the Oman listvenites (peridotites carbonized after reactions with subducted sediment-derived fluids) have less depleted  $\delta^{13}\text{C}$  values ( $-3.62$  to  $0.99\%$ ; Falk and Kelemen, 2015) than those measured in Type 1 carbonates. To be consistent with the other geochemical data that suggest a seawater source for cations, we posit that the Type 1 carbonate lighter carbon isotopic values result from contemporaneous carbonatization and serpentinisation reactions. This assumption implies that the carbon measured in Type 1 carbonates and the full variability of its isotopic compositions is controlled by local scale fluid-mineral reactions.





**Fig. 11.** Micro-bulk carbon and oxygen isotopic compositions of (a) calcite and (b) dolomite and (c) in situ carbon and oxygen isotopic compositions of the three types of harzburgite hosted carbonates. Calculated temperatures for calcite  $T_{\text{Ca}}$  (Friedman and O'Neil, 1977) and dolomite  $T_{\text{Dol}}$  (Matthews and Katz, 1977) are presented. The bulk-rock carbon and oxygen isotopic compositions of carbonates veins and travertine in the Oman Ophiolite (Clark and Fontes, 1990; Kelemen et al., 2011), magnesite veins in the New Caledonia Ophiolite (Quesnel et al., 2016), sub-seafloor ultramafic-hosted hydrothermal carbonates (ODP Site 1274 serpentinized harzburgites and ODP Sites 1271 and 1275 gabbro-intruded impregnated ultramafic rocks; Bach et al., 2011; Schroeder et al., 2015) and inorganic carbon in oceanic serpentines sampled from Iberian Margin ODP Site 897, 899, 1070 in addition to Northern Apennine serpentines and ophicalcites (Schwarzenbach et al., 2013) are shown for comparison. Likely compositions of potential carbon sources including magmatic CO<sub>2</sub> (Früh-Green et al., 2004), atmospheric CO<sub>2</sub> (O'Neil and Barnes, 1971), and organic rich-sediments (Zeddef et al., 2000) are presented.

Type 1 carbonates are localized in grain boundaries and along serpentine veins, indicating that the fluids from which carbonates were formed, percolated throughout the permeable serpentinized and/or serpentinizing peridotites. Peridotites and partly altered peridotites are characterized by low permeability ( $10^{-19}$ – $10^{-17}$  m<sup>2</sup>; Hatakeyama et al., 2017), yet the extensive serpentinization of Wadi Dima harzburgites indicates that they are efficiently infiltrated by hydrous fluids. Serpentinized peridotites are crosscut by a network of fine cracks within which serpentine and associated secondary minerals including carbonates and oxides are localized. These cracks are believed to represent the principal flow paths, facilitating the pervasive fluid infiltration into serpentinizing peridotite basements. Recent high-resolution studies of oceanic serpentinites have documented the development of a nano-porosity ( $\ll 10\mu\text{m}$ ) in association with serpentinization (Tutolo et al., 2016); this porosity, even poorly connected, could represent up to 4% of the total volume of serpentines. In parallel, reactive transport experiments of serpentinization and carbonatization into permeable peridotite analogues have demonstrated that the initial structure of the sample (distribution and structure of minerals and porous network) determined a heterogeneous distribution of flow paths and velocity, which in turn favored the development of different reaction paths at the pore scale (Andreani et al., 2009; Godard et al., 2013; Peuble et al., 2015a, 2015b). These processes resulted in a heterogeneous distribution of secondary minerals of variable composition in the percolated reacted samples in relation to pore-scale mixing and dissolution-precipitation efficiency. The infiltration of Ca-bearing CO<sub>2</sub>-rich fluids into a dissolving olivine matrix has been demonstrated to induce precipitation of Mg-carbonates in mixing zones, and Ca-carbonates in high flow areas

(Peuble et al., 2015b). We speculate that similar local variations in flow paths, mixing and reactivity account for the variability of compositions of Type 1 carbonates in Wadi Dima.

## 5.2. Carbonate veins, dynamic recrystallization and fluid flow

Type 2 carbonates precipitate in veins and dilatant fractures. Oxygen isotopic compositions indicate precipitation in a cooler environment ( $< 50^\circ\text{C}$ ) compared to that of Type 1 carbonates, suggesting near surface precipitation. Carbon isotopic compositions overlap in composition with Type 1 carbonates for in situ carbon isotopic values ( $\delta^{13}\text{C} = -4.1$  to  $-9.3\text{‰}$ ) although they do not exhibit the same extreme range of values (in particular the very low  $\delta^{13}\text{C}$ ). Micro-bulk  $\delta^{13}\text{C}$  values are close to the isotopic composition of atmospheric CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{C} = -7$  to  $-8\text{‰}$ ; O'Neil and Barnes, 1971; Fig. 11). We suggest that Type 2 carbonate veins precipitated from near surface fluids having high pH, low dissolved inorganic carbon (DIC) contents and carbon isotopic composition in equilibrium with atmospheric CO<sub>2</sub> and likely in shallow seawater or emerged above sea level (Clark et al., 1992). In a closed system without constant input of atmospheric CO<sub>2</sub>, the reaction can proceed to completion, and thus precipitated carbonates would exhibit the atmospheric carbon composition of  $-7$  to  $-8\text{‰}$ .

Our microstructural study uncovered at least two generations of Type 2 veins characterizing a progressive transition in fluid flow and chemical transport conditions. The first vein generation produces large calcite crystals with trace elements compositions similar to that of Type 1 carbonates. This vein generation probably precipitated from seawater-derived fluids during the early stages of obduction, while the

ophiolite was still submerged. Large calcite crystals crystallize perpendicular to vein boundaries, likely during the opening of the veins (syntaxial texture; Bons et al., 2012). Crack-seal textures are also observed indicating fracture opening and carbonate precipitation occurred as coupled processes throughout the formation of Type 2 carbonates. The second generation of Type 2 carbonates comprises calcite and dolomite microcrystals. Microcrystals were formed at the expense of large parent calcite crystals (first generation) by dissolution – dynamic recrystallization mechanisms, implying that fluid flow was focused into Type 2 carbonate veins, which acted as a permeable medium to the out-of-equilibrium fluids. A fluid enriched in Mg (basement interaction) and in Ca (calcite dissolution) may permit simultaneous precipitation of both calcite and dolomite. In this system, the presence of Ca in the fluid does not permit precipitation of pure Mg-carbonate (magnesite  $\text{MgCO}_3$  as in reaction 1), and instead calcite and dolomite microcrystals precipitate. Microcrystals are distinguished from large parent calcite crystals by their higher REE, Zn and Pb abundances indicating a change in fluid composition. A contribution from a sedimentary source characterized by higher concentrations in (bi-)carbonate and/or sulfate similar to that measured in today in Oman sedimentary aquifers (e.g., Matter et al., 2006) is possible. These components could have favored the formation of REE complexes, thus increasing their dissolved concentrations in the fluid, and thus abundances in precipitated carbonates. Micro-bulk calcite, dolomite and in situ analyses do not show significant differences in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  values. Therefore, the transition from syntaxial textures to microcrystals was not driven by temperature variations.

In contrast to Type 1 carbonates that are intimately associated with serpentinized harzburgites, Type 2 carbonates precipitate in fractures, implying efficient fluid renewal. Therefore, we suggest that the observed heterogeneities in geochemical and carbon isotopic compositions result principally from mixing in the vein network, and that the change of the fluid geochemistry from the early to late stages of Type 2 carbonates represents a change in the fluid source(s) feeding the hydrogeological system (Matter et al., 2006; Weyhenmeyer et al., 2000). Trace element enrichments and carbon isotopic compositions suggest a contribution of (possibly organic-rich) sedimentary components, suggesting that these later stages of Type 2 carbonates occurred during the transition from oceanic to obduction conditions, or even after obduction of the Oman Ophiolite (Schwarzenbach et al., 2016).

The most remarkable feature of Type 2 carbonate veins is their spatial distribution (i.e. their orientation) and their structure in relation to the initial foliation of cross-cut harzburgites. The foliation of mantle peridotites as recorded by olivine CPO indicates the direction of mantle flow in high temperature asthenospheric conditions (Nicolas, 1989). Type 2 carbonate veins form a network of three mutually perpendicular structural planes (Fig. 3). Two dominant planes are sub-vertical and directly related to olivine CPO in the hosting-harzburgite. A similar structural relationship between the primary microstructure of mantle peridotites and the distribution of serpentinization has already been reported by Dewandel et al. (2005) for the Oman Ophiolite. Boudier et al. (2005) showed that flow paths for hydrothermal fluids are localized in cracks which orientation is determined by the anisotropic crystallographic fabric of deformed mantle rocks (Boudier et al., 2009; Bouhifd et al., 1996). This micro-crack network develops due to mineral retraction during the earliest stages of mantle cooling from magmatic to hydrothermal domains. Our data suggest that the distribution of fractures and flow paths is controlled by the inherited peridotite anisotropy. This observation corroborates the dominant control of inherited peridotite anisotropy over applied stress. The initial mantle anisotropy will determine the distribution of serpentine veins; serpentine veins and wallrock will act in turn as main flow paths for carbonatization.

The development of cracks and fractures in mantle rocks during serpentinization and carbonatization is the principal mechanism facilitating their complete alteration, as these reactions are expected to efficiently clog flow paths (Kelemen et al., 2011). Fracturing is commonly ascribed to regional tectonic stress (Boudier et al., 2005), reaction-

driven cracking (e.g., Jamtveit et al., 2009; Kelemen et al., 2011; Kelemen and Hirth, 2012; Macdonald and Fyfe, 1985; Plümper et al., 2012; Rudge et al., 2010; Zhu et al., 2016) and/or a combination of thermal and tectonic stresses (Rouméjon and Cannat, 2014). Stress distribution in the oceanic mantle lithosphere varies from the ridge to off-axis; in the Oman Ophiolite, the distribution of stress will have been further perturbed during the convergence and obduction (formation of the ophiolite). These changes of stress distribution are expected to favor brittle behavior of mantle rocks. Reaction-driven cracking is based on the model that the volume expansion in an elastically confined volume can cause an increase of stress and create fractures (MacDonald and Fyfe, 1985). The growth of low density secondary minerals as serpentine or carbonate compared to primary minerals (olivine, pyroxene) is thus expected to produce an increase in volume and stress-induced fractures during mass-constant serpentinization and carbonatization (Jamtveit et al., 2009; Kelemen and Hirth, 2012; Plümper et al., 2012; Rudge et al., 2010; Zhu et al., 2016).

Recent work has suggested that localization of stress at the tip of dissolution etch pits of olivine may contribute to the early formation of a pervasive microcracks network in the serpentinizing mantle (Peuble et al., 2018; Plümper et al., 2012). Etch pits are localized mainly on the (010) olivine surface/grain boundary. We speculate that this process will in turn enhance the effect of the initial mantle anisotropy on cracks and flow path distribution, in particular in relation to diffuse/penetrative fluid infiltration such as that recorded by Type 1 carbonates.

Our data suggest that this initial anisotropic CPO fabric in the peridotite controls the orientation of late brittle veins, possibly in relation to changes in larger scale tectonic conditions during cooling. Hence, it is worth noting that Type 2 carbonates are associated with serpentine selvages, suggesting either that (1) input of  $\text{CO}_2$ -bearing fluid flow was focused in already existing large serpentine veins (filled-fractures?) and/or (2) infiltration of  $\text{CO}_2$ -bearing fluids induced both serpentinization and carbonate precipitation reactions, with fluid flow initiating as localized porous flow followed by fracturing along the main flow direction. The similarities in composition between Type 1 and early Type 2 carbonates and their textural relationships across selvage serpentinites lead us to favor the second hypothesis. It implies that the transition from Type 1 carbonate mantle-dominated hydrothermalism to Type 2 vein-focused fluid-dominated carbonate systems occurred as a protracted continuous process marked by porous flow localization, followed by fracturing and a change in fluid composition.

### 5.3. Formation of late carbonate-vein network

Late carbonate veins (Type 3) outcrop as large, mainly sub-horizontal, veins. Their morphology in the field and textural relationship with the host rock indicates that they were formed as fractures re-activating Type 2 carbonate veins. They have oxygen isotopic compositions ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \sim 28$  to  $32\text{‰}$ ) consistent with carbonate precipitation at low temperatures ( $T < 30^\circ\text{C}$ ). In contrast to Type 1 and 2 carbonates, the carbon isotopic composition of Type 3 carbonates shows no significant difference between in situ and micro-bulk measurements ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} \sim -7$  to  $-8\text{‰}$ ) indicating a well homogenized carbon source. They overlap in composition with the Jebel Akhdar aquifers (Matter et al., 2006; Weyhenmeyer et al., 2000), which suggests a carbonate precipitation from surface/meteoritic waters, similar to Type 2 carbonates.

Type 3 carbonates are dominated by recrystallized calcite and dolomite microcrystals, interspersed with localized relics of larger parent calcite crystals. Similar to Type 2 carbonates, they display differences of trace element abundances between early large calcite crystals and late recrystallized grains indicating a change of sources during their formation. Type 3 large calcite crystals have enriched REE-Y compositions overlapping that of Type 2 carbonates, suggesting a contribution of similar sediment-derived sources for the  $\text{CO}_2$ -bearing fluids after which they were formed. Type 3 carbonates show locally high, but texturally-independent abundances of Ni and Co abundances compared to



Type 2 carbonates; these compositions are commonly associated with fluid-rock interaction. The Mg-rich compositions (inducing dolomite recrystallization) suggest that these high-pH alkaline fluids were affected by extensive interactions with the peridotite host rock, probably in relation to late low temperature serpentinization process or to weathering. Type 3 carbonates contain abundant dolomite microcrystals that indicate interaction with Mg-rich waters. The fluids sampled in Wadi Dima (Paukert et al., 2012) have high pH (up to 10), low dissolved inorganic carbon and high  $Mg^{2+}$  and low  $Ca^{2+}$ . Using PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999; Database llnl.dat; id: llnl.dat 9461 2015-04-02 21:46:29Z), we calculated saturation indices of calcite and dolomite in Wadi Dima waters after interaction with a previous calcite, to model the effects of the dynamic recrystallization, at temperatures ranging from 100 to 10°C. Dolomite and calcite display high saturation indices (SI ~7–8 and ~4 respectively) at all temperatures suggesting conditions favorable to dolomite precipitation.

These structural, textural and chemical characteristics of Type 3 carbonates suggest that they precipitated principally from surficial/meteoric waters. The transition from Type 2 to Type 3 carbonates is marked by the reactivation of sub-horizontal Type 2 veins, in which Type 3 carbonates are focused, and occurred in relation to a change in the regional tectonic stress. We suggest that fracturing and reactivation of sub-horizontal Type 2 veins occurred during isostatic decompression caused by uplift and synchronous ophiolite erosion during the late Paleocene-Eocene. This late fracture network probably became one of the main natural hydraulic plumbing systems feeding (or being fed by) modern wadis and alkaline springs in the Oman mountains. The change of fluid source occurred after the development of the Type 3 fracture network. The Mg-rich composition of the waters flowing through the Type 3 carbonate network suggests a persistent source for Mg. The dissolution of mafic minerals from the mantle section of the Oman Ophiolite (weathering, active serpentinization) is still ongoing today.

## 6. Summary and conclusions

This paper presents a multiscale petro-structural and geochemical study of the carbonates of the mantle section exposed in Wadi Dima area (Oman Ophiolite). This approach allowed reconstruction of the sequence of carbonate precipitation in this area, and the context of this sequence with respect to the geodynamic evolution of the Oman ophiolite. It also highlighted the role of the initial microstructure of the mantle on the spatial distribution of late fractures and flow paths and in the development of geochemical heterogeneities at all scales during hydrothermal alteration from mid-ocean ridge to modern ophiolitic environments. Wadi Dima carbonates display variable Mg-Ca compositions overlapping the whole range of values between calcite and dolomite end-members. Three types of carbonates were identified on the basis of their structural field relationships to the host harzburgites and of their morphology.

Type 1 carbonates record the first stages of carbonate precipitation, which occur as a pervasive and diffuse process forming carbonate veinlets and cores. They form over a broad temperature range (> 100°C to 15°C) and they have depleted trace element geochemistry, as expected from precipitation from seawater-derived fluids and/or from fluids in equilibrium with refractory mantle rocks and serpentines. These first stages of carbonatization are strongly controlled by mechanical and local chemical processes, probably in relation to concurrent serpentinization. We posit that, at this early stage, the composition of fluids and therefore the efficiency of carbonate reactions is determined by pore-scale fluid-rock interactions. In this rock-dominated system, local variations in permeability and composition of the infiltrated serpentinized harzburgites likely control the composition of carbonate-forming fluids, in addition to reaction paths and reaction efficiency. We suggest that the onset of carbon-trapping reactions followed serpentinization and occurred within of cooling shallow mantle

lithosphere cooling down to off-axis temperatures on the flanks of the mid-ocean ridge.

The formation of Type 2 carbonates marks the transition from this diffuse penetrative and rock-dominated hydrothermal system to a cold environment where fluid flow is focused by dilatant fractures forming veins. Carbonate geochemistry suggests precipitation from fluids sampling a breadth of different sources, including contributions of sediment-derived components. A two-stage precipitation / recrystallization process is highlighted here by (1) the precipitation of large parent calcite crystals after fluid flow in open fractures (syntaxial textures) following by (2) the fluid-assisted dynamic recrystallization of dolomite and calcite microcrystals at the expense of the parent calcite grains (Fig. 7). Fracturing and subsequent Type 2 veins formation likely occurred during the onset of the obduction from late Cretaceous time and continued until the ophiolite emplacement.

Type 3 carbonates mark the latest stage of carbonate formation in Wadi Dima. It was initiated by a second stage of fracturing, which reactivated Type 2 veins and was probably triggered by ophiolite uplift during the Oligocene to early Miocene. The development of Type 3 carbonates veins occurred at low temperatures ( $T^{\circ} < 30^{\circ}C$ ) and also occurred as a two-stage process that starting with the precipitation of large calcite grains followed by recrystallization to finer dolomite and calcite grains. This transition was coincident with a change in fluid composition, from a composition similar to that precipitating Type 2 microcrystals to more depleted compositions. We suggest that Type 3 veins are still active today, and likely represent an essential component of the Oman Ophiolite hydrogeological systems feeding alkaline springs and wadis. The occurrence of dolomite suggests that carbonate recrystallized from Mg-rich fluids, probably originating from zones of the mantle section of the Oman Ophiolite affected by ongoing weathering or serpentinization.

A first conclusion of this study is that carbonate formation in the Oman Ophiolite is a result of successive processes associated with oceanic hydrothermal alteration to continental weathering. Our study had also two unexpected, yet outstanding, outcomes. First, it showed the strong control of the initial mantle anisotropy on the distribution and orientation of the vein network and of main flow paths from the earliest stages of serpentinization and carbonate precipitation, to late shallow post-obduction environments. Secondly, the carbon and oxygen isotopic compositions of Wadi Dima carbonates uncover significant heterogeneity reflecting local pore-scale reactive processes in poorly connected peridotites (Type 1 carbonates), and external sources in well mixed fluids in fractures (Type 2 and 3 carbonates). Further studies will be required to evaluate if these processes are observed elsewhere.

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.08.020>.

## Acknowledgements

We thank R. Leprovost for his assistance for drill core sampling in the field and A. Jesus (GUTech Oman) for the drilling equipment. We would like to thank the Directorate General of Minerals in the Ministry of Commerce and Industry, Sultanate of Oman, and particularly H. Al-Azri, A. Al-Rahji and S. Al-Busaidi, for facilitating our fieldwork in Oman. This work benefited from the help of F. Barou, B. Boyer, T. Michel and O. Bruguier on analytical instruments (EBSD, EPMA, RAMAN and LA-ICPMS, respectively). We extend our thank to C. Nevado and D. Delmas for thin section preparation, B. Ildefonse and D. Mainprice for their help on MTEX software. The authors would like to thank also A. Rack & E. Boller for their assistance for the acquisition of High resolution X-ray microtomography images (ID19 beamline) and I. Williams for assistance on SHRIMP-SI and his support for our DEC proposal. We also thank two anonymous reviewers and Mr. Scambelluri (Lithos Editor) for their constructive comments that improved the manuscript. This work benefited from the AETE-ISO facilities ("Analyses des Eléments

en Trace dans l'Environnement et ISotopes"; OREME, University of Montpellier). This study was funded by INSU CNRS Tellus project 2016 and Deep Carbon Observatory-Deep Energy community awarded by Alfred P. Sloan Foundation grant "In situ Oxygen and Carbone isotope in Oman Ophiolite basement: new insight of serpentinization, carbonatation and fluid circulation" (Sloan Subaward Number 2090 G UA721). High resolution X-ray microtomography images (ID19 beamline, ESRF, Grenoble, France) were acquired as part of ESRF Experiment ES-277. SE was supported by the People Programme (Marie Curie Actions) of the European Union's Seventh Framework ProgrammeFP7/2007-2013 under REA-Grant Agreement n608001.

## References

- Allen, D.E., Seyfried, W.E., 2003. Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400°C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:1531–1542. <https://doi.org/10.1016/S0016-7037>.
- Allen, D.E., Seyfried, W.E., 2005. REE controls in ultramafic hosted MOR hydrothermal systems: An experimental study at elevated temperature and pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:675–683. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.016>.
- Alt, J.C., Garrido, C.J., Shanks, W.C., Turchyn, A., Padrón-Navarta, J.A., López Sánchez-Vizcaíno, V., Gómez Pugnair, M.T., Marchesi, C., 2012. Recycling of water, carbon, and sulfur during subduction of serpentinites: A stable isotope study of Cerro del Almirante, Spain. *Earth and Planetary Science Letters* 327–328:50–60. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.01.029>.
- Andreani, M., Mével, C., Boullier, A.-M., Escartín, J., 2007. Dynamic control on serpentine crystallization in veins: Constraints on hydration processes in oceanic peridotites. *Geochimica, Geophysics, Geosystems* 8. <https://doi.org/10.1029/2006GC001373>.
- Andreani, M., Luquot, L., Gouze, P., Godard, M., Hoisé, E., Gibert, B., 2009. Experimental study of carbon sequestration reactions controlled by the percolation of CO<sub>2</sub>-rich brine through peridotites. *Environmental Science & Technology* 43:1226–1231. <https://doi.org/10.1021/es8018429>.
- Andreani, M., Escartín, J., Delacour, A., Ildefonse, B., Godard, M., Dymant, J., Fallick, A.E., Fouquet, Y., 2014. Tectonic structure, lithology, and hydrothermal signature of the Rainbow massif (Mid-Atlantic Ridge 36°14'N). *Geochemical Geophysics Geosystem* 15:3543–3571. <https://doi.org/10.1002/2014GC005269>.
- Bach, W., Rosner, M., Jöns, N., Rausch, S., Robinson, L.F., Paulick, H., 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* 311:242–252. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.09.021>.
- Barnes, I., O'Neil, J., Trescases, J., 1978. Present day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42:144–145. <https://doi.org/10.1016/0016-7037>.
- Bau, M., 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology* 93:219–230. <https://doi.org/10.1016/0009-2541>.
- Beard, J.S., Frost, B.R., Fryer, P., McCaig, A., Searle, R., Ildefonse, B., Zinin, P., Sharma, S.K., 2009. Onset and progression of serpentinization and magnetite formation in olivine-rich troctolite from IODP hole U1309D. *Journal of Petrology* 50:387–403. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp004>.
- Bons, P.D., Elburg, M.A., Gomez-Rivas, E., 2012. A review of the formation of tectonic veins and their microstructures. *Journal of Structural Geology* 43:33–62. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2012.07.005>.
- Boschi, C., Früh-Green, G.L., Delacour, A., Karson, J.A., Kelley, D.S., 2006. Mass transfer and fluid flow during detachment faulting and development of an oceanic core complex, Atlantis Massif (MAR 30°N): MASS TRANSFER AND FLUID FLOW. *Geochimica, Geophysics, Geosystems* 7. <https://doi.org/10.1029/2005GC001074>.
- Boudier, F., Coleman, R.G., 1981. Cross section through the peridotite in the Samail Ophiolite, southeastern Oman Mountains. *J. Geophys. Res.* 86:2573–2592. <https://doi.org/10.1029/JB086iB04p02573>.
- Boudier, F., Nicolas, A., Mainprice, D., 2005. Does anisotropy of thermal contraction control hydrothermal circulation at the moho level below fast spreading oceanic ridges. *International Geology Review* 47 (1):101–112. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.47.1.101>.
- Boudier, F., Baronnat, A., Mainprice, D., 2009. Serpentine mineral replacements of natural olivine and their seismic implications: Oceanic lizardite versus subduction-related antigorite. *Journal of Petrology* 51:495–512. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp049>.
- Bouhifd, M.A., Andraut, D., Fiquet, G., Richey, P., 1996. Thermal expansion of forsterite up to the melting point. *Geophysical Research Letters* 23:1143–1146. <https://doi.org/10.1029/96GL01118>.
- Chavagnac, V., Ceuleneer, G., Monnin, C., Lansac, B., Hoareau, G., Boulart, C., 2013a. Mineralogical assemblages forming at hyperalkaline warm springs hosted on ultramafic rocks: A case study of Oman and Ligurian ophiolites. *Geochimica, Geophysics, Geosystems* 14:2474–2495. <https://doi.org/10.1002/ggge.20146>.
- Chavagnac, V., Monnin, C., Ceuleneer, G., Boulart, C., Hoareau, G., 2013b. Characterization of hyperalkaline fluids produced by low-temperature serpentinization of mantle peridotites in the Oman and Ligurian ophiolites: Hyperalkaline Waters in Oman and Liguria. *Geochimica, Geophysics, Geosystems* 14:2496–2522. <https://doi.org/10.1002/ggge.20147>.
- Cipolli, F., Gambardella, B., Marini, L., Ottonello, G., Vetuschi Zuccolini, M., 2004. Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO<sub>2</sub> sequestration in serpentinite aquifers. *Applied Geochemistry* 19:787–802. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.007>.
- Clark, I.D., Fontes, J.-C., 1990. Paleoclimatic reconstruction in Northern Oman based on carbonates from hyperalkaline groundwaters. *Quaternary Research* 33:320–336. <https://doi.org/10.1016/0033-5894>.
- Clark, I.D., Fontes, J.-C., Fritz, P., 1992. Stable isotope disequilibria in travertine from high pH waters: Laboratory investigations and field observations from Oman. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56:2041–2050. <https://doi.org/10.1016/0016-7037>.
- Coleman, R.G., 1981. Tectonic setting for ophiolite obduction in Oman. *Journal of Geophysical Research* 86:2497–2508. <https://doi.org/10.1029/JB086iB04p02497>.
- D'Alessandro, W., Yüce, G., Italiano, F., Bellomo, S., Gülbay, A.H., Yasin, D.U., Gagliano, A.L., 2018. Large compositional differences in the gases released from the Kizildag ophiolitic body (Turkey): Evidences of prevalently abiogenic origin. *Marine and Petroleum Geology, Gas Geochemistry* 89:174–184. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.12.017>.
- Delacour, A., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Schaeffer, P., Kelley, D.S., 2008. Carbon geochemistry of serpentinites in the Lost City Hydrothermal System (30°N, MAR). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:3681–3702. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.04.039>.
- Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., Hattori, K., 2013. Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos* 178:96–127. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.05.019>.
- Dewandel, B., Lachassagne, P., Boudier, F., Al-Hattali, S., Ladouche, B., Pinault, J.-L., Al-Suleimani, Z., 2005. A conceptual hydrogeological model of ophiolite hard-rock aquifers in Oman based on a multiscale and a multidisciplinary approach. *Hydrogeology Journal* 13:708–726. <https://doi.org/10.1007/s10040-005-0449-2>.
- Douville, E., Charlou, J., Oelkers, E., Bienvenu, P., Jove Colon, C., Donval, J., Fouquet, Y., Prieur, D., Appriou, P., 2002. The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology* 184, 37–48.
- Eickmann, B., Bach, W., Rosner, M., Peckmann, J., 2009. Geochemical constraints on the modes of carbonate precipitation in peridotites from the Logatchev Hydrothermal Vent Field and Gakkel Ridge. *Chemical Geology* 268:97–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.08.002>.
- Einaudi, F., Godard, M., Pezard, P., Cochemé, J.-J., Coulon, C., Brewer, T., Harvey, P., 2003. Magmatic cycles and formation of the upper oceanic crust at spreading centers: Geochemical study of a continuous extrusive section in the Oman ophiolite. *Geochimica, Geophysics, Geosystems* 4. <https://doi.org/10.1029/2002GC000362>.
- Falk, E.S., Kelemen, P.B., 2015. Geochemistry and petrology of listvenite in the Samail ophiolite, Sultanate of Oman: Complete carbonation of peridotite during ophiolite emplacement. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 160:70–90. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.014>.
- Falk, E.S., Guo, W., Paukert, A.N., Matter, J.M., Mervine, E.M., Kelemen, P.B., 2016. 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>.
- Friedman, I., & O'Neil, J. R. 1977. Data of Geochemistry: Compilation of Stable Isotope Fractionation Factors of Geochemical Interest (Vol. 440). US Government Printing Office.
- Früh-Green, G.L., Kelley, D.S., Bernasconi, S.M., Karson, J.A., Ludwig, K.A., Butterfield, D.A., Boschi, C., Proskurowski, G., 2003. 30,000 years of hydrothermal activity at the Lost City vent field. *Science* 301:495–498. <https://doi.org/10.1126/science.108582>.
- Früh-Green, G.L., Connolly, J.A.D., Plas, A., Kelley, D.S., Grobéty, B., 2004. Serpentinization of oceanic peridotites: Implications for geochemical cycles and biological activity. In: Wilcock, W.S.D., Delong, E.F., Kelley, D.S., Baross, J.A., Cary, S.C. (Eds.), *The Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges*. American Geophysical Union:pp. 119–136 <https://doi.org/10.1029/144GM08>.
- German, C.R., Masuzawa, T., Greaves, M.J., Elderfield, H., Edmond, J.M., 1995. Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean: Cerium oxidation and the influence of hydrography. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1551–1558.
- Glennie, K.W., Boeuf, M.G.A., Clarke, M.W.H., Moody-Stuart, M., Pilaar, W.F.H., Reinhardt, B.M., 1973. Late cretaceous nappes in Oman mountains and their geologic evolution. *AAPG Bulletin* 57, 5–27.
- Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., 2013. Incipient hydration of mantle lithosphere at ridges: A reactive-percolation experiment. *Earth and Planetary Science Letters* 371–372:92–102. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.03.052>.
- Griffin, W.L., Powell, W.J., Pearson, N.J., O'Reilly, S.Y., 2008. GLITTER: data reduction software for laser ablation ICP-MS. *Laser Ablation-ICP-MS in the earth sciences*. Mineralogical Association 40, 204–207.
- Hatakeyama, K., Katayama, I., Hirauchi, K., Michibayashi, K., 2017. Mantle hydration along outer-rise faults inferred from serpentinite permeability. *Scientific Reports* 7, 13870. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14309-9>.
- Hoefs, J., 2008. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer Science & Business Media.
- Ickert, R.B., Hiess, J., Williams, I.S., Holden, P., Ireland, T.R., Lanc, P., Schram, N., Foster, J.J., Clement, S.W., 2008. Determining high precision, in situ, oxygen isotope ratios with a SHRIMP II: Analyses of MPI-DING silicate-glass reference materials and zircon from contrasting granites. *Chemical Geology* 257:114–128. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.024>.
- Ireland, T.R., Clement, S., Compston, W., Foster, J.J., Holden, P., Jenkins, B., Lanc, P., Schram, N., Williams, I.S., 2008. Development of SHRIMP. *Australian Journal of Earth Sciences* 55:937–954. <https://doi.org/10.1080/08120090802097427>.

- Jamtveit, B., Putnis, C.V., Mälthe-Sørenssen, A., 2009. Reaction induced fracturing during replacement processes. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 157:127–133. <https://doi.org/10.1007/s00410-008-0324-y>.
- Janecky, D.R., Seyfried, W.E., 1986. Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: Experimental investigations of mineralogy and major element chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50:1357–1378. <https://doi.org/10.1016/0016-7037>.
- Kelemen, P.B., Hirth, G., 2012. Reaction-driven cracking during retrograde metamorphism: Olivine hydration and carbonation. *Earth and Planetary Science Letters* 345–348:81–89. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.06.018>.
- Kelemen, P.B., Manning, C.E., 2015. Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112: E3997–E4006. <https://doi.org/10.1073/pnas.1507889112>.
- Kelemen, P.B., Matter, J., 2008. In situ carbonation of peridotite for CO<sub>2</sub> storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105:17295–17300. <https://doi.org/10.1073/pnas.0805794105>.
- Kelemen, P.B., Matter, J., Streit, E.E., Rudge, J.F., Curry, W.B., Blusztajn, J., 2011. Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: Natural processes and recipes for enhanced, in situ CO<sub>2</sub> capture and storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 39:545–576. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-092010-152509>.
- Kelemen, P., Rajhi, A.A., Godard, M., Ildefonse, B., Köpke, J., MacLeod, C., Manning, C., Michibayashi, K., Nasir, S., Shock, E., Takazawa, E., Teagle, D., 2013. Scientific Drilling. *Scientific Drilling*. <https://doi.org/10.2204/iodp.sd.15.10.2013>.
- Kelley, D.S., Karson, J.A., Blackman, D.K., Früh-Green, G.L., Butterfield, D.A., Lilley, M.D., Olson, E.J., Schrenk, M.O., Roe, K.K., Lebon, G.T., Rivizzigno, P., Party, Shipboard, 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30° N. *Nature* 412:145–149. <https://doi.org/10.1038/35084000>.
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowicz, B., Berquó, T., 2009. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73:6868–6893. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.021>.
- Lang, S.Q., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Brazelton, W.J., Schrenk, M.O., McGonigle, J.M., 2018. Deeply-sourced formate fuels sulfate reducers but not methanogens at Lost City hydrothermal field. *Scientific Reports* 8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-19002-5>.
- Lee, J.H., Byrne, R.H., 1992. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56:1127–1137. <https://doi.org/10.1016/0016-7037>.
- Macdonald, A.H., Fyfe, W.S., 1985. Rate of serpentinization in seafloor environments. *Tectonophysics* 116:123–135. <https://doi.org/10.1016/0040-1951>.
- Mainprice, D., Bachmann, F., Hielscher, R., Schaeben, H., 2015. Descriptive tools for the analysis of texture projects with large datasets using MTEX: strength, symmetry and components. *Geological Society, London, Special Publications* 409:251–271. <https://doi.org/10.1144/SP409.8>.
- Matter, J.M., Waber, H.N., Loew, S., Matter, A., 2006. Recharge areas and geochemical evolution of groundwater in an alluvial aquifer system in the Sultanate of Oman. *Hydrogeology Journal* 14:203–224. <https://doi.org/10.1007/s10040-004-0425-2>.
- Matthews, A., Katz, A., 1977. Oxygen isotope fractionation during the dolomitization of calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41:1431–1438. <https://doi.org/10.1016/0016-7037>.
- Mervine, E.M., Humphris, S.E., Sims, K.W.W., Kelemen, P.B., Jenkins, W.J., 2014. 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>.
- Migdisov, A., Williams-Jones, A.E., Brugger, J., Caporuscio, F.A., 2016. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations. *Chemical Geology* 439:13–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.005>.
- Miller, H.M., Matter, J.M., Kelemen, P., Ellison, E.T., Conrad, M.E., Fierer, N., Ruchala, T., Tominaga, M., Templeton, A.S., 2016. Modern water/rock reactions in Oman hyperalkaline peridotite aquifers and implications for microbial habitability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 179:217–241. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.033>.
- Mirone, A., Brun, E., Gouillart, E., Tafforeau, P., Kieffer, J., 2014. The PyHST2 hybrid distributed code for high speed tomographic reconstruction with iterative reconstruction and a priori knowledge capabilities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 324:41–48. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.09.030>.
- Möller, P., Bau, M., 1993. Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey. *Earth and Planetary Science Letters* 117:671–676. <https://doi.org/10.1016/0012-821X>.
- Neal, C., Stanger, G., 1985. Past and present serpentinisation of ultramafic rocks: An example from the Samail Ophiolite Nappe of Northern Oman. *The Chemistry of Weathering*. Springer, Dordrecht:pp. 249–275 [https://doi.org/10.1007/978-94-009-5333-8\\_15](https://doi.org/10.1007/978-94-009-5333-8_15).
- Nicolas, A., 1989. *Structures of Ophiolites and Dynamics of Oceanic Lithosphere*. 367. Kluwer Academic Publishers.
- Nicolas, A., Boudier, F., Ildefonse, B., Ball, E., 2000. Accretion of Oman and United Arab Emirates ophiolite – Discussion of a new structural map. *Marine Geophysical Researches* 21:147–180. <https://doi.org/10.1023/A:1026769727917>.
- O’Neil, J.R., Barnes, I., 1971. C13 and O18 compositions in some fresh-water carbonates associated with ultramafic rocks and serpentinites: western United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35:687–697. <https://doi.org/10.1016/0016-7037>.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. *User’s guide to PHREEQC (Version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*.
- Paukert, A.N., Matter, J.M., Kelemen, P.B., Shock, E.L., Havig, J.R., 2012. Reaction path modeling of enhanced in situ CO<sub>2</sub> 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>.
- Paulick, H., Bach, W., Godard, M., De Hoog, J.C.M., Suhr, G., Harvey, J., 2006. Geochemistry of abyssal peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20’N, ODP Leg 209): Implications for fluid/rock interaction in slow spreading environments. *Chemical Geology* 234: 179–210. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.04.011>.
- Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Westgate, J.A., Gorton, M.P., Jackson, S.E., Neal, C.R., Chenery, S.P., 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612. *Glass Reference Materials. Geostandards and Geoanalytical Research* 21:115–144. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1997.tb00538.x>.
- Peuble, S., Andreani, M., Godard, M., Gouze, P., Barou, F., Van, de M.B., Mainprice, D., REE-Ynard, B., 2015a. Carbonate mineralization in percolated olivine aggregates: Linking effects of crystallographic orientation and fluid flow. *American Mineralogist* 100: 474–482. <https://doi.org/10.2138/am-2015-4913>.
- Peuble, S., Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Martinez, I., Gouze, P., 2015b. CO<sub>2</sub> geological storage in olivine rich basaltic aquifers: New insights from reactive-percolation experiments. *Applied Geochemistry* 52:174–190. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.024>.
- Peuble, S., Andreani, M., Gouze, P., Pollet-Villard, M., REE-Ynard, B., Van de Moortele, B., 2018. Multi-scale characterization of the incipient carbonation of peridotite. *Chemical Geology* 476:150–160. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.11.013>.
- Pineau, F., Javoy, M., 1994. Strong degassing at ridge crests: The behaviour of dissolved carbon and water in basalt glasses at 14°N, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* 123:179–198. <https://doi.org/10.1016/0012-821X>.
- Plank, T., Langmuir, C.H., 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology* 145:325–394. <https://doi.org/10.1016/S0009-2541>.
- Plank, T., Kelley, K.A., Murray, R.W., Stern, L.Q., 2007. Chemical composition of sediments subducting at the Izu-Bonin trench. *Geochemical Geophysical Geosystem* 8, Q04I16. <https://doi.org/10.1029/2006GC001444>.
- Plümper, O., Roynet, A., Magrasó, A., Jamtveit, B., 2012. The interface-scale mechanism of reaction-induced fracturing during serpentinization. *Geology* 40:1103–1106. <https://doi.org/10.1130/G33390.1>.
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., 2008. New insights into cerium anomalies in organic-rich alkaline waters. *Chemical Geology* 251:120–127. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.03.002>.
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Seewald, J.S., Früh-Green, G.L., Olson, E.J., Lupton, J.E., Sylva, S.P., Kelley, D.S., 2008. Abiogenic hydrocarbon production at lost city hydrothermal field. *Science* 319:604–607. <https://doi.org/10.1126/science.1151194>.
- Pucéat, E., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., Dromart, G., Reboulet, S., Grandjean, P., 2003. Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels. *Paleoceanography* 18:1029. <https://doi.org/10.1029/2002PA000823>.
- Quesnel, B., Boulvais, P., Gautier, P., Cathelineau, M., John, C.M., Dierick, M., Agrinier, P., 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* 183:234–249. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.03.021>.
- Rabu, D., Nehlig, P., Roger, J., 1993. *Stratigraphy and structure of the Oman Mountains*.
- Riouu, M., Garber, J., Bauer, A., Bowring, S., Searle, M., Kelemen, P., Hacker, B., 2016. Synchronous formation of the metamorphic sole and igneous crust of the Samail ophiolite: New constraints on the tectonic evolution during ophiolite formation from high-precision U–Pb zircon geochronology. *Earth and Planetary Science Letters* 451:185–195. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.06.051>.
- Rouméjon, S., Cannat, M., 2014. Serpentinization of mantle-derived peridotites at mid-ocean ridges: Mesh texture development in the context of tectonic exhumation. *Geochemical Geophysical Geosystem* 15:2354–2379. <https://doi.org/10.1002/2013GC005148>.
- Rudge, J.F., Kelemen, P.B., Spiegelman, M., 2010. A simple model of reaction-induced cracking applied to serpentinization and carbonation of peridotite. *Earth and Planetary Science Letters* 291 (1):215–227. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.01.016>.
- Schroeder, T., Bach, W., Jöns, N., Jöns, S., Monien, P., Klügel, A., 2015. Fluid circulation and carbonate vein precipitation in the footwall of an oceanic core complex, Ocean Drilling Program Site 175, Mid-Atlantic Ridge. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 16: 3716–3732. <https://doi.org/10.1002/2015GC006041>.
- Schwarzenbach, E.M., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Alt, J.C., Plas, A., 2013. Serpentinization and carbon sequestration: A study of two ancient peridotite-hosted hydrothermal systems. *Chemical Geology* 351:115–133. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.016>.
- Schwarzenbach, E.M., Gill, B.C., Gazel, E., Madrigal, P., 2016. Sulfur and carbon geochemistry of the Santa Elena peridotites: Comparing oceanic and continental processes during peridotite alteration. *Lithos* 252–253:92–108. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.02.017>.
- Searle, M.P., Cox, J., 2002. Subduction zone metamorphism during formation and emplacement of the Samail ophiolite in the Oman Mountains. *Geological Magazine* 139. <https://doi.org/10.1017/S0016756802006532>.
- Seifritz, W., 1990. CO<sub>2</sub> disposal by means of silicates. *Nature* 345:486. <https://doi.org/10.1038/345486b0>.
- Steeffel, C.I., DePaolo, D.J., Lichtner, P.C., 2005. Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters* 240 (3–4):539–558. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.017>.
- Tutolo, B.M., Mildner, D.F.R., Gagnon, C.V.L., Saar, M.O., Seyfried, W.E., 2016. Nanoscale constraints on porosity generation and fluid flow during serpentinization. *Geology* 44:103–106. <https://doi.org/10.1130/G37349.1>.

- Verkouteren, R.M., Klinedinst, D.B., 2004. Value assignment and uncertainty estimation of selected light stable isotope reference materials. NIST Special Publication 260, 149.
- Weyhenmeyer, C.E., Burns, S.J., Waber, H.N., Aeschbach-Hertig, W., Kipfer, R., Loosli, H.H., Matter, A., 2000. Cool glacial temperatures and changes in moisture source recorded in Oman groundwaters. *Science* 287:842–845. <https://doi.org/10.1126/science.287.5454.842>.
- Zedef, V., Russell, M.J., Fallick, A.E., Hall, A.J., 2000. Genesis of vein stockwork and sedimentary magnesite and hydromagnesite deposits in the ultramafic Terranes of Southwestern Turkey: A stable isotope study. *Economic Geology* 95:429–445. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.95.2.429>.
- Zhu, W., Füsseis, F., Lisabeth, H., Xing, T., Xiao, X., De Andrade, V., Karato, S., 2016. Experimental evidence of reaction-induced fracturing during olivine carbonation.: Fracturing during olivine carbonation. *Geophysical Research Letters*. <https://doi.org/10.1002/2016GL070834>.



**CARBONATATION DE L'OPHIOLITE  
D'OMAN:  
ETUDE DES CARBONATES DANS DES SITES  
VOISINS: BATIN, FALAIJ ET DUCK**

***Résumé :** ce chapitre permet de comparer les résultats obtenus sur la carbonatation de Wadi Dima dans le chapitre précédent à des résultats préliminaires sur la carbonatation dans d'autres sites intensément altérés de la section mantellique de l'ophiolite d'Oman (Batin, Falaij et Duck). Les veines de carbonate de Batin montrent une signature « eau de mer » pouvant correspondre à une carbonatation océanique hydrothermale de faible température < 60°C, probablement contemporaine de la serpentinisation. Les veines de carbonate de Falaij et Duck montrent une signature « eaux de surface » indiquant une altération actuelle au niveau des sources alcalines.*



## VIII.1 Introduction

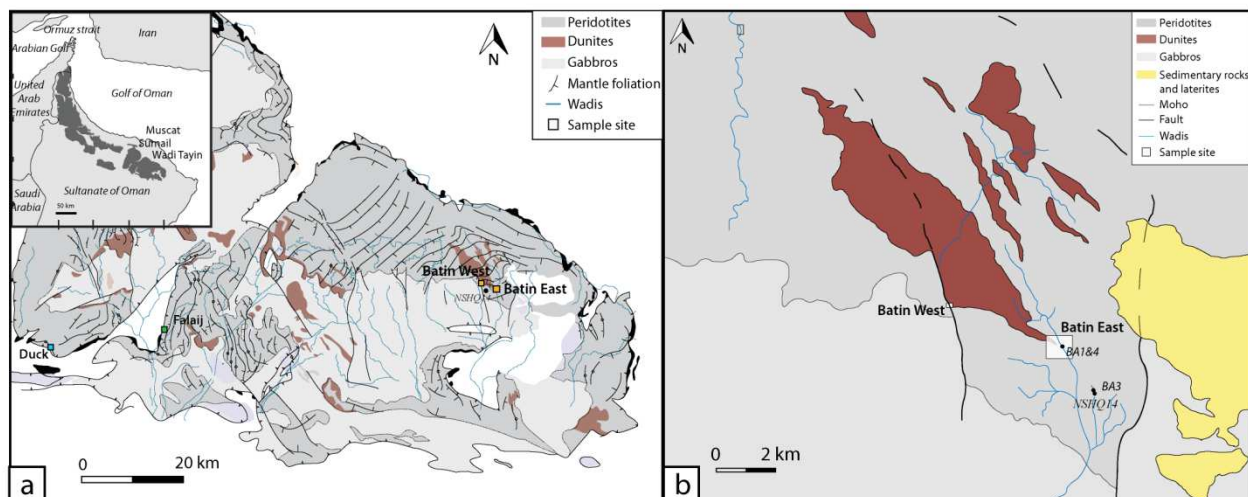
La carbonatation est un processus majeur d'altération dans les roches mantelliques ; elle a été observée à divers endroits dans la section mantellique de l'Ophiolite d'Oman et en particulier dans les massifs sud de Wadi Tayin (Noël et al. 2018), de Sumail (Kelemen and Matter, 2008) et de Nizwa (Clark et Fontes, 1990 ; Clark et al., 1992). Les premières études sur les sources alcalines (Barnes et al., 1978. Dewandel et al., 2005 ; Neal et Stanger, 1985) sont les fondements de la recherche moderne sur les processus actuels de serpentinisation et de carbonatation dans les roches mantelliques de l'Ophiolite d'Oman. Plusieurs études ont mis en évidence l'altération actuelle dans les roches mantelliques de l'Ophiolite : la serpentinisation de basse température (Mayhew et al., 2018 ; Miller et al., 2016) produisant des fluides alcalins et la carbonatation naturelle au niveau de sources alcalines formant en surface de larges terrasses carbonatées (travertins) et des veines de carbonate (Chavagnac et al., 2013a, 2013b ; Kelemen et al., 2011 ; Kelemen and Matter, 2008; Mervine et al., 2014 ; Paukert et al., 2012). Les études sur les fluides dans l'ophiolite d'Oman ont permis de distinguer différents fluides qui interagissent avec le manteau (Barnes et O'Neil, 1969 ; Dewandel et al., 2005 ; Matter et al., 2006 ; Miller et al., 2016 ; Neil and Stranger, 1985; Paukert et al., 2012) : (1) l'eau météorique qui s'infiltré dans le roches mantelliques va interagir avec les péridotites en surface ou proche de la surface dans un système ouvert afin de former une eau riche en Mg et  $\text{HCO}_3^-$ , nommée type 1 ; (2) lorsque cette eau de type 1 s'infiltré en profondeur ; la réaction continue dans un système fermé entraînant la formation de magnésite et de dolomite. Les eaux deviennent progressivement enrichies en Ca et  $\text{OH}^-$ , avec un pH~12 et appauvries en carbone dissout ; nommées eaux de type 2; (3) lorsque les eaux de type 2 émergent en surface ; elles vont réagir rapidement avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique en précipitant abondamment des carbonates (calcite, dolomite et aragonite) sous forme de larges veines et de travertins. L'enrichissement progressif des eaux en calcium peut venir de l'altération des pyroxènes (lessivage du calcium) et/ou d'un mélange avec des eaux interagissant avec les carbonates des massifs autochtones Jabal Akdar et Saih Hatat et/ou des nappes de Hawasina, entourant le massif de Wadi Tayin et les zones d'étude.

La carbonatation étudiée dans le chapitre précédent s'est focalisée sur le site de Wadi Dima ; cependant des veines de carbonate(s) provenant d'autres sites dans les massifs sud de Wadi Tayin et de Sumail (Batin, Falaij et Duck) ont également été échantillonnées et analysées durant cette étude. Dans le chapitre précédent, il est montré que la carbonatation est un processus qui commence de façon pénétrative lors de l'océanisation et continue de façon plus localisée lors de l'altération actuelle de l'ophiolite d'Oman. Le chapitre qui suit, permet de comparer les résultats obtenus sur les carbonates recoupant les harzburgites de Wadi Dima à ceux de sites voisins dans les massifs sud de Wadi Tayin et de Sumail, où un intense réseau de veines carbonatées a également été observé. Cette étude permet d'évaluer si la

carbonatation est uniforme dans toute l'ophiolite d'Oman et dans les différentes lithologies constituant les roches mantelliques (harzburgite et dunite) ou si elle dépend de la localité et des hétérogénéités du manteau dans l'ophiolite d'Oman.

## VIII.2 Contexte géologique

L'ophiolite d'Oman subit une altération intense caractérisée par une serpentinisation de faible température et une carbonatation formant de larges travertins au niveau de sources alcalines (e.g., Kelemen et al., 2011 ; Mayhew et al., 2018 ; Miller et al., 2016, Noël et al., 2018). La présence de travertins a été observée dans tout le massif sud de Wadi Tayin et de Sumail et en particulier à Batin (latitude 22°53'43.65"N et longitude 58°39'47.07"E), à Falaij (latitude 22°50'16.40"N et longitude 58°3'24.48"E) et à Duck (latitude 22°48'52.98"N et longitude 57°49'56.94"E ; Kelemen et Matter, 2008).



**Figure VIII.1:** (a) Map of the Wadi Tayin massif (after Nicolas et al., 2000). In inset, location of the Oman Ophiolite in the Sultanate of Oman and the United Arab Emirates Sultanate (from Einaudi et al., 2000). The location of the two studied sites Batin West and East and Falaij and Duck sites is indicated. (b) Geological and Structural map of Batin area with the location of the two studied sites Batin East and Batin West with ICDP-Oman DP boreholes (BA1&4 and BA3) and the NSHQ14 well.

Le site de Batin est décomposé en deux sites d'échantillonnage. Le premier site échantillonné lors de notre première campagne, nommé Batin Ouest, est situé au sud de la bande kilométrique de dunite à proximité d'une faille décrochante dextre présentant un jeu de ~2.2 km, permettant de juxtaposer dunites et gabbros. Le deuxième site échantillonné et cartographié, nommé Batin Est correspondant au site du forage de la campagne ICDP OmanDP, est localisé à la pointe méridionale de la bande kilométrique de dunite (Figure VIII.1). Les échantillons de Batin sont essentiellement des dunites complètement serpentinisées dont la serpentinisation a été décrite dans le chapitre V. Les dunites de Batin

sont recoupées par différentes variétés de veines de carbonate(s). Similairement à Wadi Dima, on a pu distinguer au moins deux types de veines principales de carbonate(s) : (1) des veines de carbonate(s) pluri-mm avec des épontes de serpentine et/ou associées à des veines sombres de serpentine équivalentes aux veines de Type 2 déterminées dans l'étude des carbonates de Wadi Dima et (2) des veines épaisses pluri-mm à pluri-cm sans association avec des veines de serpentine, équivalentes aux veines de Type 3.

Les sites de Falaij et Duck sont localisés au niveau de sources alcalines formant d'épais dépôts de travertins. La carbonatation sur les sites de Falaij et Duck a été documentée par Kelemen et Matter (Kelemen and Matter, 2008) puis dans des études focalisées sur les fluides alcalins (Paukert et al., 2012 ; Chavagnac et al., 2013a, 2013b). Ces sites sont composés d'harzburgites partiellement à complètement serpentinisées, recoupées par d'épaisses veines cm à pluri-cm de carbonates. Les carbonates en travertin et en veines de Batin, Falaij et Duck composées de dolomite et de magnésite ont été datés par  $^{14}\text{C}$ . Cette datation indique des âges entre 1.600 à 43.000 ans ; similaires aux âges des carbonates datés entre 840 à 36.000 ans mesurés dans le massif de Nizwa (Clark et Fontes, 1990). Ces âges sont relativement jeunes, postérieurs à la mise en place de l'ophiolite sur la marge arabique.

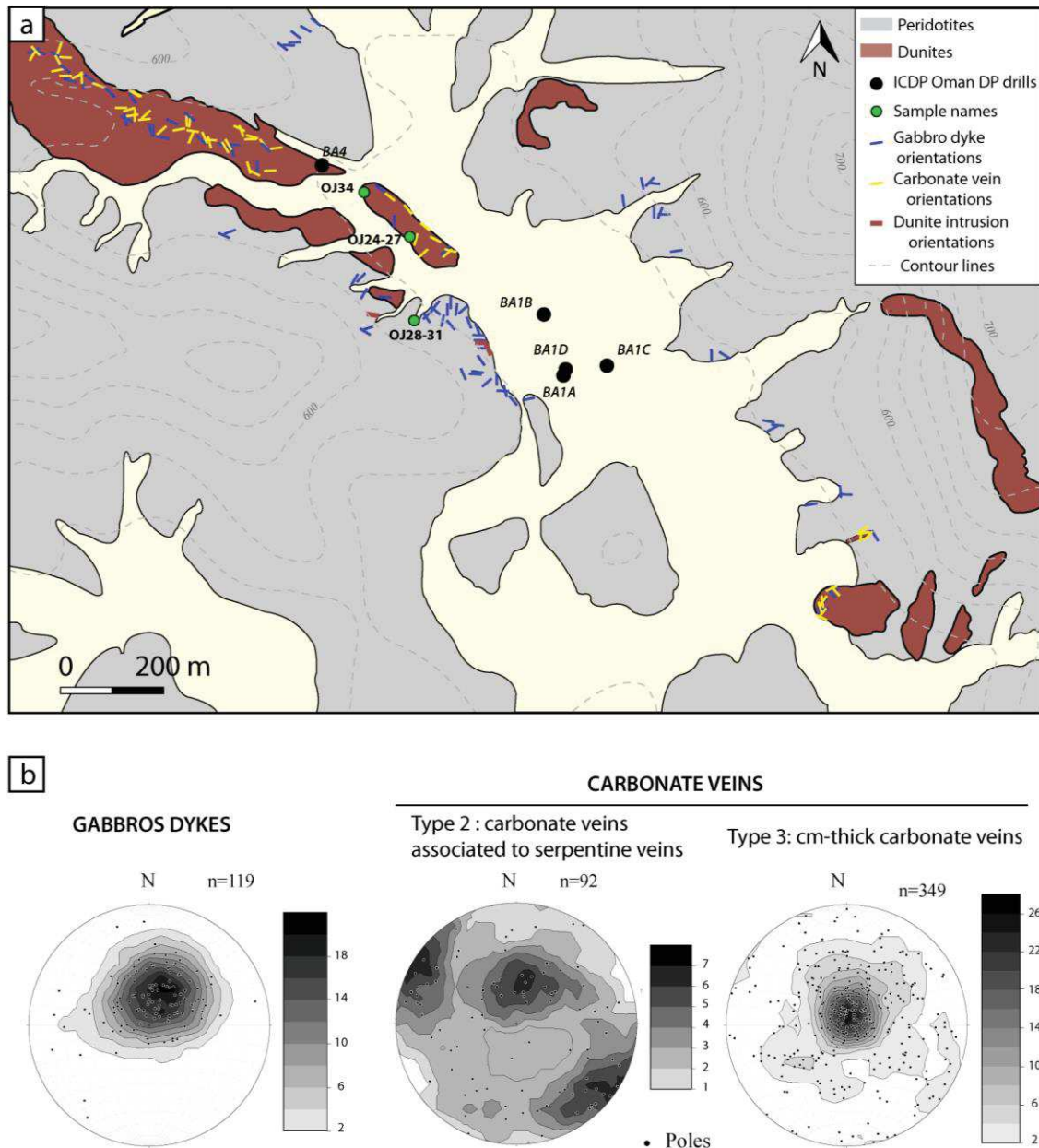
### **VIII.3 Résultats**

#### **VIII.3.1 Relations de terrain et orientations des veines de carbonate sur le site de Batin**

Les orientations des veines ont été mesurées uniquement sur le site Est de Batin qui a fait l'objet d'une étude cartographique détaillée lors de la deuxième mission de terrain. Ce site est composé de dunites présentes en bandes métriques à kilométriques dans des harzburgites. Les orientations de la foliation dans la dunite et les harzburgites encaissantes ont été mesurées préalablement par F. Boudier (communication personnelle ; Figure VIII.1). Ces mesures indiquent que les plans de foliation mantellique relevés présentent une orientation moyenne  $\sim\text{N}070\text{E}/70^\circ$  dans les harzburgites et  $\sim\text{N}128\text{E}/20^\circ$  dans les dunites.

Les péridotites du site Est de Batin sont recoupées par de nombreux filons de gabbros et des veines de carbonate(s). Les orientations de ces structures (planaires) sont représentées dans la Figure VIII.2, sous forme de carte montrant la répartition des orientations des veines et filons, et sous forme de stéréogrammes. Les filons de gabbros, présents dans les dunites et les harzburgites encaissantes, présentent une orientation préférentielle caractérisée par des plans orientés  $\sim\text{N}098^\circ\text{E}$  avec un pendage  $<30^\circ\text{SE}$ . Les veines de carbonate(s) de Batin ont des orientations assez semblables aux orientations des veines de carbonate de Wadi Dima. Les veines de carbonate(s) avec des épontes de serpentine et/ou associées à des veines sombres, semblables au Type 2 de Wadi Dima, ont deux orientations principales avec des plans orientés

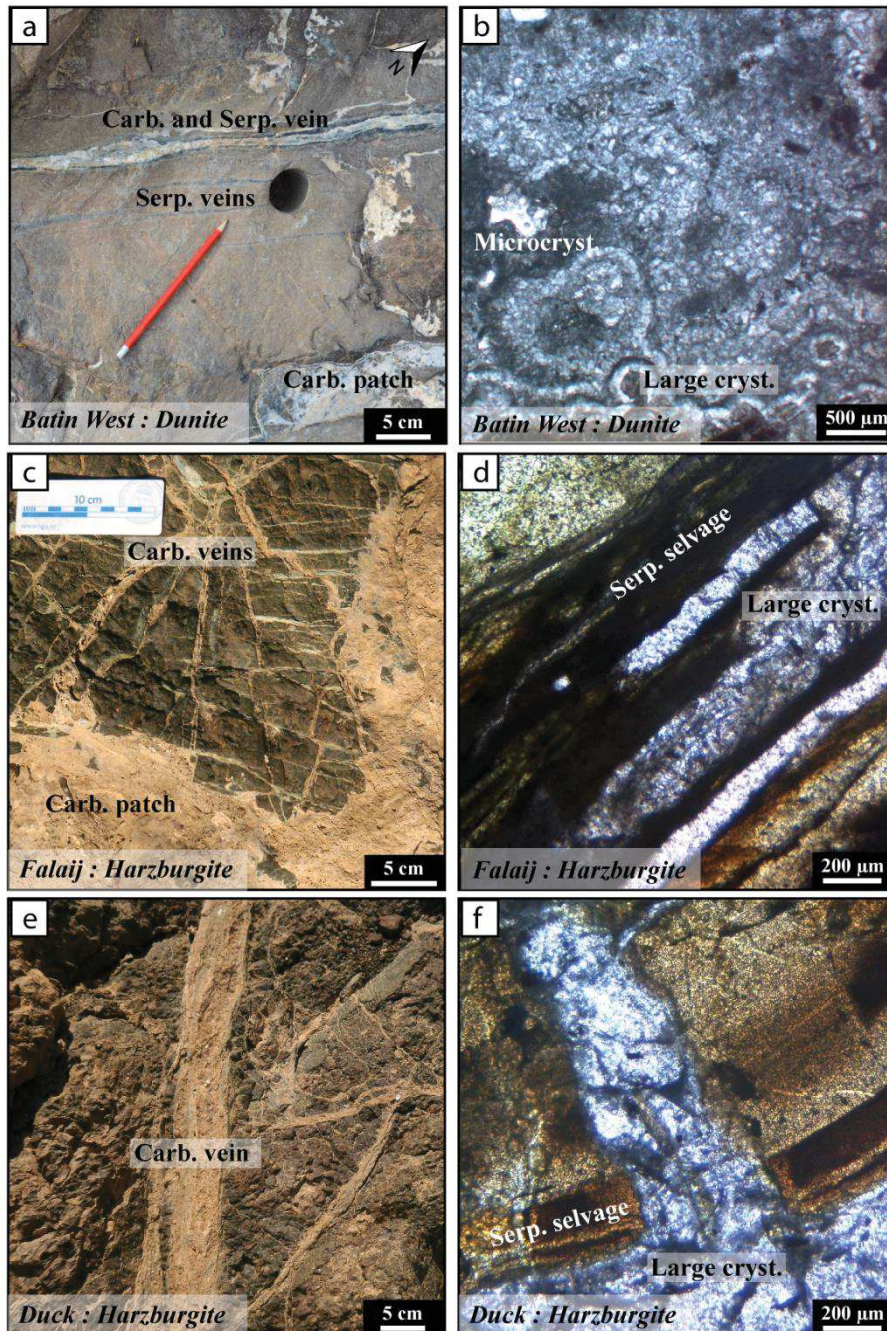
~N102E/40° et à N030 subvertical (VIII.2 et 3). Les deux premiers groupes d'orientations sont parallèles et suborthogonaux, respectivement, à la foliation mantellique mesurée dans la bande de dunite. Le dernier groupe, qui prédomine dans les veines de carbonates semblables au Type 3 de Wadi Dima est subhorizontal, caractérisé par une orientation préférentielle N121E/07°. Ces orientations montrent, de la même manière qu'à Wadi Dima, un contrôle de l'anisotropie et de la fabrique initiale du manteau sur la formation des veines de carbonates. Cependant à Batin, les veines les plus nombreuses (n=349) sont celles semblables aux veines de Type 3 de Wadi Dima.



**Figure VIII.2:** (a) Geological and structural map of Batin East site with the location of OmanDP drill sites (BA1-A, B, C, D, BA4) and the analyzed samples (17OJ25, -26). Orientations of gabbro dikes (in blue) and carbonate veins (in yellow) measured in principally in dunite and in enclosing harzburgites are reported. (b) Lower hemisphere equal area projections plotted as poles to planes, Kamb contours (interval: 2% area; n is the number of measurements) of gabbroic dikes and Type 2 carbonate veins associated with serpentine veins and thick Type 3 carbonate veins.



Une étude préliminaire (Y. Maillard, stage de Master 1 sous la direction de B. Célérier et E. Oliot) a permis, à partir des images optiques (QL40 OBI ; Optical Borehole Imager) de la paroi du puits du forage BA-1A, d'identifier les fractures et veines, et de pointer leurs orientations. Une famille dominante de fractures est caractérisée par une orientation préférentielle  $\sim N048E/31^\circ$ . Cette famille majeure, qui n'a pas été caractérisée pétrologiquement, pourrait correspondre aux filons de gabbros et/ou aux veines de carbonate(s).



**Figure VIII.3:** Photographs and microphotography (plane-polarized light; PPL) of carbonate vein networks showing vein density and field relationships and morphologies at different scale (a, b) hosted in Batin dunites (c, d) hosted in Falaij harzburgites and (e, f) hosted in Duck harzburgites.



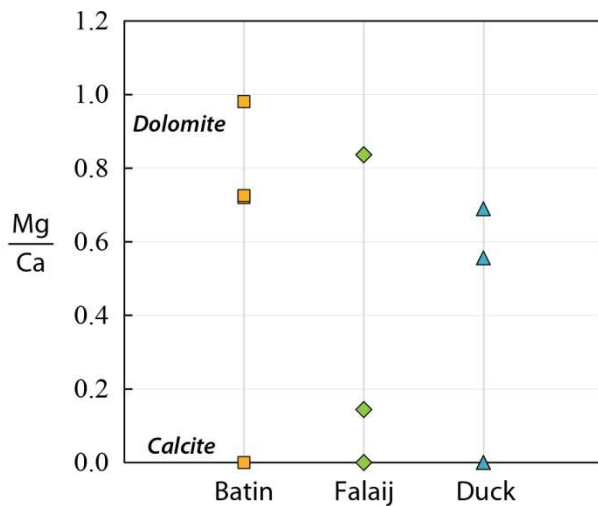
### VIII.3.2 Minéralogie des veines de carbonates des sites de Batin, Falaij et Duck

La minéralogie des veines de carbonate des sites de Batin, Falaij et Duck a été déterminée et reportée dans les Figures VIII.3 et 4 et Table VIII.1. Cependant, seules les veines de carbonate, similaires aux Type 2 de Wadi Dima, avec de la serpentine sombre aux épontes et/ou associées à des veines de serpentine ont été analysées (Figure VIII.3); excepté l'échantillon 15OS18. La composition en éléments majeurs a été déterminée sur deux échantillons sur le site Batin Ouest (15OS19 et 15OS18). L'échantillon 15OS18 comprend une veine de carbonate à aspect uniforme et blanc laiteux à l'affleurement. Des analyses MEB ont révélées la présence de magnésite comme composant principale de la veine de carbonate de l'échantillon 15OS18 (non répertoriées). La veine de carbonate de l'échantillon 15OS19 est composée de larges cristaux, essentiellement de calcite, présents sur les bords de la veine et en géode ainsi que des microcristaux ; composés de calcite et dolomite (VIII.3). La composition en éléments majeurs de cette veine de carbonate indique une composition allant du pôle pure calcite au pôle dolomite (Mg/Ca = 0 à 1 ; Table VIII.1 ; Figure VIII.4).

*Table VIII.1: Major elements compositions (wt%) of dunite-hosted carbonates in Batin area (Wadi Tayin Massif, Oman Ophiolite).*

Site	Batin	Batin	Batin	Batin	Falaij	Falaij	Falaij	Duck	Duck	Duck	Duck	Duck
Sample	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS36	15OS36	15OS36	15OS27	15OS27	15OS27	15OS27	15OS27
Type	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.00	0.03	0.02	0.04	0.07	0.09	0.06	0.11	0.02	0.04	0.03	0.05
<b>FeO</b>	0.00	0.03	0.05	0.10	0.21	0.09	0.08	0.03	0.04	0.01	0.02	0.06
<b>MnO</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.74	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
<b>MgO</b>	0.00	19.14	16.82	21.53	0.00	21.35	4.66	16.22	19.25	0.00	0.00	0.00
<b>CaO</b>	59.64	36.99	32.27	30.54	62.07	35.52	45.17	40.58	38.81	60.19	60.95	60.20
<b>Total</b>	59.67	56.25	49.20	52.29	62.38	57.15	50.86	57.10	58.21	60.29	61.08	60.35
<b>Recalculated numbers of ions on the basis of 6Ox</b>												
<b>Fe</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Mn</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Mg</b>	0.00	0.47	0.42	0.53	0.00	0.53	0.12	0.40	0.48	0.00	0.00	0.00
<b>Ca</b>	1.06	0.66	0.58	0.54	1.11	0.63	0.81	0.72	0.69	1.07	1.09	1.07
<b>Total</b>	1.06	1.14	0.99	1.08	1.11	1.16	0.93	1.13	1.17	1.07	1.09	1.07
<b>Mg/Ca</b>	0.00	0.72	0.73	0.98	0.00	0.84	0.14	0.56	0.69	0.00	0.00	0.00

Les veines de carbonate associées à des veines de serpentines à Falaij et Duck ont été analysées dans un seul échantillon (Falaij : échantillon 15OS35 et Duck : échantillon 15OS27). Elles sont également composées de calcite et de dolomite essentiellement ; avec des compositions s'étalant du pôle calcite au pôle dolomite (Falaij : Mg/Ca = 0 à 0.8 et Duck : Mg/Ca = 0 à 0.7 ; Figure VIII.4).

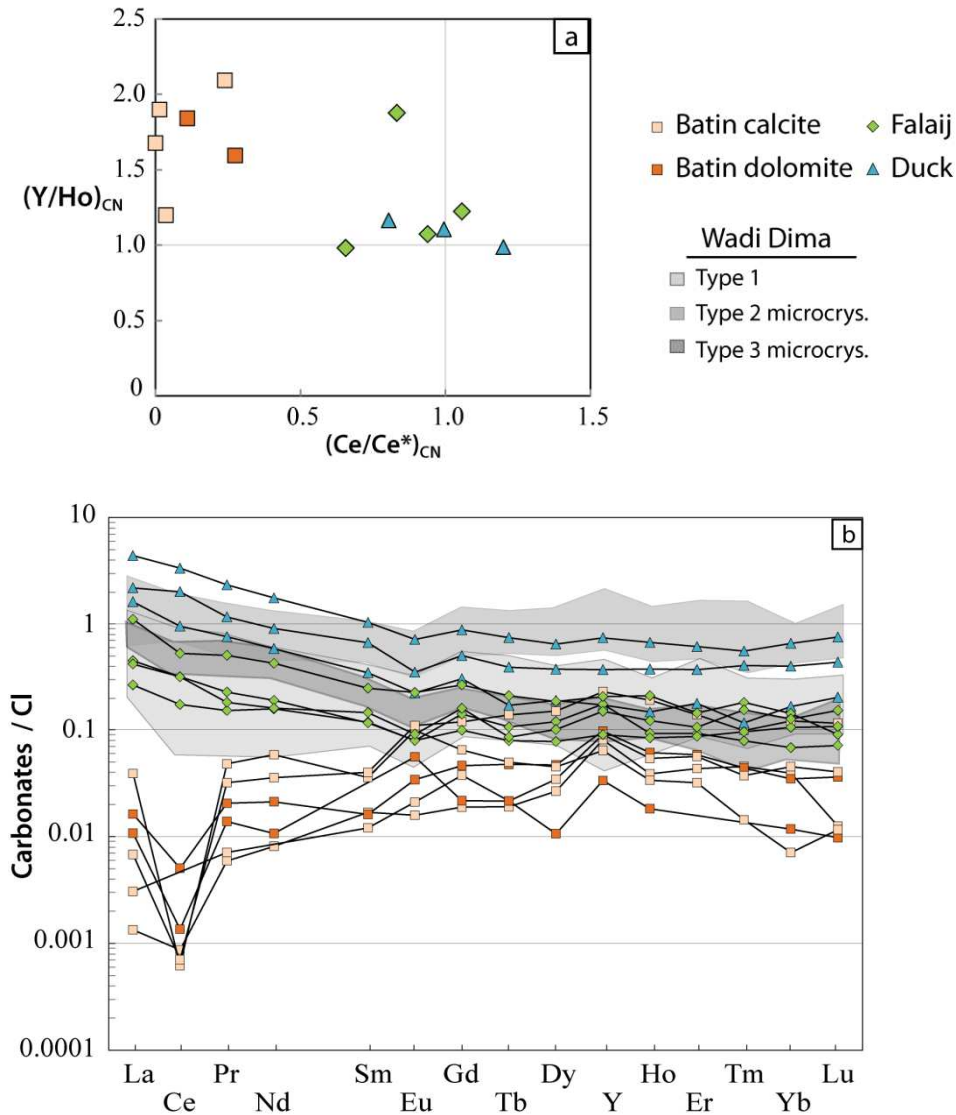


**Figure VIII.4:** Cationic Mg/Ca ratio measured in peridotites-hosted carbonates at Batin, Falaij and Duck. Carbonates have compositions ranging from the calcite to the dolomite end-members.

### VIII.3.3 Eléments en traces des veines de carbonates des sites de Batin, Falaij et Duck

Les éléments en traces des veines de carbonate dans les péridotites de Batin, Falaij et Duck sont reportés sur la Figure VIII.5 et dans la Table VIII.2. La veine de carbonate de l'échantillon 15OS19 dans la dunite de Batin a une faible composition en REE ( $Yb < 0.1 \times C1$ -chondrite) comparés aux carbonates de Wadi Dima, de Falaij et de Duck. Les spectres sont caractérisés par une anomalie négative en Ce ( $(Ce/Ce^*)_{CN} < 0.3$ ) et une anomalie positive en Y ( $(Y/Ho)_{CN} = 1.2-2.1$ ), encore plus prononcées que dans les carbonates de Type 1 de Wadi Dima et similairement aux carbonates océaniques hydrothermaux (Bach et al., 2011; Schroeder et al., 2015 ; Figure VIII.5). Ces fractionnements en Ce et Y sont typiquement observés dans les serpentinites et les carbonates formés par interaction entre un fluide dérivé de l'eau de mer et les roches mantelliques (Bau, 1991 ; Bach et al., 2011; Schroeder et al., 2015 et Eickmann et al., 2009).

Les veines de carbonate dans les harzburgites de Falaij et de Duck ont une composition en élément en traces relativement similaire, caractérisée par un enrichissement en REE ( $Yb = 0.07-0.6 \times C1$ -chondrite) comparé aux carbonates de Batin et un spectre enrichi en LREE relative au HREE (Figure VIII.5). La composition en REE des veines de carbonate à Falaij et Duck est similaire aux microcristaux des veines de carbonate de Type 2 et 3 de Wadi Dima. On peut également noter que les veines de carbonate de Duck ( $Yb = 0.16-0.6 \times C1$ -chondrite) sont légèrement plus enrichies en REE que celles de Falaij ( $Yb = 0.07-0.14 \times C1$ -chondrite). Les spectres n'indiquent pas ou des faibles anomalies en Ce ( $(Ce/Ce^*)_{CN} = 0.7-1.2$ ) et en Y ( $(Y/Ho)_{CN} = 1-1.2$ ) ; excepté une analyse d'un carbonate de Falaij qui a  $(Y/Ho)_{CN} = 1.9$ .



**Figure VIII.5:** (a) Plot  $(Y/Ho)_{CN}$  versus  $(Ce/Ce^*)_{CN}$  in peridotites-hosted carbonates at Batin, Falaij and Duck showing strong negative Ce anomalies and positive Y anomalies in Batin carbonates compared to Falaij and Duck carbonates; (b) Chondrite normalized Rare Earth and Yttrium (REE-Y) compositions of peridotites-hosted carbonates at Batin, Falaij and Duck. The composition of harzburgites-hosted carbonates in Wad Dima (Noël et al., 2018) is shown for comparison.

### VIII.3.4 Compositions isotopiques en oxygène et en carbone dans les carbonates du site de Batin

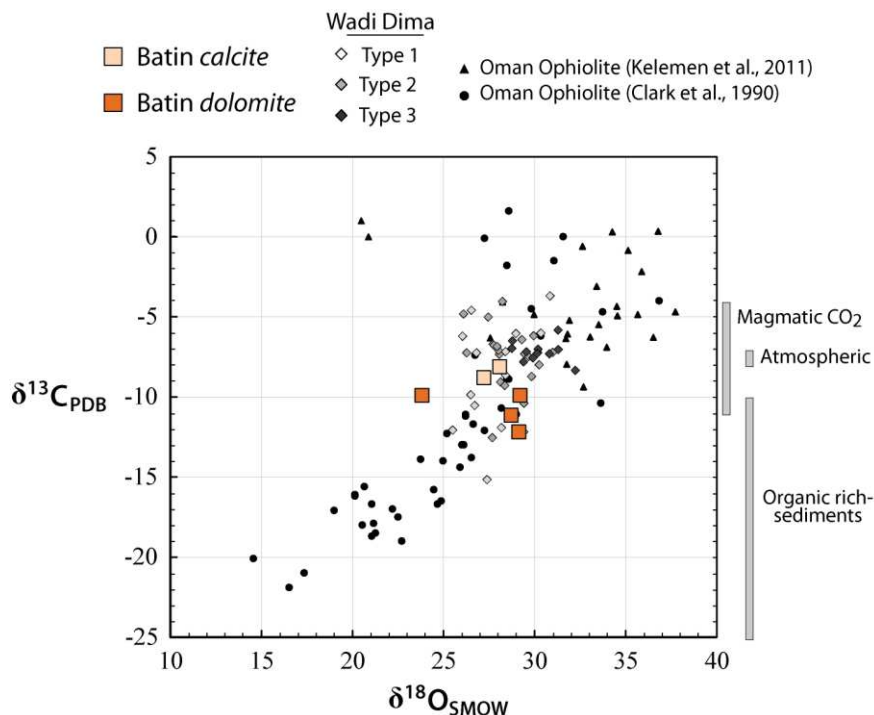
La composition isotopique en oxygène et en carbone a été mesurée avec un spectromètre de haute de haute résolution (SHRIMP-SI, Canberra, Australie) en utilisant une approche in situ uniquement dans la veine de carbonate de l'échantillon 15OS19 de la dunite de Batin (Batin Ouest). Cette analyse est répertoriée dans la Figure VIII.6 et la Table VIII.3.

*Chapitre VIII : Carbonatation à Batin, Falaij et Duck*

*Table VIII.2: Trace element compositions (ppm) of dunite-hosted carbonates in Batin area (Wadi Tayin Massif, Oman Ophiolite).*

Site	Batin	Batin	Batin	Batin	Batin	Batin	Duck	Duck	Duck	Falaij	Falaij	Falaij	Falaij
Sample	150S19	150S19	150S19	150S19	150S19	150S19	150S27	150S27	150S27	150S36	150S36	150S36	150S36
Type	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein
CaO (wt%)	24	24	24	24	24	43	43	43	43	25	25	1	25
SiO2 (wt%)	0.02	0.05	0.03	0.05	0.02	0.04	0.29	0.66	0.7	0.7	0.3	0.4	0.7
Sc	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.05	0.41	1.13	1.0	0.1	0.2	0.3	0.2
Ti	0.30	0.50	b.d.	0.83	b.d.	b.d.	27.54	141.8	127.2	3.7	20.6	40.7	19.4
V	0.00	0.01	0.00	0.16	b.d.	b.d.	0.78	3.14	3.5	0.4	0.6	1.0	0.8
Cr	7.6	8.0	8.6	8.4	7.9	15.4	19.1	25.3	26.9	9.1	24.6	4.9	10.9
Mn	b.d.	0	0	8	8	0	15	44	46.1	2085	188	22.6	3649
Co	1.2	1.7	1.5	4.9	5.0	1.4	3.5	3.4	4.7	7.3	4.1	1.9	8.2
Ni	8.5	9.2	9.9	18.3	7.4	4.4	15.8	22.9	38.6	28.3	14.6	23.9	27.5
Cu	7.34	9.78	9.61	7.02	6.06	12.49	0.67	2.32	2.8	4.4	2.4	1.4	5.9
Zn	1.33	3.63	1.58	8.90	55.58	2.91	1.36	6.08	6.1	10.1	4.5	1.0	16.2
Rb	b.d.	0.012	b.d.	0.010	b.d.	b.d.	0.357	2.067	2.735	0.284	0.489	0.891	0.577
Sr	3328	2434	3170	3030	1948	2934	480	1374	2058	483	507	15	726
Y	0.107	0.129	0.120	0.044	0.085	0.302	0.227	0.967	0.487	0.231	0.272	0.120	0.198
Zr	b.d.	0.043	0.003	0.003	b.d.	b.d.	1.026	4.610	4.170	0.117	0.486	0.944	0.838
Nb	b.d.	0.002	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.065	0.384	0.346	0.009	0.056	0.094	0.052
Sb	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ba	13.2	13.2	13.2	17.8	16.4	24.4	8.2	46.2	70.8	33.7	25.1	2.6	57.9
La	0.000	0.004	0.001	0.003	0.009	0.002	0.369	1.001	0.499	0.061	0.253	0.103	0.096
Ce	0.001	0.003	b.d.	0.001	0.000	0.000	0.564	1.970	1.186	0.104	0.313	0.189	0.189
Pr	0.001	0.002	0.001	0.001	0.004	0.003	0.070	0.214	0.107	0.014	0.047	0.021	0.017
Nd	0.004	0.010	b.d.	0.005	0.027	0.016	0.265	0.791	0.409	0.072	0.193	0.087	0.073
Sm	0.003	0.002	0.002	b.d.	0.005	0.006	0.052	0.153	0.099	0.018	0.037	0.017	0.022
Eu	0.001	0.002	0.001	0.003	0.005	0.006	0.011	0.037	0.018	0.004	0.012	0.004	0.005
Gd	0.003	0.008	0.006	0.004	0.011	0.019	0.049	0.140	0.081	0.023	0.043	0.016	0.026
Tb	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.004	0.005	0.023	0.012	0.003	0.007	0.003	0.003
Dy	0.006	0.010	0.007	0.002	0.010	0.033	0.041	0.139	0.081	0.026	0.040	0.017	0.022
Ho	0.002	0.003	0.003	0.001	0.002	0.009	0.007	0.032	0.018	0.005	0.010	0.004	0.006
Er	0.006	0.008	0.008	b.d.	0.004	0.019	0.024	0.083	0.050	0.013	0.020	0.012	0.015
Tm	0.001	0.001	0.001	b.d.	0.000	0.002	0.003	0.012	0.009	0.002	0.004	0.002	0.003
Yb	0.006	0.005	0.007	0.002	0.001	0.019	0.025	0.099	0.060	0.010	0.022	0.016	0.019
Lu	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.004	0.016	0.009	0.002	0.002	0.002	0.003
Hf	b.d.	0.001	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.026	0.119	0.113	0.002	0.013	0.022	0.019
Ta	b.d.	0.011	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.004	0.036	0.026	0.001	0.005	0.008	0.026
Pb	0.015	0.031	0.011	0.044	0.052	0.030	0.100	0.679	0.534	0.051	0.370	0.046	0.104
Th	b.d.	0.001	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.131	0.369	0.290	0.011	0.056	0.067	0.034
U	b.d.	0.000	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.049	0.074	0.064	0.010	0.009	0.012	0.012

La veine de carbonate de Batin analysée (15OS19) a des compositions en  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  allant de -8.1 à -8.8‰ pour la calcite et de -9.9 à -12.2‰ pour la dolomite. Ces compositions sont comparables à la gamme inférieure des carbonates de Type 1 et de Type 2 de Wadi Dima (Figure VIII.6). En effet, elles correspondent aux compositions en  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  les plus légères. La composition en  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  des carbonates de Batin varie de 27.2 à 28.1‰ pour la calcite et de 23.8 à 29.2‰ pour la dolomite. La composition en  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  peut être utilisée comme traceur de la température de précipitation des carbonates. Les températures minimales de précipitation des carbonates (température de fermeture du système) ont été calculées en utilisant les thermomètres d'O'Neil et collaborateurs (Friedman et O'Neil, 1977) pour la calcite et de Matthews et Katz (1977) pour la dolomite. Les températures ont été calculées en supposant que les carbonates précipitent en équilibre avec les fluides interagissant avec la nappe ophiolitique d'Oman ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}} = -0.9$  ‰, Matter et al., 2006), puisque la composition en éléments traces indique des caractéristiques de carbonates océaniques. La température calculée varie de 22 et 26°C pour la calcite et 30 et 58°C pour la dolomite. Ces estimations de la température indiquent une carbonatation de relativement faible température mais dans la gamme supérieure aux températures calculées pour les larges travertins à Falij et Duck et dans le massif de Nizwa (Clark et Fontes, 1990 ; Clark et al., 1992 ; Kelemen et al., 2011).



**Figure VIII.6:** Micro-bulk carbon and oxygen isotopic compositions of calcite and dolomite of dunitites-hosted carbonates at Batin. The bulk-rock carbon and oxygen isotope composition of carbonates veins and travertine in the Oman Ophiolite (Clark and Fontes, 1990; Kelemen et al., 2011) and the micro-bulk-rock carbon and oxygen isotope composition of harzburgites-hosted carbonates in Wadi Dima (Noël et al., 2018) are shown for comparison. Likely compositions of potential carbon sources including magmatic  $\text{CO}_2$  (Früh-Green et al., 2004), atmospheric  $\text{CO}_2$  (O'Neil and Barnes, 1971), and organic rich-sediments (Zeddef et al., 2000) are presented.



**Table VIII.3:** *In situ oxygen and carbon isotope compositions (V-PDB and SMOW) determined using SHRIMP-SI and calculated temperatures (using equation from Friedman and O'Neil, 1977 and Matthews and Katz, 1976; with  $\delta^{18}O_{fluid} = -0.9\%$ ) of dunite-hosted carbonates in Batin (Wadi Tayin Massif, Oman Ophiolite).*

Sample	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19
Type	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein	Vein
Nature	cal	cal	dol	dol	dol	dol
$\delta^{13}C_{v-pdb}$	-8.1	-8.8	-11.1	-12.2	-9.9	-9.9
<b>2<math>\sigma</math> error</b>	0.44	0.53	0.48	0.50	0.48	0.48
$\delta^{18}O_{SMOW}$	28.1	27.2	28.7	29.1	29.2	23.8
<b>2<math>\sigma</math> error</b>	0.08	0.07	0.07	0.09	0.07	0.07
<b>T (°C)</b>	22	26	32	30	30	58

## VIII.4 Discussion

Les analyses réalisées sur les carbonates des autres sites d'étude de Batin, de Falaij et de Duck permettent une première comparaison avec les résultats obtenus sur les carbonates de Wadi Dima. Cependant, les mesures sont peu nombreuses et des analyses complémentaires sont indispensables afin de vérifier la représentativité de ces résultats.

### VIII.4.1 Veines de carbonate dans les dunites de Batin

Deux types de veines de carbonate recoupant les dunites à Batin, ont été distingués en fonction de leur relation structurale et de leur morphologie sur le terrain. Ces deux types de veines de carbonate sont texturalement et structuralement semblables aux veines de carbonate de Type 2 et Type 3 déterminées à Wadi Dima. On retrouve les deux plans dominants qui sont sub-verticaux et parallèles à la foliation du manteau confirmant que la distribution des fractures et des voies d'écoulement est contrôlée par l'anisotropie héritée de la péridotite. Le troisième plan dominant, est subhorizontal lié à de la décompression isostatique causée par le soulèvement et l'érosion de l'ophiolite durant le Paléocène-Éocène supérieur. Ce réseau de fractures tardives est probablement le système actuel de flux alimentant les sources alcalines et formant les travertins et les sources alcalines à Batin, comme à Wadi Dima.

Les veines de carbonate avec des épontes de serpentine et/ou associés à des veines de serpentine sont composées de larges cristaux et de microcristaux dont la composition varie entre la calcite et la dolomite, minéralogiquement similaire au Type 2 de Wadi Dima. Les différentes textures dans les carbonates de Batin ont cependant une signature géochimique (en

traces et isotopique) similaire entre elles, contrairement aux carbonates de Wadi Dima. Les veines de carbonates de Batin semblables au Type 2, ont une signature géochimique « eau de mer » observée dans les carbonates de Type 1 (veinules et nodules de carbonate) et de larges cristaux de calcite du Type 2 de Wadi Dima ainsi que dans les carbonates océanique (Bach et al., 2011 ; Schroeder et al., 2015) et les serpentines abyssales (Andreani et al, 2014 ; Boschi et al., 2006); caractérisée par une anomalie négative en Ce et positive en Y. La signature « eau de mer » est encore plus prononcée dans les carbonates de Batin comparé aux carbonates de Wadi Dima, cependant comme à Wadi Dima, les carbonates de Batin ne présentent pas d'anomalie positive en Eu typiquement observée dans les carbonates océaniques (Bach et al., 2011 ; Bau, 1991 ; Eickmann et al., 2009 ; Schroeder et al., 2015) et les serpentines abyssales (Paulick et al, 2006). Cette absence d'anomalie positive en Eu confirme qu'elle est liée soit à l'absence de plagioclase soit au faible potentiel redox Eu (III) / Eu (II) à basse température durant la serpentinisation océanique des péridotites d'Oman. Cependant les dunites de Batin présente cette anomalie positive en Eu. L'Eu est peut-être incorporé préférentiellement dans la serpentine lors des processus simultanés de serpentinisation et de carbonatation et/ ou dans d'autres minéraux formés lors de la refertilisation et/ou l'imprégnation de ces dunites.

Les veines de carbonate de Batin, semblables au Type 2 de Wadi Dima, ont des compositions isotopiques in situ en  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  similaires aux carbonates de Type 1 et de Type 2 de Wadi Dima. Les températures calculées indiquent une carbonatation de relativement basse température ( $< 63^\circ\text{C}$ ) avec une précipitation précoce de la dolomite par rapport à la calcite, similairement aux carbonates de Type 1 de Wadi Dima. Les températures calculées sont légèrement inférieures à celles obtenues dans les carbonates hydrothermaux de la lithosphère océanique ultramafique ( $T^\circ = 90\text{-}170^\circ\text{C}$ , sites ODP 1271 et 1274, Bach et al., 2011: et  $T^\circ = 75\text{-}175^\circ\text{C}$ ; 1275, Schroeder et al., 2015). Les valeurs in situ en  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  s'étendent de -8.11 à -12.2‰, suggérant une source mixte du carbone entre une contribution du carbone mantellique ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ magmatique}} \sim -5$  à  $-7$ ), et une source appauvrie en  $^{13}\text{C}$ , pouvant représenter une contribution de carbone organique réduit. Ce carbone réduit peut provenir (1) d'une activité microbienne, (2) de carbone dérivé des sédiments organiques (3) d'une production abiotique du carbone associée à la formation de molécules hydrocarbonées via la réaction de type Fischer-Tropsch (Delacour et al, 2008 ; Früh Green et al., 2004 ; Proskurowski et al., 2008). Une variation similaire en  $\delta^{13}\text{C}$  a été observé dans le chapitre précédent (Noël et al., 2018). Si les processus sont similaires ; cela impliquerait que les processus de carbonatation et de serpentinisation sont contemporains à Batin, comme à Wadi Dima.

Les veines de carbonate de Batin comprenant de la magnésite correspondant d'avantage aux veines tardives de Type 3 de Wadi Dima. Des analyses complémentaires sont nécessaires pour confirmer la temporalité de ces veines.

#### **VIII.4 2 Veines de carbonates dans les harzburgites de Falaij et Duck**

Les veines de carbonate près des sources alcalines de Falaij et de Duck sont composées également de calcite et de dolomite. Elles ont une composition géochimique en éléments traces comparable à celle des microcristaux dans les veines de Type 2 et de Type 3 de Wadi Dima. Les veines de carbonate de Falaij et de Duck montrent des abondances en LREE élevées relative au HREE, suggérant un contrôle croissant des processus de sorption sur la distribution de REE dans les fluides à faible température (Bau, 1991). La composition géochimique des veines de carbonate de Falaij et Duck suggère une précipitation à partir d'un fluide de surface alcalin riche en Ca et en Mg.

#### **VIII.5 Conclusion**

Les carbonates de Batin, de Falaij et de Duck permettent une comparaison avec les résultats obtenus sur les carbonates de Wadi Dima. Le site de Batin se distingue par sa structure complexe avec la présence de nombreux filons de gabbros et de pyroxénites et des évidences d'imprégnation magmatique. Les veines de carbonates de Batin montrent uniquement une signature « eau de mer » et non d'eau de surface, avec une contribution forte de la serpentinisation qui a lieu probablement de façon synchrone. Les températures obtenues sur les veines de serpentine mesurées dans les dunites de Batin (chapitre V) indiquent des températures relativement faibles <140°C. On suppose que cette carbonatation synchrone de la serpentinisation, a lieu durant l'hydrothermalisme océanique au cours du refroidissement de la lithosphère océanique ou durant l'obduction/mise en place de l'ophiolite avec des fluides dérivés de l'eau de mer. A la différence de Batin, les veines de carbonate de Falaij et Duck indiquent une interaction avec des fluides de surface ou sub-surface durant l'altération actuelle de l'ophiolite. Wadi Dima contient les deux générations de carbonate : les carbonates qui précipitent avec des fluides dérivés de l'eau de mer et des fluides de surface. Par conséquent, Wadi Dima, Falaij et Duck sont des sites représentatifs de l'altération moderne typique dans l'Ophiolite d'Oman alors que Batin est un site complexe structuralement et chimiquement lors de l'altération hydrothermale.

Les différences notables entre les sites sont leur localisation et leur hydrologie. Batin et Wadi Dima sont localisés au niveau de wadis dans des vallées encaissantes au centre de la section mantellique alors que les sites de Falaij et Duck sont localisés au niveau de sources alcalines intenses formant d'épais dépôts de travertins, à la base de la section mantellique, proche du socle métamorphique. Les sites de Wadi Dima et de Batin sont caractérisés par une variété de fluides comprenant (1) des fluides alcalins à fort pH~ 11.5 riches en Ca<sup>2+</sup>, OH<sup>-</sup> et pauvres en DIC (eau de Type II) précipitant essentiellement des carbonates riches en Ca (aragonite et calcite) et de la dolomite et (2) des eaux de surface à faible pH~ 8.1 riches en

Mg et en DIC et (3) des fluides mix entre des eaux alcalines et des eaux de wadi avec une composition et un pH~ 8.1 intermédiaires (Paukert et al., 2012). Les sites de Falaij et Duck sont caractérisés uniquement par des fluides alcalins à hyperalcalins pH~ 11.5-11.7 riches en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  et pauvres en DIC, formant des épais dépôts de travertins.





## *Chapitre IX:*

---

### **Discussion:**

**Overview of the principal results from the serpentization and carbonatization study in the Oman Ophiolite mantle.**

***Résumé :** Ce chapitre permet de présenter les principaux résultats obtenus durant cette thèse en répondant aux différentes problématiques exposées dans l'introduction concernant les relations temporelles et spatiales des réactions de serpentisation et de carbonatation ainsi que les hétérogénéités locales à micro-échelle.*

This thesis brings new insights on the chemical and mechanical processes driving the serpentinization and carbonatization of mantle rocks in the Oman Ophiolite. Two areas were studied: the Wadi Dima site is considered as representative of typical intense alteration zone in the Oman ophiolite mantle (similar to Falajj, Duck and Wadi Fins) while the Batin area samples a region characterized by its complex tectonic context. Results of our study of the alteration processes in these two sites allow to address the fundamental questions listed in the introduction and summarized in this section. Our studies have brought some key findings regarding:

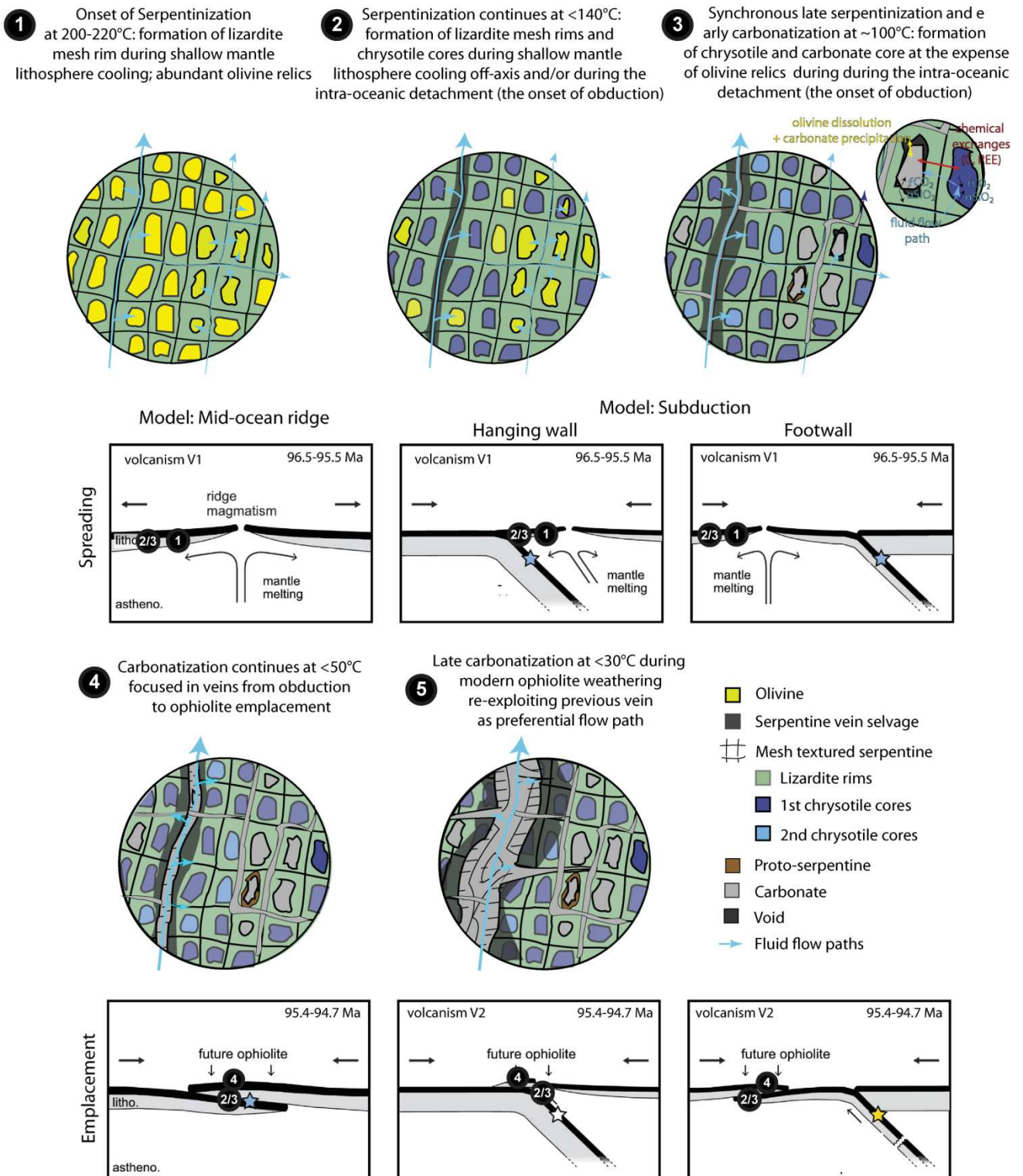
- Temporal relations between serpentinization and carbonatization especially the synchronism of early carbonatization and serpentinization.
- Spatial relations between serpentinization and carbonatization especially the control of the initial mantle structure on the orientation and distribution of preferential flow paths.
- Micro-scale chemical heterogeneity in the distribution of major and trace element, stable isotope compositions and redox state.

### **IX.1. What are the temporal relationships between serpentinization and carbonatization reactions?**

Our integrated microstructural, petro-mineralogical and geochemical studies permit to determine temporal relationships between serpentinisation and carbonatization reactions. These results allow to highlight successive episodes of mantle alteration: (1) oceanic serpentinization; (2) synchronism of serpentinization and carbonatization during subseafloor alteration and (3) continental carbonatization. Calculated temperature values show that these successive episodes of alteration occur at decreasing temperatures. However, they are calculated using empirical fractionation curves and theoretical models resulting in important uncertainties. Also, chemical and isotopic kinetics are not properly taken into account which leads to problems in temperature estimation, especially for low temperatures. For these reasons, temperature estimations need to be considered with caution. Nevertheless, our temperatures estimations are consistent with microstructural, petro-mineralogical and geochemical results thus they permit proposing a scenario for the successive episodes of serpentinization and carbonatization including temperature conditions (Figure IX.1).

#### ***Oceanic Serpentinization***

Our study of Wadi Dima serpentinized peridotites show that the onset of serpentinization starts around 180-220°C and is marked by the formation of the lizardite rims forming the mesh texture (stage 1 in Figure IX.1).



**Figure IX.1:** Schematic models of the successive episodes of serpentinization and carbonatization related to possible different stages of the geodynamic evolution of the Oman Ophiolite (models for ophiolite formation modified after Rioux et al., 2016).

Mesh texture is ubiquitous in slightly and highly altered Oman peridotites (chapter IV) and in abyssal peridotites (e.g., Andreani et al., 2007). Mesh texture formation is typical of oceanic mantle hydrothermalism. The estimated temperatures are inferior to the temperature range for optimal reaction kinetics, which is 250-300°C (Martin and Fyfe, 1970; Wegner et Ernst, Malvoisin et al., 2012). Nevertheless, these estimated temperatures in the Oman Ophiolite overlap those of oceanic serpentinites along mid-ocean ridge (Atlantis Massif, < 250°C, Boschi et al., 2008, MAR 15 ° 20'N fracture zone, < 150 ° C, Alt et al., 2007), in oceanic-continent transition (Iberian Margin, < 150 ° C, Agrinier et al., 1996, Schwarzenbach et al., 2013a) and ophiolitic serpentinites (Ligurian ophiolite, < 240 ° C, Schwarzenbach et al., 2013a).

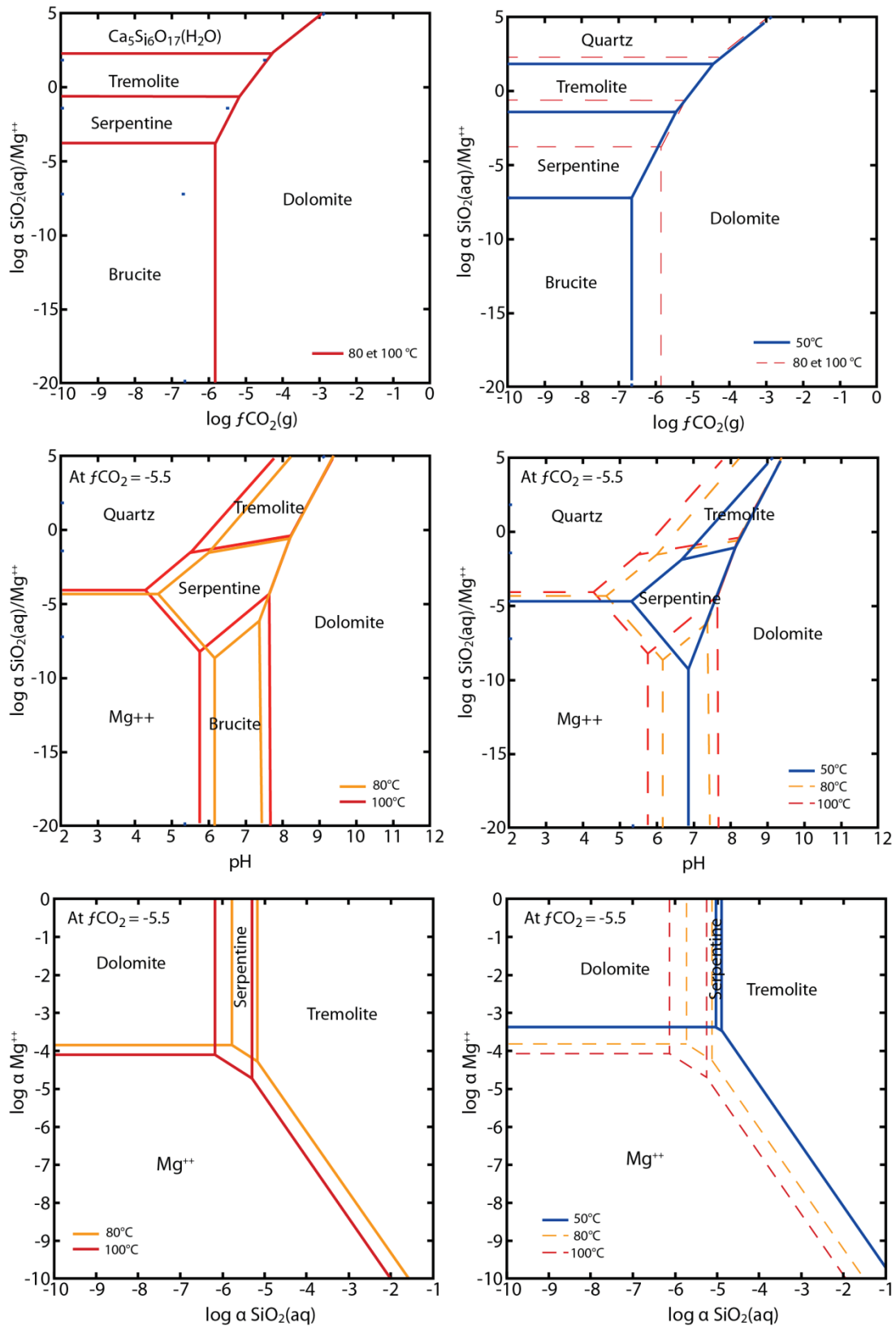
Serpentinization continues at lower temperature between 180 to 100°C with the formation lizardite rims and chrysotile (+/- lizardite) cores replacing olivine in the center of the mesh texture (stage 2 in Figure IX.1). This serpentinization stage is only observed in highly altered peridotites and it is not observed in classical oceanic serpentinites along mid-ocean ridge (e.g., Boschi et al., 2008). It is probably associated with an intense circulation of hydrothermal fluids focalized in specific zones in the reactive mantle lithosphere (in detachment fault and/or during obduction). This serpentinization stage is probably accompanied to organic carbon production via microbial activity or via Fischer-Tropsch-Type reaction producing abiogenic carbon or a combination of these two organic carbon sources (Schwarzenbach et al., 2013a, 2013b, 2016; Delacour et al., 2008).

### ***Synchronism of serpentinization and carbonatization***

Late serpentinization is contemporaneous of the onset of carbonatization at low temperature < 100°C. It forms chrysotile cores concordant with the formation of carbonate cores at the expense of the last olivine relics (stage 3 in Figure IX.1). Geochemical studies on serpentines and early carbonates emphasizes that these processes occur in oceanic setting (depleted rare earth elements, negative Ce anomalies, +/- positive Eu anomalies). Synchronism of these alteration reactions generates local chemical variability in carbon isotopic compositions and Ce anomalies. The early carbonatization temperatures overlap that of carbonates cross-cutting serpentinites in oceanic-lithosphere derived ophiolites ( $T^{\circ} < 50-150^{\circ}\text{C}$ , Northern Apennine, Schwarzenbach et al., 2013a;  $T^{\circ} = 38-77^{\circ}\text{C}$ , New Caledonia, Quesnel et al., 2016) and in hydrothermal carbonates from the oceanic ultramafic lithosphere ( $T^{\circ} = 90-170^{\circ}\text{C}$ ; ODP Sites 1271 and 1274: Bach et al., 2011;  $T^{\circ} = 75-175^{\circ}\text{C}$ ; ODP Site 1275: Schroeder et al., 2015).

We observe spatial variability in the formation of serpentines and carbonates. Chrysotile cores form in preferential flow paths while carbonate cores preferentially form in matrix with diffuse flow paths. Associated to carbonate cores, proto-serpentine is occasionally observed. Therefore the synchronism of these two reactions leads to a spatial competition

between serpentine and carbonate formation. This spatial variability during alteration reactions may be related to chemical variability: e.g., pH, alkalinity, hydrogen  $fH_2$ , carbon dioxide  $fCO_2$  and oxygen  $fO_2$  fugacity and silica and magnesium activities.



**Figure IX.2:** Thermodynamical models realized using Geochemical workbench software (GWB, llnl database) showing variation on stability of dolomite and serpentine phases relative to magnesium activity  $\alpha Mg^{++}$ , silica activity  $\alpha SiO_2$ , pH and  $CO_2$  fugacity  $fCO_2$  at 80-100°C (left) and 50°C (right).



The role of magnesium and silica activities, CO<sub>2</sub> fugacity and pH on the serpentine-carbonate transition has been explored thanks to thermodynamical modelling (Geochemical workbench software; GWB, Bethke, 1994 and 2008, Ilnl database). These models show variation on stability of dolomite and serpentine phases relative to magnesium and silica activities, pH and CO<sub>2</sub> fugacity. Conditions of these models are based on those expected during the cooling of oceanic lithosphere: P=250 bars and with low calcium activity < 0.001. Two models were realized with varying magnesium activity  $\alpha\text{Mg}^{++}$ , silica activity  $\alpha\text{SiO}_2$ , CO<sub>2</sub> fugacity  $f\text{CO}_2$ .

- The first model (Figure IX.2) indicates the field stability of serpentine, brucite, tremolite and dolomite relative to silica and magnesium activities ratio and CO<sub>2</sub> fugacity at 80-100°C with pH =8. This model indicates that: (1) if  $\log \alpha\text{SiO}_2/\alpha\text{Mg}^{++} < -4$ , brucite-dolomite transition occurs at  $\log f\text{CO}_2 \sim -6$ ; (2) if  $\log \alpha\text{SiO}_2/\alpha\text{Mg}^{++}$  is comprised between -4 to 0.5, serpentine-dolomite transition occurs at  $\log f\text{CO}_2 \sim -5$  to -6. Therefore, an increase of  $f\text{CO}_2$  in fluid can generate carbonate formation instead to serpentine.

- The second model (Figure IX.2) indicates the stability of serpentine and dolomite relative to silica and magnesium activities and pH at  $f\text{CO}_2 = -5.5$  (average limit between serpentine and dolomite stabilities in Figure IX.2) with pH =8 and at 80-100°C. This model indicate that serpentine, tremolite and brucite stability domain decrease with the temperature. At pH=8 (used for the other models), the transition serpentine-dolomite do not change with the temperature.

- The third model (Figure IX.2) indicates the stability of serpentine and dolomite relative to silica and magnesium activities at  $f\text{CO}_2 = -5.5$  (average limit between serpentine and dolomite stabilities in Figure IX.2) with pH =8 and at 80-100°C. This model indicates that: if  $\log \alpha\text{Mg}^{++} > -4$ , dolomite-serpentine transitions occur at  $\log \alpha\text{SiO}_2 \sim -6$  and at  $\log \alpha\text{SiO}_2 > -5$  tremolite is stable. Therefore, a decrease of  $\log \alpha\text{SiO}_2$  can generate carbonate formation instead to serpentine.

Formation of carbonate in matrix and serpentine in preferential fluid flow path may be related to pH,  $f\text{CO}_2$  and  $\alpha\text{SiO}_2$  variability induced by:

- heterogeneity in the rock compositions: the presence of fluid inclusions in olivine which can release locally CO<sub>2</sub> and allowing carbonate formation at local scale

- the fluid: (1) high  $\alpha\text{SiO}_2$  in preferential flow paths allow to precipitate serpentine and a decrease of  $\alpha\text{SiO}_2$  in fluids infiltrating the background allow to precipitate carbonate in matrix; (2) decrease in fluid mass generating an increase of  $f\text{CO}_2$  in fluid allowing to precipitate carbonate.

Therefore, serpentinization and carbonatization processes are controlled by the variability in chemical properties of fluid and/or rock and by the fluid flow paths distribution, which is controlled by initial mantle structure (see IX.3)

### ***Continental carbonatization***

The formation of carbonates continues at sub-surface and surface temperatures  $<50^{\circ}\text{C}$ , in veins (stage 4, Figure IX.1). The formation of carbonate veins records the transition from oceanic diffuse- rock-dominated to cold continental fluid-focused hydrothermal systems. Thermodynamic models (Figure IX.2) indicate that dolomite/carbonate stability field is extending at the expense of serpentine stability field at  $50^{\circ}\text{C}$  compared to  $80\text{-}100^{\circ}\text{C}$ .

Carbonate veins is modulated by the chemical composition of the infiltrating  $\text{CO}_2$ -bearing fluids. The composition of carbonates is related to the composition of the fluid source(s) and/or interactions with carbonates already present in the fractures (evidence of recrystallization in Type 2; Chapter VII). Carbonate veins records various chemical fluid compositions: from subducted sediment-derived fluids to sub-surface fluids and meteoric waters. Late carbonatization forms thick pluri-cm carbonate veins at ambient temperature ( $<30^{\circ}\text{C}$ ; mean surface temperature in Oman; stage 5, Figure IX.1). They are similar to veins previously studied by Clark and Fontes, 1990, Clark et al., 1992, Kelemen and Matter, 2008 and Kelemen et al., 2011, recording similar low carbonate precipitation temperatures ( $<50^{\circ}\text{C}$ ). This late fracture network probably became one of the main natural hydraulic plumbing systems feeding (or being fed by) modern wadis and alkaline springs in the Oman mountains.

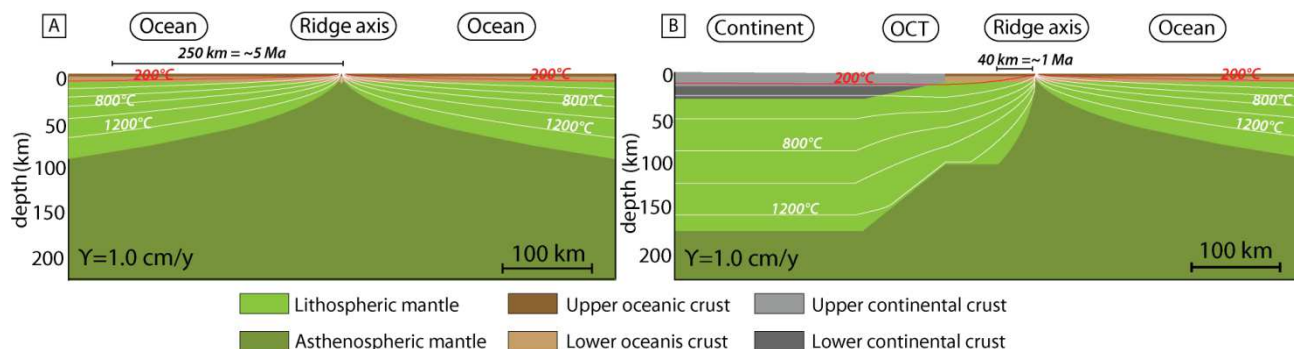
Our study allowed to document successive episodes of mantle alteration: from (1) oceanic serpentinization at  $<180\text{-}220^{\circ}\text{C}$ ; (2) the synchronism of late serpentinization and early carbonatization at  $<100^{\circ}\text{C}$  during seafloor alteration to (3) continental carbonatization at  $<50^{\circ}\text{C}$ .

## **IX.2 How are the successive stages of mantle alteration related to different geodynamic settings from the ridge to the ophiolite emplacement?**

These successive episodes of serpentinization and carbonatization can be related to different stages of the geodynamic evolution of the Oman Ophiolite. We propose a scenario in relation of the state of knowledge on the chronology of the Oman Ophiolite history (Figure IX.1). However, the relative chronology proposed here is not yet constrained by absolute dating, which constitutes one of the next steps planned in future works.

Serpentinization occurs in oceanic setting either (1) during the cooling of the shallow mantle lithosphere from the flanks of the mid-ocean ridge: at the spreading center and/or at the hanging wall or footwall of the subduction zone and/or (2) during the onset of obduction (Figure IX.1). This implies that seawater- derived fluids can circulate through the newly formed oceanic lithosphere and induce serpentinization from  $200\text{-}220^{\circ}\text{C}$  down to  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ .

Geochemical analyses of carbonates show that the earliest stages of carbonatization (110-80°C) occur also in an oceanic setting (depleted rare earth elements, negative Ce anomalies, +/- positive Eu anomalies, carbon isotopic variability) and that these processes were contemporaneous to serpentinization.



**Figure IX.3:** Thermal evolution of oceanic lithosphere (A) classical conductive cooling of the mid-ocean ridge model (B) model assuming the presence of continental margin at proximity of the mid-ocean ridge creating a thermal anomaly (adapted from Duret et al., 2016).

Figure IX.3 shows the thermal evolution of the oceanic lithosphere according to (1) the conductive cooling model classically used for oceanic lithosphere (e.g., Parsons and McKenzie, 1978) and (2) a model assuming the presence of continental margin at proximity of the mid-ocean ridge creating a thermal anomaly (Duret et al., 2016). In the ridge model, a distance of >250 km from the ridge axis and thus an age of the oceanic crust > 5 My, is necessary to obtain temperature ~200°C in the shallower parts of the mantle lithosphere. In the continental margin model (Duret et al.2016), a distance of > 40 km from the ridge axis and thus an age of the oceanic crust > 1 My, is necessary to obtain these temperatures. Recent high-precision Pb dating by Rioux et al. (2016 and references therein) documents an oceanic accretion occurring from 96.12-95.50 Ma and rapidly following by the onset of convergence from 95.29-95.08 Ma (Figure IX.3). Therefore, oceanic lithosphere needs to be rapidly cooled to obtain serpentinization and early carbonatization temperatures < 200°C near the ridge axis.

Hydrothermalism can induce a faster cooling system via circulation of low temperature seawater- derived fluid through mantle lithosphere along fractures and cracks (Sclater et al., 1980, Davis and Elderfield, 2004). In this case, fluids may circulate and focus in specific zones in the reactive mantle lithosphere, using large faults and/or following magmatic channels. This would permit to the fluids to penetrate through the oceanic lithosphere and cause an intense circulation of hydrothermal fluids. In summary, we need to consider thermal continental margin model allowing thermal anomaly (Duret et al.2016) and/or an intense hydrothermal cooling of the shallow mantle lithosphere to explain our results on serpentinization and carbonatization temperatures. A model more adapted to

hydrothermalism cooling in the Oman lithosphere taking account cracks and fracturing abundance and seawater-derived fluids propagating in mantle will bring new contains on our scenario.

The thermal models in Figure IX.3 show that it is difficult to explain our results on serpentinization and carbonatization temperatures with a classic “oceanic lithosphere cooling” model. The onset of obduction generates thermal anomaly in mantle lithosphere and an intense hydrothermal fluids circulation allowing low temperature alteration in the obducted lithosphere (Duretz et al.2016). Low temperature serpentinization (<140°C; stage 2 and 3; Figure IX.1) and early carbonatization (<110°C; stage 3; Figure IX.1) are probably generated by this intense circulation during the onset of obduction, with seawater-derived fluids bearing CO<sub>2</sub> focusing along the intra-oceanic detachment at the interface with the obducted lithosphere.

Carbonatization continues during detachment and obduction, interacting with subducted sediment-derived fluids and starts to focus in cracks (Figure IX.1). The subducted sediments are probably Hawasina nappes sediments composed of Ca-rich sediments and turbidities (see Chapter II.1). Fluids derived from these subducted sediments are enriched in calcium and permit to precipitate calcite in veins. Carbonate veins records the transition from oceanic domain to continental domain. Our study show that carbonate start to focusing in veins at < 50°C and thus at higher temperature than the mean surface temperature in Oman. A strong thermal gradient in the obducted lithosphere (Hacker et al., 1996) will permit to obtain these carbonatization temperatures during obduction stage.

Their formation continues during ophiolite emplacement and until today with sub-surface fluids and meteoric waters interactions. Late carbonate veins re-activate previous carbonate veins and were probably triggered a change in stress field resulting from ophiolite uplift during the Oligocene to early Miocene. This modern carbonate veins represent an essential component of the Oman Ophiolite hydrogeological systems feeding alkaline springs and wadis. Circulation of wadi waters and groundwater with high pH (up to 10), low dissolved inorganic carbon and high Mg<sup>2+</sup> and low Ca<sup>2+</sup> (Paukert et al., 2012) thought the exposed mantle lithosphere permit surface weathering. These Mg-rich fluids permit to precipitate dolomite and magnesite in veins (Bompard et al., 2016).

The successive stages of mantle alteration document the transition from oceanic hydrothermalism during the mantle lithosphere cooling at mid-ocean ridge to ophiolite emplacement and modern continental weathering. Serpentinization and carbonatization processes are controlled by geodynamic settings.

### **IX.3 What are the preferential pathways for fluids circulation?**

Serpentinization starts by forming lizardite rims constituting the mesh texture and continues forming chrysotile cores in the center of the mesh texture, contemporaneous to early carbonate formation. In this low permeability system, fluid are localized in nanoporosity and/or in pore scale mechanical weaknesses and local heterogeneity: e.g., at the interface between lizardite mesh rims and olivine or in the center of lizardite rims acts as the preferential flow path (Peuble et al, 2018; Plümper et al., 2012; Lafay et al., 2018). Carbonate veins formation marked the transition from diffuse penetrative system to a system where fluid flow is focused in preferential flow paths by dilatant fractures forming veins. Distribution and orientation of serpentine mesh texture and carbonate veins is controlled by the development of microcracks and fractures during the Oman Ophiolite alteration. Stress distribution varies from mid ocean-ridge to convergence-obduction and ophiolite emplacement.

Our data suggest that micro-cracks and fracture distribution and orientation, during serpentinization and carbonatization, are strongly control by the initial mantle structure (anisotropy) and olivine fabric. The initial mantle anisotropy will determine the distribution of serpentine veins; serpentine veins and wallrock will act in turn as main flow paths for carbonatization. Cracking is the principal mechanism facilitating the complete alteration of mantle lithosphere. Several mechanisms permit to initiate micro-crack and fractures during alteration processes: thermic and regional tectonic stress contribution (e.g., thermic retraction; Boudier et al., 2005, 2009), reaction-driven cracking (e.g., Jamtveit et al., 2009; Kelemen et al., 2011; Kelemen and Hirth, 2012; Macdonald and Fyfe, 1985; Plümper et al., 2012; Rudge et al., 2010; Zhu et al., 2016) and/or a combination of thermal and tectonic stresses (Rouméjon and Cannat, 2014).

The relationship between olivine fabric and micro-cracks localization may be explained by a combination between localization of stress in etch pits during olivine dissolution (Peuble et al, 2015a, 2018; Plümper et al., 2012) and olivine retraction during the earliest stages of mantle cooling from magmatic to hydrothermal domains; while reaction-driven cracking induced during serpentinization cannot explain this relationship. Heterogeneity in peridotites (e.g., variations in permeability and composition of serpentinized harzburgites) can also generate localization of micro-cracks as preferential flow paths. Therefore, localization of micro-cracks and fractures in mantle peridotites is mainly controlled by olivine fabric and initial mantle structure and/or by local heterogeneity during alteration processes. Micro-cracks probably formed during hydrothermal oceanic alteration are re-exploited by larger cracks and fractures forming carbonate veins (Type 2, Chapter VII). Regional tectonic stress may control late carbonate veins orientation (Type 3, Chapter VII) during Oligocene to early Miocene ophiolite uplift



We can notice that the totality of mantle lithosphere at mid-ocean ridge or in ophiolite is not completely altered, similarly to our studied sites in Oman Ophiolite (Wadi Dima and Batin). The question that arises concerns the localization of alteration a larger scale. The Oman mantle section is mostly partially serpentinized (30 to 60%) and occasionally completely serpentinized (up to 100% in low relief areas; Boudier et al., 2009; Kelemen et al., 2011). This intense alteration is observed in several areas: Wadi Fins, Duck, Falajj, Wadi Dima and Batin (Kelemen and Matter, 2008; Noël et al., in press). The localization of this intense alteration may be explained by: (1) localization of hydrothermal flux in fracture through the mantle lithosphere and/or (2) mantle heterogeneity at large scale related to perturbed and complex area (e.g. transition between lithology and/or mantle structure heterogeneity).

Wadi Dima and Batin are located near a mantle diapir which may create microcracks and facilitate fluid propagation. These two sites also display the presence of numerous magmatic intrusion (gabbroic and clinopyroxenite dikes) and evidence of magmatic impregnation showing the presence of flow path for magmatic channels and dikes and possibly for hydrothermal fluids.

Fluid circulation is first diffuse and penetrative in micro-cracks through the reactive mantle and then it is focused in fractures forming veins. Distribution and orientation of micro-cracks and fracture are strongly controlled by the initial mantle structure.

#### **IX.4 Is there a micro-scale chemical variability during serpentinization and carbonatization reactions?**

Our studies have uncovered significant local heterogeneity in in-situ geochemical and stable isotope analyses compared to micro-bulk-rock analyses. This local heterogeneity is highlighted by carbon isotope heterogeneity in carbonate cores (Type 1, chapter VII), Ce anomalies variability in serpentine (chapter IV) and redox and iron distribution variability in serpentine (chapter V and VI). These geochemical heterogeneities reflect local pore-scale reactive processes in poorly connected peridotites.

The variability of carbon isotopic compositions measured in carbonate cores and negative to positive Ce anomalies measured in serpentine may result from the synchronism of carbonatization and serpentinisation reactions. Competitive serpentinization and carbonatization may be controlled by local scale fluid-mineral reactions, especially local variabilities in magnesium, calcium and silica activities and/or CO<sub>2</sub> fugacity (Figure IX.1). Local increase of  $\alpha\text{SiO}_2$  will be in favor of serpentine formation and local increase of  $f\text{CO}_2$  or  $\alpha\text{Mg}^{++}$  will be in favor of carbonate cores formation. There is a mutual local control between serpentinization and carbonatization. Our studies have also shown the role of the initial

mantle structure on the spatial distribution and orientation of flow paths and on the development of geochemical heterogeneities during hydrothermal alteration.

Batin serpentinization study has highlighted the formation of an uncommon texture in rings ("fingerprint") at the expense of olivine, marked by chemical variation in Fe-Mg in serpentine at small-scale. These features may record possible redox variability at microscale and disequilibrium oxygen isotopic composition. They are interpreted as resulting from local disequilibrium in the transport-nucleation-reaction processes that may be related to several parameters: high temperature gradient, redox, fluid composition, and permeability.

The reaction paths and effective kinetics of serpentinization and carbonatization reactions are controlled by micro-scale chemical variabilities: (1) local variations in carbon isotope and trace element compositions during the synchronism of serpentinization and carbonatization in the subseafloor and, possibly, (2) iron redistribution and changes in iron speciation during oceanic serpentinization in the complex Batin region.

## Conclusions et Perspectives

***Résumé:** Ce chapitre aborde l'impact des résultats obtenus sur notre connaissance des bilans chimiques globaux et sur les contextes géologiques contrôlant la production d'hydrogène et le stockage du CO<sub>2</sub>. Des calculs concernant les bilans de stockage du CO<sub>2</sub> atmosphérique et dissout dans les océans sont réalisés. Pour finir, les futurs travaux et les perspectives sont synthétisés.*

## **X.1 Contribution of serpentinization and carbonization to global hydrogen and carbon budget**

My thesis brings new insights concerning temporal and spatial relations between serpentinization and carbonatization in completely altered areas. This intense alteration plays a role on the chemical exchanges between hydrosphere, lithosphere and atmosphere and needs to be access to determine whether if it needs to be taken into account in global carbon and hydrogen budget. This chapter permits to address the last fundamental question of my thesis on the contribution of serpentinization and carbonization to global chemical budget and on H<sub>2</sub> production and CO<sub>2</sub> capture and storage from oceanic to continental domain.

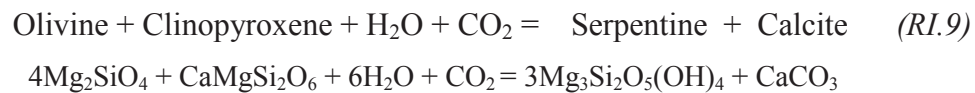
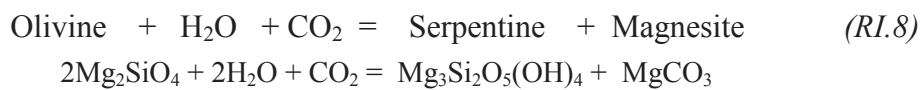
### **X.1.1 Impact on the storage of atmospheric CO<sub>2</sub>**

Kelemen and Matter (2008) calculated in situ CO<sub>2</sub> mineral trapping in ~45 travertines and associated carbonate veins formed at and near the surface and in alkaline springs, including Duck, Kharma, Fins, Batin and Falaj travertines. They comprise a total of  $\sim 5.5 \cdot 10^7$  m<sup>3</sup> of exposed travertine and calcite-rich veins, corresponding to the trapping of at least 10<sup>11</sup> kg of CO<sub>2</sub> stored in solid state. <sup>14</sup>C dating in these travertines and calcite-rich veins indicates ages ranging from 1,600 to 43,000 years, similar to previously measured range of 840 to 36,000 years (Clark and Fontes, 1990). The estimated mass of CO<sub>2</sub> trapped in travertine and calcite-rich veins and the average of their ages of 26,000 years indicate that  $\sim 4 \cdot 10^4$  tons of atmospheric CO<sub>2</sub> are consumed per year via natural CO<sub>2</sub> mineralization in Oman. Natural carbonatization rate is relatively fast but not fast enough compared to worldwide anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions ( $\sim 36.4 \cdot 10^9$  tons in 2016). It has been suggested that peridotite carbonatization can be accelerated via drilling, hydraulic fracture, input of purified CO<sub>2</sub> at elevated pressure and temperature (Kelemen and Matter 2008; Kelemen et al., 2011). If all magnesium in Oman ophiolite peridotites ( $\sim 350 \times 40 \times 5$  km) is transformed into magnesite (MgCO<sub>3</sub>), it will consume potentially  $\sim 7 \cdot 10^{13}$  tons of CO<sub>2</sub> (Kelemen and Matter, 2008). The increase of CO<sub>2</sub> concentrations since pre-industrial period is about  $2.9 \cdot 10^{13}$  tons of CO<sub>2</sub>. Mineral carbonatization could be an important component of new policies aiming at an efficient permanent atmospheric CO<sub>2</sub> storage.

The Wadi Dima area displays high intensity alteration. We can estimate in situ mineral CO<sub>2</sub> trapping in pluri-mm to pluri-cm carbonate veins (Type 2 and 3, Chapter VII) at Wadi Dima. This estimation can be added to the calculation of global mineral CO<sub>2</sub> trapping in Oman (Kelemen and Matter, 2008). The source of calcium permitting to precipitate mostly calcite and dolomite (not magnesite) may be the pyroxenes alteration (as proposed Kelemen et al., 2011). However it will not produce enough Ca<sup>2+</sup> ( $\sim 2\%$  of clinopyroxene in Wadi Dima harzburgites) to form the quantity of carbonate observed in the field. We can suppose that

another source provide calcium in our system; e.g. fluids interacting with sedimentary deposits from Hawasina napps or from Jabal Akdar and Saih Hatat massif located around Wadi Tayin massif.

The Wadi Dima area is composed of three sample sites: Site A: 50 x 10 m; Site B: 100 x 10 m; Site C: 5 x 5 m. We assume a thickness of ~ 5 m, with exposed areas of ~1525 m<sup>2</sup> representing a total peridotites volume of ~7625 m<sup>3</sup>. Large carbonate veins (Type 2 and 3) represent ~30 % of the Wadi Dima area (based on photography analysis). The calculated volume of carbonate veins is ~ 2290 m<sup>3</sup>. We consider that carbonate veins are globally composed of 50% calcite (density: 2.71) and 50% dolomite (density: 2.84). The total mass of Wadi Dima carbonate veins is estimated as ~6.4.10<sup>6</sup> kg; that is ~4.5.10<sup>7</sup> moles. Carbonatization reactions are commonly written (e.g., Kelemen et al., 2011):



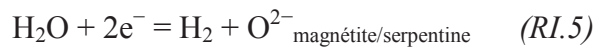
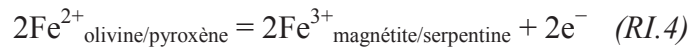
So we can assumed that 1 mole of CO<sub>2</sub> is consumed for 1 mole of calcite/magnesite. The calculated mass of atmospheric CO<sub>2</sub> trapped in veins during continental weathering is ~2.10<sup>6</sup> kg. If we assume that carbonate veins formation occurs from the obduction stage until today (~80 Ma), this indicates that ~25 g of atmospheric CO<sub>2</sub> are consumed per year via natural CO<sub>2</sub> mineralization in Wadi Dima. This carbonatization rate is much lower than the one calculated by Kelemen and Matter, 2008, which is based on recent travertine and large calcite-rich veins.<sup>14</sup>C dating in Wadi Dima carbonate veins is indispensable to correctly calculated carbonatization rate, especially for carbonate veins with serpentine selvage (Type 2, Chapter VII).

### **X.1.2 Impact on oceanic H<sub>2</sub> production**

Petro-chemical and XANES studies on serpentinization of Batin dunites indicate the presence of abundant magnetite, high Fe content in serpentine and abundant Fe(III) incorporated into serpentine. The oxidation of Fe(II)-bearing primary minerals into large amounts of Fe(III)- bearing magnetite and serpentine could have resulted in high amounts of H<sub>2</sub> production. However, oxygen fugacity is not well constrained and may affect local redox and thus H<sub>2</sub> production.

We can first estimate H<sub>2</sub> production during serpentine formation in the Batin region. Serpentes contain 2 to 13 wt% of FeO. Fe-rich serpentine end-member has Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>TOTAL</sup> of 0.49 while Fe-poor (Mg-rich) serpentine end-member has Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>TOTAL</sup> of 0.58. Redox reactions associated to serpentinization reactions are commonly written:





2 moles of  $\text{Fe}^{3+}$  are necessary to produce 1 mole of  $\text{H}_2$ . Calculated mass of  $\text{Fe}^{3+}$  in Fe-rich serpentine end-member is ~6.4 wt%; that is ~0.18 moles of  $\text{H}_2$  and ~3.5 g  $\text{H}_2$  produced for 1 kg of peridotite. Calculated mass of  $\text{Fe}^{3+}$  in Fe-poor serpentine end-member is ~1.2 wt%; that is ~0.03 moles of  $\text{H}_2$  and ~0.6 g  $\text{H}_2$  produced for 1 kg of peridotite. Therefore, the contribution of serpentine formation on  $\text{H}_2$  production decreases from Fe-rich end-member to Fe-poor (and Mg-rich) serpentine end-member.

Estimation of  $\text{H}_2$  production during serpentinization of olivine ( $\text{Mg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SiO}_4$ ), based on Malvoisin 2012b equation considering that all  $\text{Fe}^{3+}$  is hosted in magnetite, indicates ~1 g  $\text{H}_2$  produced for 1 kg of peridotite. Our results indicate that  $\text{H}_2$  production varies from 0.6 to 3.5 g/kg of serpentinized peridotites. These values are significantly higher compared to classical estimated. This could be explained by local iron enrichments in the peridotites before serpentinization (melt/rock interactions) and/or a contribution of the serpentinizing fluid.

Previous studies highlighted that the first serpentine to precipitate is enriched in iron and that the iron content in serpentine decrease with the increase of magnetite formation during progressive serpentinization (e.g., Andreani et al., 2013, Marcaillou et al., 2011; Oufi et al., 2002). Serpentinization of the Batin region is interpreted as recording local disequilibrium in the transport-nucleation-reaction processes. We assume that Fe-rich serpentine precipitates first followed rapidly by a decrease of iron content in serpentine during this disequilibrium serpentinization reaction, until iron is available again for the precipitation of Fe-serpentine. We posit that this transport-nucleation-reaction process forms the observed fingerprint textures. It implies that the contribution of serpentine formation to  $\text{H}_2$  production remains strong, even though it is cyclical in these highly serpentinized peridotites. This diverge from the conclusions of other studies indicating that hydrogen production at high degrees of serpentinization is driven by the formation of magnetite (e.g., Andreani et al., 2013; Bach et al., 2006; Oufi et al., 2002) and would require further investigations.

### **X.1.3 Synchronous of $\text{CO}_2$ capture and $\text{H}_2$ production**

One of my principal results is demonstrating the synchronicity between serpentinization and early carbonization at low temperature in oceanic domain. The processes potentially affect chemical exchanges between oceanic lithosphere and ocean.

We can estimate mineral  $\text{CO}_2$  trapping during oceanic mantle carbonatization, forming carbonate cores and veinlets (Type 1, Chapter VII) at Wadi Dima. The total volume of peridotite background without carbonate veins (calculated in X.1.1) is of ~5340  $\text{m}^3$  (= total

volume of peridotite – volume of carbonate veins). Average abundance of carbonate cores and veinlets in matrix is ~7.5 %. The calculated volume of cores and veinlets is ~397 m<sup>3</sup>. We assume that carbonate cores and veinlets are composed of 80 % calcite and 20 % dolomite. Mass of carbonate cores and veinlets is ~1.1.10<sup>6</sup> kg that is ~9.3.10<sup>6</sup> moles. The total mass of CO<sub>2</sub> trapped during the formation of carbonate cores and veinlets is ~4.1.10<sup>5</sup> kg. If we assume that oceanic carbonatization occurs from the ridge accretion to the onset of obduction (< 1 My), this indicates that ~410 g of dissolve CO<sub>2</sub> are consumed per year via natural CO<sub>2</sub> mineralization during seafloor alteration.

Seafloor is the largest surface where mantle lithosphere can be altered. Our studies show that shallow layered mantle lithosphere can be serpentinized and carbonated via pervasive and diffuse fluid propagation in microcracks during seafloor alteration. In addition of 5 to 15 % of alteration calculated in exposed mantle peridotites at slow spreading mid-ocean ridge (Cannat et al., 1995; Kelemen and al., 2011), our studies indicate that shallow mantle lithosphere can be intensively altered (up to 7.5 % of carbonatization). Due to uptake of excessive anthropogenic CO<sub>2</sub> and greenhouse gases by oceans, hydrogen in oceans' water increase (acidification) and oxygen content decrease (deoxygenation). Ocean absorbs 25 million tons of CO<sub>2</sub> per year, which caused an increasing acidity of 10% on ocean's water with a pH variation from 8.16 during pre-industrial period to 8.05 today. Ocean acidification and deoxygenation have important impact on biodiversity (e.g., marine species disappearance, coral bleaching). Our study indicates that CO<sub>2</sub> trapping occurs naturally during seafloor alteration. Further researches are necessary in order to investigate (1) how these processes occur naturally at the seafloor and (2) their contribution to mitigating the effect of the increase of atmospheric CO<sub>2</sub> on ocean composition.

Serpentinization and carbonatization are associated and contemporary, which implies that CO<sub>2</sub> was trapped and H<sub>2</sub> produced at the same time. This perspective is particularly interesting from a scientific and environmental point of view. Further research is required in order to assess whether these coupled reactive processes could be enhanced to be applied for industrial applications. Chemical kinetics of serpentinization and carbonatization reactions, measured in experimental studies, indicate an offset in the temperature range for optimal reaction kinetics: 250-300°C for serpentinization and 180-190°C for carbonatization (see compiled dataset in Kelemen and Matter, 2008 and Kelemen et al., 2011). Our study indicates that serpentinization and carbonatization occur concurrently at much lower temperature (< 100°C). Kelemen and Matter, 2008 indicates that carbonatization and serpentinization reactions depend strongly on temperature and CO<sub>2</sub> pressure (*p*CO<sub>2</sub>). The rate for carbonatization is higher than that for serpentinization for temperatures between 25 and 185°C and high *p*CO<sub>2</sub> (> 10<sup>-4</sup> bars). Serpentinization and carbonatization can be synchronous at 100°C if *p*CO<sub>2</sub> is < 10<sup>-4</sup> bars, which is consistent with our observations.

Spatial heterogeneity observed in the carbonate and serpentine distribution is probably controlled by local variability of  $p\text{CO}_2$  and silica and magnesium activities (see Chapter IX.4), depending to reactive transport and fluid flow paths localization. This is consistent with experimental works of Peuble et al., 2018 showing that the competition serpentinization and carbonatization processes can depend on local chemical conditions determined by the fluid flow. An accurate quantification of hydrogen production and  $\text{CO}_2$  storage at these conditions is essential to evaluate the kinetics and efficiency of these reactions.

## **X.2 Future works**

The outcomes of this thesis lead to several opportunities for future works. The majority of future research presented in this chapter consists of collaborative and trainee mentoring projects which are currently developing. This chapter presents potential follow-up researches concerning:

- (1) the reconstitution of carbonatization and serpentinization events relative to the geodynamical history of the Oman Ophiolite
- (2) magmatic contribution of gabbro and clinopyroxenite dikes on chemical signatures during mantle hydrothermalism and on deformation accommodation.
- (3) the different mechanisms sustaining the hydrated mantle at depth and the relation between fracturing and hydraulic plumbing systems feeding (or being fed by) modern wadis and alkaline springs in the Oman mountains.
- (4) active serpentinization and biotic/abiotic contribution during serpentinization.

### **X.2.1 $^{14}\text{C}$ and/or U-Pb dating in Oman Ophiolite carbonate**

This thesis brings new insights on the successive episodes of serpentinization and carbonatization and a possible reconstruction with respect to the geodynamic evolution of the Oman ophiolite. However no dating has been realized. Previous  $^{14}\text{C}$  dating on travertines and carbonate veins in Oman indicates carbonatization ages between 1600 and 43000 years in the Wadi Tayin Massif (Kelemen et al., 2011) and between 840 to 36000 years in the Nizwa massif (Clark et Fontes, 1990), which are relative recent ages. These dating analyses have been realized in large carbonate veins (similar to Type 3, Chapter VII), interpreted in this thesis as the last carbonatization event during continental weathering.

$^{14}\text{C}$  and/or U-Pb dating focusing in carbonate cores and veinlets (Type 1, Chapter VII) and in carbonate veins with serpentine selvages (Type 2, Chapter VII), interpreted as oceanic carbonatization and transition stage between oceanic to continental setting respectively in this thesis, may bring new temporal relationships between serpentinization and carbonatization

reactions. These results would permit to confirm or not our chronology of alteration events and our geodynamic reconstruction relative to Oman Ophiolite geological history.

### **X.2.2 Magmatic contribution**

This thesis has permitted to study in details alteration reactions in harzburgites and dunites however subordinate gabbro and clinopyroxenite dikes cross-cut mantle rock and their possible chemical contribution to mantle alteration reactions has not been investigated in this study (changes in fluid composition, ...). It will be interesting to study the relation between early magmatic intrusion and mantle hydrothermal alteration. Abundant gabbroic and clinopyroxenite dikes are observed, especially in the Batin region. We have sampled a large range of lithology including gabbroic and clinopyroxenite dikes in peridotites.

It will be interesting to study (1) chemical exchanges between magmatic dikes and mantle basement, (2) hydrothermal alteration in magmatic dikes and selvages; (3) localization of deformation and transition between ductile-fragile deformations in these dikes and selvages. These studies will bring new insights and constraints on the mechanisms sustaining continuous fluid circulation and on cracking and deformation in the mantle lithosphere.

In addition to our sampling, cores drilled at Holes BA1B, BA1D and BA4A (Oman DP) will permit to decipher the tectonic and petrogenetic mechanisms driving formation of this complex Batin region at depth. First observations and analyses of the cores drilled at the BA sites during Oman Drilling Project Phase 2 highlight deformation localization in veins and magmatic dikes, especially at proximity to the harzburgite and dunite transition zone (Hole BA1B).

### **X.2.3 Hydrology – Fracture relationships**

This thesis brings new data on the fracturing and cracking in the mantle lithosphere at surface. Oman DP cores and borehole logging will permit to compare surface and deep alteration and fracturing. Optical Borehole Imager in Holes BA1A to D permits to have access to information on the downhole distribution and orientations of fracture and veins (300-400 m deep). These structural data will be compared to surface veins orientations measurements (Chapter VII; Figure VIII.2).

Structural data in Holes BA1A and BA1D will be compared in order to understand hydraulic plumbing systems differences between two sites at 20 m from each other. Structural data obtained by Optical Borehole Imager in Hole BA1B will be compared to core description (core lithology and orientations measurements).

These structural data will bring new data on the different mechanisms sustaining the hydrated mantle at depth and the relation between fracturing and hydraulic plumbing systems feeding (or being fed by) modern wadis and alkaline springs in the Oman mountains.

#### **X.2.4 Active serpentinization and biotic/abiotic contribution**

One of my major interrogations in view of the results of this thesis concerns active continental serpentinization in the Oman ophiolite. High pH measured in (sub)-surface fluids, is interpreted as evidence of active serpentinization. However the actual relation between low temperature active serpentinization, carbonatization and hydrogeology (sources of alkaline fluids) is yet to be demonstrated. This thesis has shown only oceanic geochemical signature in serpentines (chapter IV). The study of ongoing continental alteration and associated subsurface biosphere in cores recovered at Holes BA and in other boreholes can permit to characterize geochemical signature of continental serpentinization and bring new insights the contribution of subsurface microbial ecosystem. Holes BA permit to study directly mantle alteration by combining borehole hydrogeological experiments and continuous geochemical and microbiological monitoring.

This thesis has shown the presence of abundant organic carbon concentration in Oman peridotites, formed via biotic or abiotic processes. Therefore it will be interesting to characterize the microbial communities and biomass present in these samples and their isotopic signatures. This study will bring new insights in the microbial activities in oceanic setting and/or in subsurface. Associated to this study, sulfur isotope analysis would be interesting in order to (1) characterize sulfur contents and  $\delta^{34}\text{S}$  compositions in these samples (2) have more information in the redox conditions during alteration reactions; and (3) compare to  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  and  $\delta^{34}\text{S}$  in order to characterize the potential presence sulfate-reducer microbial communities.



---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

### A

- Ade, H., Zhang, X., Cameron, S., Costello, C., Kirz, J., Williams, S., 1992. Chemical contrast in X-ray microscopy and spatially resolved XANES spectroscopy of organic specimens. *Science* 258, 972–975. <https://doi.org/10.1126/science.1439809>
- Agrinier, P., Cornen, G., Beslier, M.O., 1996. Mineralogical and oxygen isotopic features of serpentinites recovered from the ocean/continent transition in the Iberia Abyssal Plain. *Proceeding of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 149, 541–552.
- Agrinier, P., Cannat, M., 1997. Oxygen-isotope constraints on serpentinization processes in ultramafic rocks from the mid-Atlantic ridge (23°N). *Proceeding of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 153, 381–388.
- Alabaster, T., Pearce, J.A., Malpas, J., 1982. The volcanic stratigraphy and petrogenesis of the Oman ophiolite complex. *Contr. Mineral. and Petrol.* 81, 168–183. <https://doi.org/10.1007/BF00371294>
- Allen, R.E., 2002. Role of diffusion–precipitation reactions in authigenic pyritization. *Chemical Geology* 182, 461–472. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00334-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00334-5)
- Allen, D.E., Seyfried, W.E., 2003. Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400°C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1531–1542. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01173-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01173-0)
- Allen, D.E., Seyfried, J.W.E., 2004. Serpentinization and heat generation: constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (6), 1347–1354.
- Allen, D.E., Seyfried, W.E., 2005. REE controls in ultramafic hosted MOR hydrothermal systems: An experimental study at elevated temperature and pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 675–683. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.016>
- Alt, J.C., Shanks, W.C., 1998. Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: Serpentinization processes and microbial sulfate reduction. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 103, 9917–9929. <https://doi.org/10.1029/98JB00576>
- Alt, J.C., Shanks, W.C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area, Mid-Atlantic Ridge: sulfur geochemistry and reaction modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 641–653. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01142-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01142-0)
- Alt, J.C., Shanks, W.C., Bach, W., Paulick, H., Garrido, C.J., 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. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8. <https://doi.org/10.1029/2007GC001617>
- Alt, J.C., Garrido, C.J., Shanks, W.C., Turchyn, A., Padrón-Navarta, J.A., López Sánchez-Vizcaíno, V., Gómez Pugnaire, M.T., Marchesi, C., 2012. Recycling of water, carbon, and sulfur during subduction of serpentinites: A stable isotope study of Cerro del Almirez, Spain. *Earth and Planetary Science Letters* 327–328, 50–60. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.01.029>
- Alt, J.C., Schwarzenbach, E.M., Früh-Green, G.L., Shanks, W.C., Bernasconi, S.M., Garrido, C.J., Crispini, L., Gaggero, L., Padrón-Navarta, J.A., Marchesi, C., 2013. The role of serpentinites in cycling of carbon and sulfur: Seafloor serpentinization and subduction metamorphism. *Lithos* 178, 40–54. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.12.006>

- Álvarez-Murga, M., Bleuet, P., Hodeau, J.-L., 2012. Diffraction/scattering computed tomography for three-dimensional characterization of multi-phase crystalline and amorphous materials. *Journal of Applied Crystallography* 45, 1109–1124. <https://doi.org/10.1107/S0021889812041039>
- Andreani, M., 2003. Les microstructures de deformation des serpentines et la partition sismique-asismique: exemple de la Californie (phdthesis). Université Joseph-Fourier - Grenoble I.
- Andreani, M., Mével, C., Boullier, A.-M., Escartín, J., 2007. Dynamic control on serpentine crystallization in veins: Constraints on hydration processes in oceanic peridotites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8. <https://doi.org/10.1029/2006GC001373>
- Andreani, M., Luquot, L., Gouze, P., Godard, M., Hoisé, E., Gibert, B., 2009. Experimental Study of Carbon Sequestration Reactions Controlled by the Percolation of CO<sub>2</sub>-Rich Brine through Peridotites. *Environmental science & technology* 43, 1226–31. <https://doi.org/10.1021/es8018429>
- Andreani, M., Muñoz, M., Marcaillou, C., Delacour, A., 2013.  $\mu$ XANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization. *Lithos, Serpentinites from mid-oceanic ridges to subduction* 178, 70–83. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.04.008>
- Andreani, M., Escartín, J., Delacour, A., Ildefonse, B., Godard, M., Dymont, J., Fallick, A.E., Fouquet, Y., 2014. Tectonic structure, lithology, and hydrothermal signature of the Rainbow massif (Mid-Atlantic Ridge 36°14'N). *Geochem. Geophys. Geosyst.* 15, 3543–3571. <https://doi.org/10.1002/2014GC005269>
- Ashley, C.A., Doniach, S., 1975. Theory of extended x-ray absorption edge fine structure (EXAFS) in crystalline solids. *Physical Review B* 11, 1279–1288. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.1279>
- Auzende, A.-L., Daniel, I., Reynard, B., Lemaire, C., Guyot, F., 2004. High-pressure behaviour of serpentine minerals: a Raman spectroscopic study. *Phys Chem Minerals* 31, 269–277. <https://doi.org/10.1007/s00269-004-0384-0>

## B

- Bach, W., Garrido, C.J., Paulick, H., Harvey, J., Rosner, M., 2004. Seawater-peridotite interactions: First insights from ODP Leg 209, MAR 15°N. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 5. <https://doi.org/10.1029/2004GC000744>
- Bach, W., Paulick, H., Garrido, C.J., Ildefonse, B., Meurer, W.P., Humphris, S.E., 2006. Unraveling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophysical Research Letters* 33. <https://doi.org/10.1029/2006GL025681>
- Bach, W., Rosner, M., Jöns, N., Rausch, S., Robinson, L.F., Paulick, H., 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* 311, 242–252. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.09.021>
- Bach, W., 2016. Some Compositional and Kinetic Controls on the Bioenergetic Landscapes in Oceanic Basement. *Front. Microbiol.* 7. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00107>
- Barnes, I., O'neil, J.R., 1969. The Relationship between Fluids in Some Fresh Alpine-Type Ultramafics and Possible Modern Serpentinization, Western United States. *GSA Bulletin* 80, 1947–1960. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1969\)80\[1947:TRBFIS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1969)80[1947:TRBFIS]2.0.CO;2)
- Barnes, I., O'Neill, J.R., Rapp, J.B., White, D.E., 1973. Silica-Carbonate Alteration of Serpentine; Wall Rock Alteration in Mercury Deposits of the California Coast Ranges. *Economic Geology* 68, 388–398. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.68.3.388>
- Barnes, I., O'Neil, J., Trescases, J., 1978. 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)

- Bau, M., 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology* 93, 219–230. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90115-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90115-8)
- Bau, M., 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 67–77. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00014-9)
- Bau, M., Dulski, P., 1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chemical Geology* 155, 77–90. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00142-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00142-9)
- Beard, J.S., Frost, B.R., Fryer, P., McCaig, A., Searle, R., Ildefonse, B., Zinin, P., Sharma, S.K., 2009. Onset and Progression of Serpentinization and Magnetite Formation in Olivine-rich Troctolite from IODP Hole U1309D. *Journal of Petrology* 50, 387–403. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp004>
- Beard, J.S., Frost, B.R., 2017. 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>
- Berndt, M.E., Allen, D.E., Seyfried, W.E., 1996. Reduction of CO<sub>2</sub> during serpentinization of olivine at 300 °C and 500 bar. *Geology* 24, 351–354. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)024<0351:ROCDSO>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<0351:ROCDSO>2.3.CO;2)
- Bethke, C.M., 1994. The Geochemist's Workbench™, version 2.0.A User's Guide to Rxn, Act2, React, and Gtplot. Hydrogeology Program, University of Illinois.
- Bethke, C., 2008. *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*, second. Ed. Cambridge Univ. Press, New York.
- Bleuet, P., Welcomme, E., Dooryhée, E., Susini, J., Hodeau, J.-L., Walter, P., 2008. Probing the structure of heterogeneous diluted materials by diffraction tomography. *Nature Materials* 7, 468–472. <https://doi.org/10.1038/nmat2168>
- Bompard, N., Matter, J., & Teagle, D. 2016, April. Water-Rock Interactions in the Peridotite Aquifer of the Oman-UAE Ophiolite: Strontium Isotopic Ratio and Geochemical Evolution of Groundwater. In EGU General Assembly Conference Abstracts (Vol. 18, p. 15847).
- Bonnemains, D., Carlut, J., Escartín, J., Mével, C., Andreani, M., Debret, B., 2016. Magnetic signatures of serpentinization at ophiolite complexes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 17, 2969–2986. <https://doi.org/10.1002/2016GC006321>
- Bons, P. D., Elburg, M. A., & Gomez-Rivas, E. 2012. A review of the formation of tectonic veins and their microstructures. *Journal of Structural Geology*, 43, 33-62. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2012.07.005>
- Bodinier, J.-L., Godard, M., 2003. Orogenic, Ophiolitic, and Abyssal Peridotites. *Treatise on Geochemistry* 2, 568. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/02004-1>
- Boschi, C., Früh-Green, G.L., Delacour, A., Karson, J.A., Kelley, D.S., 2006. Mass transfer and fluid flow during detachment faulting and development of an oceanic core complex, Atlantis Massif (MAR 30°N): MASS TRANSFER AND FLUID FLOW. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2005GC001074>
- Boschi, C., Dini, A., Früh-Green, G.L., 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* 72, 1801–1823. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.01.013>
- Boudier, F., Coleman, R.G., 1981. Cross section through the peridotite in the Samail Ophiolite, southeastern Oman Mountains. *J. Geophys. Res.* 86, 2573–2592. <https://doi.org/10.1029/JB086iB04p02573>

- Boudier, F., Nicolas, A., Bouchez, J.-L., Crambert, S., Dahl, R., Juteau, T., 1983. Les ophiolites des nappes de Semail (Oman) : structures internes des massifs de Nakhl et de Rustaq. *Sciences Géologiques, bulletins et mémoires* 36, 17–33. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1983.1625>
- Boudier, F., Bouchez, J.L., Nicolas, A., Cannat, M., Ceuleneer, G., Misseri, M., Montigny, R., 1985. Kinematics of oceanic thrusting in the Oman ophiolite: model of plate convergence. *Earth and Planetary Science Letters* 75, 215–222. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(85\)90103-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(85)90103-7)
- Boudier, F., Ceuleneer, G., Nicolas, A., 1988. Shear zones, thrusts and related magmatism in the Oman ophiolite: Initiation of thrusting on an oceanic ridge. *Tectonophysics, The Ophiolites of Man* 151, 275–296. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(88\)90249-1](https://doi.org/10.1016/0040-1951(88)90249-1)
- Boudier, F., Nicolas, A., 1995. Nature of the Moho Transition Zone in the Oman Ophiolite. *J Petrology* 36, 777–796. <https://doi.org/10.1093/petrology/36.3.777>
- Boudier, F., Nicolas, A., & Mainprice, D., 2005. Does anisotropy of thermal contraction control hydrothermal circulation at the moho level below fast spreading oceanic ridges?. *International Geology Review*, 47(1), 101-112. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.47.1.101>
- Boudier, F., Nicolas, A., 2007. Comment on “dating the geologic history of Oman’s Semail ophiolite: insights from U–Pb geochronology” by C. J. Warren, R. R. Parrish, D. J. Waters and M. P. Searle. *Contrib Mineral Petrol* 154, 111–113. <https://doi.org/10.1007/s00410-007-0189-5>
- Boudier, F., Baronnet, A., Mainprice, D., 2009. Serpentine Mineral Replacements of Natural Olivine and their Seismic Implications: Oceanic Lizardite versus Subduction-Related Antigorite. *J Petrology* 51, 495–512. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp049>
- Bouhifd, M.A., Andrault, D., Fiquet, G., Richet, P., 1996. Thermal expansion of forsterite up to the melting point. *Geophysical Research Letters* 23, 1143–1146. <https://doi.org/10.1029/96GL01118>
- Bovolo, C.I., 2005. The physical and chemical composition of the lower mantle. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 363, 2811–2836. <https://doi.org/10.1098/rsta.2005.1675>
- Braun, M.G., Kelemen, P.B., 2002. Dunite distribution in the Oman Ophiolite: Implications for melt flux through porous dunite conduits. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 3, 1–21. <https://doi.org/10.1029/2001GC000289>

## C

- Cannat, M., 1993. Emplacement of mantle rocks in the seafloor at mid-ocean ridges. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 98, 4163–4172. <https://doi.org/10.1029/92JB02221>
- Cannat, M., Mevel, C., Maia, M., Deplus, C., Durand, C., Gente, P., Agrinier, P., Belarouchi, A., Dubuisson, G., Humler, E., Reynolds, J., 1995. 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)
- Cannat, M., Fontaine, F., & Escartin, J., 2010. Serpentinization and associated hydrogen and methane fluxes at slow spreading ridges. Diversity of hydrothermal systems on slow spreading ocean ridges, 188, 241-264.
- Caruso, L. J., & Chernosky, J. V., 1979. The stability of lizardite. *The Canadian Mineralogist*, 17(4), 757-769.
- Ceuleneer, G., Nicolas, A., Boudier, F., 1988. Mantle flow patterns at an oceanic spreading centre: The Oman peridotites record. *Tectonophysics, The Ophiolites of Man* 151, 1–26. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(88\)90238-7](https://doi.org/10.1016/0040-1951(88)90238-7)
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Holm, N., 2002. Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology* 191, 345–359. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00134-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00134-1)

- Charlou, J.L., Donval, J.P., Konn, C., OndréAs, H., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Fourré, E., 2013. High production and fluxes of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge, in: Diversity Of Hydrothermal Systems On Slow Spreading Ocean Ridges. American Geophysical Union (AGU), pp. 265–296. <https://doi.org/10.1029/2008GM000752>
- Chavagnac, V., Ceuleneer, G., Monnin, C., Lansac, B., Hoareau, G., Boulart, C., 2013a. Mineralogical assemblages forming at hyperalkaline warm springs hosted on ultramafic rocks: A case study of Oman and Ligurian ophiolites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 2474–2495. <https://doi.org/10.1002/ggge.20146>
- Chavagnac, V., Monnin, C., Ceuleneer, G., Boulart, C., Hoareau, G., 2013b. Characterization of hyperalkaline fluids produced by low-temperature serpentinization of mantle peridotites in the Oman and Ligurian ophiolites: Hyperalkaline Waters in Oman and Liguria. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 2496–2522. <https://doi.org/10.1002/ggge.20147>
- Chernosky, J.V., Berman, R.G., Bryndzia, L.T., 1988. Stability, phase relations, and thermodynamic properties of chlorite and serpentine group minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 19, 295–346.
- Ciais, P., C. Sabine, G. Bala, L. Bopp, V. Brovkin, J. Canadell, A. Chhabra, R. DeFries, J. Galloway, M. Heimann, C. Jones, C. Le Quéré, R.B. Myneni, S. Piao and P. Thornton, 2013: Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Cipolli, F., Gambardella, B., Marini, L., Ottonello, G., Vetuschì Zuccolini, M., 2004. Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO<sub>2</sub> sequestration in serpentinite aquifers. *Applied Geochemistry* 19, 787–802. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.007>
- Clark, I.D., Fontes, J.-C., 1990. 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)
- Clark, I.D., Fontes, J.-C., Fritz, P., 1992. Stable isotope disequilibria in travertine from high pH waters: Laboratory investigations and field observations from Oman. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2041–2050. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90328-G](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90328-G)
- Coleman, R.G., Keith, T.E., 1971. A Chemical Study of Serpentinization--Burro Mountain, California. *Journal of Petrology* 12, 311–328. <https://doi.org/10.1093/petrology/12.2.311>
- Coleman, R.G., 1981. Tectonic setting for ophiolite obduction in Oman. *J. Geophys. Res.* 86, 2497–2508. <https://doi.org/10.1029/JB086iB04p02497>
- Costa, I.R.D., Barriga, F.J.A.S., Viti, C., Mellini, M., Wicks, F.J., 2008. Antigorite in deformed serpentinites from the Mid-Atlantic Ridge. *European Journal of Mineralogy* 20, 563–572. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1808>
- Craig, H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12, 133–149. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(57\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(57)90024-8)
- Craig, H., 1961. Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters. *Science* 133, 1833–1834. <https://doi.org/10.1126/science.133.3467.1833>



## D

- D'Alessandro, W., Yüce, G., Italiano, F., Bellomo, S., Gülbay, A.H., Yasin, D.U., Gagliano, A.L., 2018. Large compositional differences in the gases released from the Kizildag ophiolitic body (Turkey): Evidences of prevalingly abiogenic origin. *Marine and Petroleum Geology, Gas Geochemistry: from conventional to unconventional domains* 89, 174–184. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.12.017>
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Withers, A.C., 2004. Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters* 227, 73–85. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.08.004>
- Davis, E.E., Elderfield, H., 2004. *Hydrogeology of the Oceanic Lithosphere with CD-ROM*. Cambridge University Press.
- Debret, B., Nicollet, C., Andreani, M., Schwartz, S., Godard, M., 2013. Three steps of serpentinization in an eclogitized oceanic serpentinization front (Lanzo Massif – Western Alps). *Journal of Metamorphic Geology* 31, 165–186. <https://doi.org/10.1111/jmg.12008>
- Debret, B., Andreani, M., Muñoz, M., Bolfan-Casanova, N., Carlut, J., Nicollet, C., Schwartz, S., Trcera, N., 2014. Evolution of Fe redox state in serpentine during subduction. *Earth and Planetary Science Letters* 400, 206–218. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.05.038>
- Debret, B., Bolfan-Casanova, N., Padrón-Navarta, J.A., Martin-Hernandez, F., Andreani, M., Garrido, C.J., Sánchez-Vizcaíno, V.L., Gómez-Pugnaire, M.T., Muñoz, M., Trcera, N., 2015. Redox state of iron during high-pressure serpentinite dehydration. *Contrib Mineral Petrol* 169, 36. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1130-y>
- Delacour, A., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Schaeffer, P., Kelley, D.S., 2008. Carbon geochemistry of serpentinites in the Lost City Hydrothermal System (30°N, MAR). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 3681–3702. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.04.039>
- Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., Hattori, K., 2013. Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos* 178, 96–127. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.05.019>
- Dewandel, B., Lachassagne, P., Qatan, A., 2004. Spatial measurements of stream baseflow, a relevant method for aquifer characterization and permeability evaluation. Application to a hard-rock aquifer, the Oman ophiolite. *Hydrological Processes* 18, 3391–3400. <https://doi.org/10.1002/hyp.1502>
- Dewandel, B., Lachassagne, P., Boudier, F., Al-Hattali, S., Ladouche, B., Pinault, J.-L., Al-Suleimani, Z., 2005. A conceptual hydrogeological model of ophiolite hard-rock aquifers in Oman based on a multiscale and a multidisciplinary approach. *Hydrogeol J* 13, 708–726. <https://doi.org/10.1007/s10040-005-0449-2>
- Dick, H.J.B., Tivey, M.A., Tucholke, B.E., 2008. Plutonic foundation of a slow-spreading ridge segment: Oceanic core complex at Kane Megamullion, 23°30'N, 45°20'W. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 9. <https://doi.org/10.1029/2007GC001645>
- Dohmen, R., Chakraborty, S., 2007. Fe–Mg diffusion in olivine II: point defect chemistry, change of diffusion mechanisms and a model for calculation of diffusion coefficients in natural olivine. *Phys Chem Minerals* 34, 409–430. <https://doi.org/10.1007/s00269-007-0158-6>
- Douville, E., Charlou, J., Oelkers, E., Bienvenu, P., Jove Colon, C., Donval, J., Fouquet, Y., Prieur, D., Appriou, P., 2002. The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology* 184, 37–48. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00351-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00351-5)
- Duretz, T., Agard, P., Yamato, P., Ducassou, C., Burov, E.B., Gerya, T.V., 2016. Thermo-mechanical modeling of the obduction process based on the Oman Ophiolite case. *Gondwana Research* 32, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2015.02.002>

## E

- Eickmann, B., Bach, W., Rosner, M., Peckmann, J., 2009. Geochemical constraints on the modes of carbonate precipitation in peridotites from the Logatchev Hydrothermal Vent Field and Gakkel Ridge. *Chemical Geology* 268, 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.08.002>
- Einaudi, F., Godard, M., Pezard, P., Cochemé, J.-J., Coulon, C., Brewer, T., Harvey, P., 2003. Magmatic cycles and formation of the upper oceanic crust at spreading centers: Geochemical study of a continuous extrusive section in the Oman ophiolite. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 4. <https://doi.org/10.1029/2002GC000362>
- Emmanuel, S., Berkowitz, B., 2006. Suppression and stimulation of seafloor hydrothermal convection by exothermic mineral hydration. *Earth and Planetary Science Letters* 243, 657–668. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.01.028>
- Ernewein, M., Pflumio, C., Whitechurch, H., 1988. The death of an accretion zone as evidenced by the magmatic history of the Sumail ophiolite (Oman). *Tectonophysics* 151, 247–274. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(88\)90248-X](https://doi.org/10.1016/0040-1951(88)90248-X)
- Escartín, J., Hirth, G., Evans, B., 1997. Effects of serpentinization on the lithospheric strength and the style of normal faulting at slow-spreading ridges. *Earth and Planetary Science Letters* 151, 181–189. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)81847-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)81847-X)
- Escartín, J., Canales, J.P., 2011. Detachments in Oceanic Lithosphere: Deformation, Magmatism, Fluid Flow, and Ecosystems. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 92, 31–31. <https://doi.org/10.1029/2011EO040003>
- Etiopé, G., Ehlmann, B.L., Schoell, M., 2013. Low temperature production and exhalation of methane from serpentinized rocks on Earth: A potential analog for methane production on Mars. *Icarus, Terrestrial Analogs for Mars: Mars Science Laboratory and Beyond* 224, 276–285. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.05.009>
- Etiopé, G., Schoell, M., 2014. Abiotic Gas: Atypical, But Not Rare. *Elements* 10, 291–296. <https://doi.org/10.2113/gselements.10.4.291>
- Evans, B.W., 2004. The Serpentinite Multisystem Revisited: Chrysotile Is Metastable. *International Geology Review* 46, 479–506. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.46.6.479>
- Evans, B.W., Kuehner, S.M., Chopelas, A., 2009. Magnetite-free, yellow lizardite serpentinization of olivine websterite, Canyon Mountain complex, N.E. Oregon. *American Mineralogist* 94, 1731–1734. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3301>
- Evans, B.W., 2010. Lizardite versus antigorite serpentinite: Magnetite, hydrogen, and life(?). *Geology* 38, 879–882. <https://doi.org/10.1130/G31158.1>
- Evans, K.A., Powell, R., Frost, B.R., 2013. Using equilibrium thermodynamics in the study of metasomatic alteration, illustrated by an application to serpentinites. *Lithos* 168–169, 67–84. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.01.016>

## F

- Falk, E.S., Kelemen, P.B., 2015. Geochemistry and petrology of listvenite in the Samail ophiolite, Sultanate of Oman: Complete carbonation of peridotite during ophiolite emplacement. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 160, 70–90. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.014>
- Falk, E.S., Guo, W., Paukert, A.N., Matter, J.M., Mervine, E.M., Kelemen, P.B., 2016. 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>

- Feeney, R., Schmidt, S.L., Strickholm, P., Chadam, J., Ortoleva, P., 1983. Periodic precipitation and coarsening waves: Applications of the competitive particle growth model. *The Journal of Chemical Physics* 78, 1293–1311. <https://doi.org/10.1063/1.444867>
- Figueres, C., Schellnhuber, H.J., Whiteman, G., Rockström, J., Hobley, A., Rahmstorf, S., 2017. Three years to safeguard our climate. *Nature News* 546, 593. <https://doi.org/10.1038/546593a>
- Fischer F. and Tropsch H., *Brennstoff-Chemie*, 1926, 7, 97.
- Flicker, M., Ross, J., 1974. Mechanism of chemical instability for periodic precipitation phenomena. *The Journal of Chemical Physics* 60, 3458–3465. <https://doi.org/10.1063/1.1681560>
- Foustoukos, D.I., Seyfried, W.E., 2004. Hydrocarbons in Hydrothermal Vent Fluids: The Role of Chromium-Bearing Catalysts. *Science* 304, 1002–1005. <https://doi.org/10.1126/science.1096033>
- Friedman, I., & O'Neil, J. R. 1977. Data of geochemistry: Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest (Vol. 440). US Government Printing Office.
- Frost, B.R., 1985. On the Stability of Sulfides, Oxides, and Native Metals in Serpentinite. *J Petrology* 26, 31–63. <https://doi.org/10.1093/petrology/26.1.31>
- Früh-Green, G.L., Plas, A., Lécuyer, C., 1996. Petrologic and stable isotope constraints on hydrothermal alteration and serpentinization of the EPR shallow mantle at Hess Deep (Site 895). *Proceeding of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 147, 255–291.
- Früh-Green, G.L., Kelley, D.S., Bernasconi, S.M., Karson, J.A., Ludwig, K.A., Butterfield, D.A., Boschi, C., Proskurowski, G., 2003. 30,000 Years of Hydrothermal Activity at the Lost City Vent Field. *Science* 301, 495–498. <https://doi.org/10.1126/science.1085582>
- Früh-Green, G.L., Connolly, J.A.D., Plas, A., Kelley, D.S., Grobéty, B., 2004. Serpentinization of Oceanic Peridotites: Implications for Geochemical Cycles and Biological Activity, in: Wilcock, W.S.D., Delong, E.F., Kelley, D.S., Baross, J.A., Cary, S.C. (Eds.), *The Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges*. American Geophysical Union, pp. 119–136. <https://doi.org/10.1029/144GM08>
- Fyfe, W.S., 1974. Heats of Chemical Reactions and Submarine Heat Production. *Geophysical Journal International* 37, 213–215. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1974.tb02454.x>

## G

- Gerbert-Gaillard, L., 1998. Caractérisation pétrologique et géochimique de la séquence mantellique de l'ophiolite d'Oman: évidences magmatiques de l'évolution de la lithosphère océanique (Master dissertation).
- Gerbert-Gaillard, L., 2002. Caractérisation géochimique des péridotites de l'ophiolite d'Oman: processus magmatiques aux limites lithosphère/asthénosphère (Doctoral dissertation, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc).
- Gerdemann, S.J., O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Penner, L.R., Rush, H., 2007. Ex Situ Aqueous Mineral Carbonation. *Environmental Science & Technology* 41, 2587–2593. <https://doi.org/10.1021/es0619253>
- German, C.R., Masuzawa, T., Greaves, M.J., Elderfield, H., Edmond, J.M., 1995. Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean: Cerium oxidation and the influence of hydrography. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1551–1558. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00061-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00061-4)
- Glennie, K.W., 1974. The geology of the Oman Mountains. *Konin, Nederlands Geol. Mijnbouw. Genoot. Verdh.* 31, 423p.
- Glennie, K.W., Boeuf, M.G.A., Clarke, M.W.H., Moody-Stuart, M., Pilaar, W.F.H., Reinhardt, B.M., 1973. Late Cretaceous Nappes in Oman Mountains and Their Geologic Evolution. *AAPG Bulletin* 57, 5–27.

- Gnos, E., 1998. Peak Metamorphic Conditions of Garnet Amphibolites Beneath the Semail Ophiolite: Implications for an Inverted Pressure Gradient. *International Geology Review* 40, 281–304. <https://doi.org/10.1080/00206819809465210>
- Godard, M., Jousselin, D., Bodinier, J.-L., 2000. Relationships between geochemistry and structure beneath a palaeo-spreading centre: a study of the mantle section in the Oman ophiolite. *Earth and Planetary Science Letters* 180, 133–148. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00149-7](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00149-7)
- Godard, M., Dautria, J.-M., Perrin, M., 2003. Geochemical variability of the Oman ophiolite lavas: Relationship with spatial distribution and paleomagnetic directions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 4. <https://doi.org/10.1029/2002GC000452>
- Godard, M., Bosch, D., Einaudi, F., 2006. A MORB source for low-Ti magmatism in the Semail ophiolite. *Chemical Geology* 234, 58–78. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.04.005>
- Godard, M., Lagabrielle, Y., Alard, O., Harvey, J., 2008. Geochemistry of the highly depleted peridotites drilled at ODP Sites 1272 and 1274 (Fifteen-Twenty Fracture Zone, Mid-Atlantic Ridge): Implications for mantle dynamics beneath a slow spreading ridge. *Earth and Planetary Science Letters* 267, 410–425. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.11.058>
- Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., 2013. Incipient hydration of mantle lithosphere at ridges: A reactive-percolation experiment. *Earth and Planetary Science Letters* 371–372, 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.03.052>
- Golyshev, S.I., 1981. Fractionation of stable oxygen and carbon isotopes in carbonate systems. *Geokhimiya* 10, 1427–1441.
- Gray, David R., Miller, J.M., Foster, D.A., Gregory, R.T., 2004. Transition from subduction- to exhumation-related fabrics in glaucophane-bearing eclogites, Oman: evidence from relative fabric chronology and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ages. *Tectonophysics* 389, 35–64. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2004.06.016>
- Gregory, R.T., Taylor, H.P., 1981. An oxygen isotope profile in a section of Cretaceous oceanic crust, Semail Ophiolite, Oman: Evidence for  $\delta^{18}\text{O}$  buffering of the oceans by deep (>5 km) seawater-hydrothermal circulation at mid-ocean ridges. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 86, 2737–2755. <https://doi.org/10.1029/JB086iB04p02737>
- Gregory, R.T., Gray, D.R., Miller, J.M., 1998. Tectonics of the Arabian margin associated with the formation and exhumation of high-pressure rocks, Sultanate of Oman. *Tectonics* 17, 657–670. <https://doi.org/10.1029/98TC02206>
- Griffin, W. L., Powell, W. J., Pearson, N. J., & O'reilly, S. Y. 2008. GLITTER: data reduction software for laser ablation ICP-MS. *Laser Ablation-ICP-MS in the earth sciences. Mineralogical association of Canada short course series*, 40, 204-207.
- Groppo, C., Rinaudo, C., Cairo, S., Gastaldi, D., Compagnoni, R., 2006. Micro-Raman spectroscopy for a quick and reliable identification of serpentine minerals from ultramafics. *European Journal of Mineralogy* 18, 319–329. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0319>
- Gruau, G., Bernard-Griffiths, J., Lécuyer, C., 1998. The origin of U-shaped rare earth patterns in ophiolite peridotites: assessing the role of secondary alteration and melt/rock reaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 3545–3560. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00250-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00250-6)
- Guillot, S., Hattori, K., Agard, P., Schwartz, S., Vidal, O., 2009. Exhumation Processes in Oceanic and Continental Subduction Contexts: A Review, in: *Subduction Zone Geodynamics, Frontiers in Earth Sciences*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 175–205. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-87974-9\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-540-87974-9_10)
- Günther, D., A. Heinrich, C., 1999. Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier. *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1363–1368. <https://doi.org/10.1039/A901648A>

## H

- Haase, C.S., Chadam, J., Feinn, D., Ortoleva, P., 1980. Oscillatory Zoning in Plagioclase Feldspar. *Science* 209, 272–274. <https://doi.org/10.1126/science.209.4453.272>
- Hacker, B.R., Mosenfelder, J.L., 1996. Metamorphism and deformation along the emplacement thrust of the Samail ophiolite, Oman. *Earth and Planetary Science Letters* 144, 435–451. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(96\)00186-0](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(96)00186-0)
- Hacker, B.R., Mosenfelder, J.L., Gnos, E., 1996. Rapid emplacement of the Oman ophiolite: Thermal and geochronologic constraints. *Tectonics* 15, 1230–1247. <https://doi.org/10.1029/96TC01973>
- Hänchen, M., Prigiobbe, V., Storti, G., Seward, T.M., Mazzotti, M., 2006. Dissolution kinetics of fosteritic olivine at 90–150°C including effects of the presence of CO<sub>2</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4403–4416. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1560>
- Hanghøj, K., Kelemen, P.B., Hassler, D., Godard, M., 2010. Composition and Genesis of Depleted Mantle Peridotites from the Wadi Tayin Massif, Oman Ophiolite; Major and Trace Element Geochemistry, and Os Isotope and PGE Systematics. *J Petrology* 51, 201–227. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp077>
- Hansen, L.D., Dipple, G.M., Gordon, T.M., Kellett, D.A., 2005. CARBONATED SERPENTINITE (LISTWANITE) AT ATLIN, BRITISH COLUMBIA: A GEOLOGICAL ANALOGUE TO CARBON DIOXIDE SEQUESTRATION. *The Canadian Mineralogist* 43, 225–239. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.1.225>
- Hansman Reuben J., Ring Uwe, Thomson Stuart N., Brok Bas, Stübner Konstanze, 2017. Late Eocene Uplift of the Al Hajar Mountains, Oman, Supported by Stratigraphy and Low-Temperature Thermochronology. *Tectonics* 36, 3081–3109. <https://doi.org/10.1002/2017TC004672>
- Hatakeyama, K., Katayama, I., Hirauchi, K., Michibayashi, K., 2017. Mantle hydration along outer-rise faults inferred from serpentinite permeability. *Scientific Reports* 7, 13870. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14309-9>
- Hoefs, J., 2018. *Stable Isotope Geochemistry*, Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-78527-1>.
- Holm, N.G., Charlou, J.L., 2001. Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* 191, 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00397-1](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00397-1)
- Hopson, C.A., Coleman, R.G., Gregory, R.T., Pallister, J.S., Bailey, E.H., 1981. Geologic section through the Samail Ophiolite and associated rocks along a Muscat-Ibra Transect, southeastern Oman Mountains. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 86, 2527–2544. <https://doi.org/10.1029/JB086iB04p02527>

## I- J

- Ickert, R.B., Hiess, J., Williams, I.S., Holden, P., Ireland, T.R., Lanc, P., Schram, N., Foster, J.J., Clement, S.W., 2008. Determining high precision, in situ, oxygen isotope ratios with a SHRIMP II: Analyses of MPI-DING silicate-glass reference materials and zircon from contrasting granites. *Chemical Geology* 257, 114–128. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.024>
- IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage (eds Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H. C., Loos, M. & Meyer, L. A.) 197–265 (Cambridge Univ. Press, 2005).
- Ireland, T.R., Clement, S., Compston, W., Foster, J.J., Holden, P., Jenkins, B., Lanc, P., Schram, N., Williams, I.S., 2008. Development of SHRIMP. *Australian Journal of Earth Sciences* 55, 937–954. <https://doi.org/10.1080/08120090802097427>



- Ireland, T.R., Schram, N., Holden, P., Lanc, P., Ávila, J., Armstrong, R., Amelin, Y., Latimore, A., Corrigan, D., Clement, S., Foster, J.J., Compston, W., 2014. Charge-mode electrometer measurements of S-isotopic compositions on SHRIMP-SI. *International Journal of Mass Spectrometry* 359, 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2013.12.020>
- Ishikawa, T., Nagaishi, K., Umino, S., 2002. Boninitic volcanism in the Oman ophiolite: Implications for thermal condition during transition from spreading ridge to arc. *Geology* 30, 899–902. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)030<0899:BVITOO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0899:BVITOO>2.0.CO;2)
- Ito, E., & Takahashi, E., 1987. Ultrahigh-pressure phase transformations and the constitution of the deep mantle. In *High-pressure research in mineral physics* (Vol. 39, pp. 221-229). Terra Scientific Publishing/American Geophysical Union, Tokyo/Washington.
- Iyer, K., Jamtveit, B., Mathiesen, J., Malthe-Sørenssen, A., Feder, J., 2008. Reaction-assisted hierarchical fracturing during serpentinization. *Earth and Planetary Science Letters* 267, 503–516. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.11.060>
- Jamtveit, B., 1991. Oscillatory zonation patterns in hydrothermal grossular-andradite garnet: Nonlinear dynamics in regions of immiscibility. *American Mineralogist* 76, 1319–1327.
- Jamtveit, B., Andersen, T.B., 1992. Morphological instabilities during rapid growth of metamorphic garnets. *Phys Chem Minerals* 19, 176–184. <https://doi.org/10.1007/BF00202106>
- Jamtveit, B., Wogelius, R.A., Fraser, D.G., 1993. Zonation patterns of skarn garnets: Records of hydrothermal system evolution. *Geology* 21, 113–116. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1993\)021<0113:ZPOSGR>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1993)021<0113:ZPOSGR>2.3.CO;2)
- Jamtveit, B., Malthe-Sørenssen, A., Kostenko, O., 2008. Reaction enhanced permeability during retrogressive metamorphism. *Earth and Planetary Science Letters* 267, 620–627. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.12.016>
- Jamtveit, B., Putnis, C.V., Malthe-Sørenssen, A., 2009. Reaction induced fracturing during replacement processes. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 157, 127–133. <https://doi.org/10.1007/s00410-008-0324-y>
- Janecky, D.R., Seyfried, W.E., 1986. Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: Experimental investigations of mineralogy and major element chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 1357–1378. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90311-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90311-X)
- Jochum, K.P., Weis, U., Schwager, B., Stoll, B., Wilson, S.A., Haug, G.H., Andreae, M.O., Enzweiler, J., 2016. Reference Values Following ISO Guidelines for Frequently Requested Rock Reference Materials. *Geostand Geoanal Res* 40, 333–350. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2015.00392.x>

## K

- Kelemen, P.B., Shimizu, N., Salters, V.J.M., 1995. Extraction of mid-ocean-ridge basalt from the upwelling mantle by focused flow of melt in dunite channels. *Nature* 375, 747–753. <https://doi.org/10.1038/375747a0>
- Kelemen, P.B., Matter, J., 2008. In situ carbonation of peridotite for CO<sub>2</sub> storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105, 17295–17300. <https://doi.org/10.1073/pnas.0805794105>
- Kelemen, P.B., Matter, J., Streit, E.E., Rudge, J.F., Curry, W.B., Blusztajn, J., 2011. Rates and Mechanisms of Mineral Carbonation in Peridotite: Natural Processes and Recipes for Enhanced, in situ CO<sub>2</sub> Capture and Storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 39, 545–576. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-092010-152509>
- Kelemen, P.B., Hirth, G., 2012. Reaction-driven cracking during retrograde metamorphism: Olivine hydration and carbonation. *Earth and Planetary Science Letters* 345–348, 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.06.018>

- Kelemen, P., Rajhi, A.A., Godard, M., Ildefonse, B., Köpke, J., MacLeod, C., Manning, C., Michibayashi, K., Nasir, S., Shock, E., Takazawa, E., Teagle, D., 2013. Scientific Drilling. *Scientific Drilling*. <https://doi.org/10.2204/iodp.sd.15.10.2013>
- Kelemen, P.B., Manning, C.E., 2015. Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112, E3997–E4006. <https://doi.org/10.1073/pnas.1507889112>
- Kelemen, P.B., Aines, R., Bennett, E., Benson, S.M., Carter, E., Coggon, J.A., de Obeso, J.C., Evans, O., Gadikota, G., Dipple, G.M., Godard, M., Harris, M., Higgins, J.A., Johnson, K.T.M., Kourim, F., Lafay, R., Lambart, S., Manning, C.E., Matter, J.M., Michibayashi, K., Morishita, T., Noël, J., Okazaki, K., Renforth, P., Robinson, B., Savage, H., Skarbek, R., Spiegelman, M.W., Takazawa, E., Teagle, D., Urai, J.L., Wilcox, J., 2018. In situ carbon mineralization in ultramafic rocks: Natural processes and possible engineered methods. *Energy Procedia, Carbon in natural and engineered processes: Selected contributions from the 2018 International Carbon Conference* 146, 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.07.013>
- Kelley, D.S., Früh-Green, G.L., 1999. Abiogenic methane in deep-seated mid-ocean ridge environments: Insights from stable isotope analyses. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 104, 10439–10460. <https://doi.org/10.1029/1999JB900058>
- Kelley, D.S., Karson, J.A., Blackman, D.K., Früh-Green, G.L., Butterfield, D.A., Lilley, M.D., Olson, E.J., Schrenk, M.O., Roe, K.K., Lebon, G.T., Rivizzigno, P., Shipboard Party, 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30° N. *Nature* 412, 145–149. <https://doi.org/10.1038/35084000>
- Kelley, D. S., Lilley, M. D., & Früh-Green, G. L., 2004. Volatiles in submarine environments: Food for life. *The Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges*, 167-189
- Kelley, D.S., Karson, J.A., Früh-Green, G.L., Yoerger, D.R., Shank, T.M., Butterfield, D.A., Hayes, J.M., Schrenk, M.O., Olson, E.J., Proskurowski, G., Jakuba, M., Bradley, A., Larson, B., Ludwig, K., Glickson, D., Buckman, K., Bradley, A.S., Brazelton, W.J., Roe, K., Elend, M.J., Delacour, A., Bernasconi, S.M., Lilley, M.D., Baross, J.A., Summons, R.E., Sylva, S.P., 2005. A Serpentinite-Hosted Ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field. *Science* 307, 1428–1434. <https://doi.org/10.1126/science.1102556>
- Kelley, D.S., Lilley, M.D., Früh-Green, G.L., 2013. Volatiles in Submarine Environments: Food for Life, in: *The Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges*. American Geophysical Union (AGU), pp. 167–189. <https://doi.org/10.1029/144GM11>
- Kerrick, D., 2002. Serpentinite Seduction. *Science* 298, 1344–1345. <https://doi.org/10.1126/science.298.5597.1344>
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B., Berquó, T., 2009. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6868–6893. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.021>
- Kharaka, Y.K., Cole, D.R., Hovorka, S.D., Gunter, W.D., Knauss, K.G., Freifeld, B.M., 2006. Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO<sub>2</sub> injection: Implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. *Geology* 34, 577–580. <https://doi.org/10.1130/G22357.1>
- Klein, F., Bach, W., McCollom, T.M., 2013. Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Lithos, Serpentinites from mid-oceanic ridges to subduction* 178, 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., Berquó, T.S., 2014. Magnetite in seafloor serpentinite—Some like it hot. *Geology* 42, 135–138. <https://doi.org/10.1130/G35068.1>
- Kuebler, K.E., Jolliff, B.L., Wang, A., Haskin, L.A., 2006. Extracting olivine (Fo–Fa) compositions from Raman spectral peak positions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 6201–6222. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.07.035>

## L

- Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Janots, E., Chiriac, R., Findling, N., Toche, F., 2014. Simultaneous precipitation of magnesite and lizardite from hydrothermal alteration of olivine under high-carbonate alkalinity. *Chemical Geology* 368, 63–75. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.01.008>
- Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Renard, F., Vonlanthen, P., Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Renard, F., Vonlanthen, P., 2018. Intracrystalline Reaction-Induced Cracking in Olivine Evidenced by Hydration and Carbonation Experiments. *Minerals* 8, 412. <https://doi.org/10.3390/min8090412>
- Landis, E.N., Keane, D.T., 2010. X-ray microtomography. *Materials Characterization* 61, 1305–1316. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.09.012>
- Lang S. Q., Butterfield D. A., Hedges J. and Lilley M. D., 2005. Production of isotopically heavy dissolved organic carbon in Lost City Hydrothermal Field. *EOS Trans. AGU* 86, Fall Meet. Suppl., Abstract V43C-06.
- Lang, S.Q., Butterfield, D.A., Schulte, M., Kelley, D.S., Lilley, M.D., 2010. Elevated concentrations of formate, acetate and dissolved organic carbon found at the Lost City hydrothermal field. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 941–952. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.10.045>
- Lang, S.Q., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Brazelton, W.J., Schrenk, M.O., McGonigle, J.M., 2018. Deeply-sourced formate fuels sulfate reducers but not methanogens at Lost City hydrothermal field. *Scientific Reports* 8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-19002-5>
- Lee, J.H., Byrne, R.H., 1992. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1127–1137. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90050-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90050-S)
- Lippard, S.J., 1983. Cretaceous high pressure metamorphism in NE Oman and its relationship to subduction and ophiolite nappe emplacement. *Journal of the Geological Society* 140, 97–104. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.140.1.0097>
- Lippard, S.J., 1986. The ophiolite of northern Oman. *Geological Society London Memoir* 11, 178.
- Lowell, R.P., 2002. Seafloor hydrothermal systems driven by the serpentinization of peridotite. *Geophysical Research Letters* 29. <https://doi.org/10.1029/2001GL014411>
- Lowell, R.P., Rona, P.A., 2002. Seafloor hydrothermal systems driven by the serpentinization of peridotite. *Geophysical Research Letters* 29, 26-1-26–4. <https://doi.org/10.1029/2001GL014411>
- Ludwig, K.A., Kelley, D.S., Butterfield, D.A., Nelson, B.K., Früh-Green, G., 2006. Formation and evolution of carbonate chimneys at the Lost City Hydrothermal Field. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 3625–3645. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.016>
- Lytle, F.W., Sayers, D.E., Stern, E.A., 1975. Extended x-ray-absorption fine-structure technique. II. Experimental practice and selected results. *Physical Review B* 11, 4825–4835. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.4825>

## M

- Macdonald, A.H., Fyfe, W.S., 1985. Rate of serpentinization in seafloor environments. *Tectonophysics* 116, 123–135. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(85\)90225-2](https://doi.org/10.1016/0040-1951(85)90225-2)
- Machel, H.G., 2000. Application of Cathodoluminescence to Carbonate Diagenesis, in: *Cathodoluminescence in Geosciences*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 271–301. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-04086-7\\_11](https://doi.org/10.1007/978-3-662-04086-7_11)

- MacLeod, C.J., Lissenberg, C.J., Bibby, L.E., 2013. “Moist MORB” axial magmatism in the Oman ophiolite: The evidence against a mid-ocean ridge origin. *Geology* 41, 459–462. <https://doi.org/10.1130/G33904.1>
- Malvoisin, B., Carlut, J., Brunet, F., 2012. Serpentinization of oceanic peridotites: 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 117. <https://doi.org/10.1029/2011JB008612>
- Mainprice, D., Hielscher, R., Schaeben, H., 2011. Calculating anisotropic physical properties from texture data using the MTEX open-source package. Geological Society, London, Special Publications 360, 175–192. <https://doi.org/10.1144/SP360.10>
- Mainprice, D., Barruol, G., Ismaïl, W.B., 2013. The Seismic Anisotropy of the Earth’s Mantle: from Single Crystal to Polycrystal, in: *Earth’s Deep Interior: Mineral Physics and Tomography From the Atomic to the Global Scale*. American Geophysical Union (AGU), pp. 237–264. <https://doi.org/10.1029/GM117p0237>
- Mainprice, D., Bachmann, F., Hielscher, R., Schaeben, H., 2015. Descriptive tools for the analysis of texture projects with large datasets using MTEX: strength, symmetry and components. Geological Society, London, Special Publications 409, 251–271. <https://doi.org/10.1144/SP409.8>
- Marcaillou, C., Muñoz, M., Vidal, O., Parra, T., Harfouche, M., 2011. Mineralogical evidence for H<sub>2</sub> degassing during serpentinization at 300°C/300bar. *Earth and Planetary Science Letters* 303, 281–290. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.01.006>
- Martin, B., Fyfe, W.S., 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chemical Geology* 6, 185–202. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(70\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0009-2541(70)90018-5)
- Martin, W., Russell, M.J., 2007. On the origin of biochemistry at an alkaline hydrothermal vent. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 362, 1887–1926. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1881>
- Matter, J.M., Waber, H.N., Loew, S., Matter, A., 2006. Recharge areas and geochemical evolution of groundwater in an alluvial aquifer system in the Sultanate of Oman. *Hydrogeol J* 14, 203–224. <https://doi.org/10.1007/s10040-004-0425-2>
- Matter, J.M., Kelemen, P.B., 2009. Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. *Nature Geoscience* 2, 837–841. <https://doi.org/10.1038/ngeo683>
- Matthews, A., Katz, A., 1977. Oxygen isotope fractionation during the dolomitization of calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1431–1438. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90249-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90249-6)
- Mayhew, L.E., Ellison, E.T., McCollom, T.M., Trainor, T.P., Templeton, A.S., 2013. Hydrogen generation from low-temperature water–rock reactions. *Nature Geoscience* 6, 478–484. <https://doi.org/10.1038/ngeo1825>
- Mayhew, L.E., Ellison, E.T., Miller, H.M., Kelemen, P.B., Templeton, A.S., 2018. Iron transformations during low temperature alteration of variably serpentinized rocks from the Samail ophiolite, Oman. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 222, 704–728. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.11.023>
- McCollom, T.M., Ritter, G., Simoneit, B.R.T., 1999. Lipid Synthesis Under Hydrothermal Conditions by Fischer-Tropsch-Type Reactions. *Orig Life Evol Biosph* 29, 153–166. <https://doi.org/10.1023/A:1006592502746>
- McCollom, T.M., Seewald, J.S., 2006. Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions. *Earth and Planetary Science Letters* 243, 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.01.027>
- McCollom, T.M., 2007. Geochemical constraints on sources of metabolic energy for chemolithoautotrophy in ultramafic-hosted deep-sea hydrothermal systems. *Astrobiology* 7 (6), 933–950.



- McCullom, T.M., Bach, W., 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 856–875. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.032>
- McCullom, T.M., Lollar, B.S., Lacrampe-Couloume, G., Seewald, J.S., 2010. The influence of carbon source on abiotic organic synthesis and carbon isotope fractionation under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 2717–2740. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.008>
- McCullom, T.M., Seewald, J.S., 2013. Serpentinites, Hydrogen, and Life. *Elements* 9, 129–134. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.129>
- McCullom, T.M., Klein, F., Robbins, M., Moskowitz, B., Berquó, T.S., Jöns, N., Bach, W., Templeton, A., 2016. Temperature trends for reaction rates, hydrogen generation, and partitioning of iron during experimental serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 181, 175–200. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.03.002>
- McCulloch, M.T., Gregory, R.T., Wasserburg, G.J., Taylor, H.P., 1980. A neodymium, strontium, and oxygen isotopic study of the Cretaceous Samail ophiolite and implications for the petrogenesis and seawater-hydrothermal alteration of oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* 46, 201–211. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90006-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90006-0)
- McCulloch, M.T., Gregory, R.T., Wasserburg, G.J., Taylor, H.P., 1981. Sm-Nd, Rb-Sr, and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotopic systematics in an oceanic crustal section: Evidence from the Samail Ophiolite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 86, 2721–2735. <https://doi.org/10.1029/JB086iB04p02721>
- Mellini, M., & Zanazzi, P. F., 1987. Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 from Coli, Italy. *American Mineralogist*, 72(9-10), 943-948.
- Ménez, B., Pasini, V., Brunelli, D., 2012. Life in the hydrated suboceanic mantle. *Nature Geoscience* 5, 133–137. <https://doi.org/10.1038/ngeo1359>
- Ménez, B., Pasini, V., Guyot, F., Benzerara, K., Bernard, S., Brunelli, D., 2018. Mineralizations and transition metal mobility driven by organic carbon during low-temperature serpentinization. *Lithos*. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.07.022>
- Mervine, E.M., Humphris, S.E., Sims, K.W.W., Kelemen, P.B., Jenkins, W.J., 2014. Carbonation rates of peridotite in the Samail Ophiolite, Sultanate of Oman, constrained through  $^{14}\text{C}$  dating and stable isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 126, 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* 335, 825–852. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2003.08.006>
- Michard, G., 1971. Contribution a l'étude de l'entraînement des éléments traces dans la calcite lors de sa précipitation. Exemple des concrétions de la Fontaine de Reotier (Hautes Alpes, France). *Chemical Geology* 8, 311–327. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(71\)90024-6](https://doi.org/10.1016/0009-2541(71)90024-6)
- Migdisov, A., Williams-Jones, A.E., Brugger, J., Caporuscio, F.A., 2016. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations. *Chemical Geology* 439, 13–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.005>
- Miller, H.M., Matter, J.M., Kelemen, P., Ellison, E.T., Conrad, M.E., Fierer, N., Ruchala, T., Tominaga, M., Templeton, A.S., 2016. Modern water/rock reactions in Oman hyperalkaline peridotite aquifers and implications for microbial habitability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 179, 217–241. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.033>
- Mirone, A., Brun, E., Gouillart, E., Tafforeau, P., Kieffer, J., 2014. The PyHST2 hybrid distributed code for high speed tomographic reconstruction with iterative reconstruction and a priori knowledge capabilities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 324, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.09.030>
- Möller, P., Bau, M., 1993. Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey. *Earth and Planetary Science Letters* 117, 671–676. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90110-U](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90110-U)



- Morales, L.F.G., Mainprice, D., Boudier, F., 2013. The influence of hydrous phases on the microstructure and seismic properties of a hydrated mantle rock. *Tectonophysics* 594, 103–117. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.03.022>
- Muñoz M., De Andrade V., Vidal O., Lewin E., Pascarelli S., Susini J., 2006. Redox and speciation micromapping using dispersive X-ray absorption spectroscopy: Application to iron in chlorite mineral of a metamorphic rock thin section. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7. <https://doi.org/10.1029/2006GC001381>
- Muñoz, M., Pascarelli, S., Aquilanti, G., Narygina, O., Kurnosov, A., Dubrovinsky, L., 2008. Hyperspectral  $\mu$ -XANES mapping in the diamond-anvil cell: analytical procedure applied to the decomposition of (Mg,Fe)-ringwoodite at the upper/lower mantle boundary. *High Pressure Research* 28, 665–673. <https://doi.org/10.1080/08957950802517625>
- Muñoz, M., Vidal, O., Marcaillou, C., Pascarelli, S., Mathon, O., Farges, F., 2013. Iron oxidation state in phyllosilicate single crystals using Fe-K pre-edge and XANES spectroscopy: Effects of the linear polarization of the synchrotron X-ray beam. *American Mineralogist* 98, 1187–1197. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4289>

## N-O

- Neal, C., Stanger, G., 1985. Past And Present Serpentinisation of Ultramafic Rocks; An Example from the Semail Ophiolite Nappe of Northern Oman, in: *The Chemistry of Weathering*, Nato ASI Series. Springer, Dordrecht, pp. 249–275. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-5333-8\\_15](https://doi.org/10.1007/978-94-009-5333-8_15)
- Nicolas, A., 1989. *Structures of Ophiolites and Dynamics of Oceanic Lithosphere*. Kluwer Academic Publishers. 367 pp.
- Nicolas, A., Ceuleneer, G., Boudier, F., Misseri, M., 1988. Structural mapping in the Oman ophiolites: Mantle diapirism along an oceanic ridge. *Tectonophysics, The Ophiolites of Man* 151, 27–56. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(88\)90239-9](https://doi.org/10.1016/0040-1951(88)90239-9)
- Nicolas, A., Boudier, F., Ildefonse, B., Ball, E., 2000. Accretion of Oman and United Arab Emirates ophiolite – Discussion of a new structural map. *Marine Geophysical Researches* 21, 147–180. <https://doi.org/10.1023/A:1026769727917>
- Nicolas, A., Mainprice, D., Boudier, F., 2003. High-temperature seawater circulation throughout crust of oceanic ridges: A model derived from the Oman ophiolites. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 108. <https://doi.org/10.1029/2002JB002094>
- Nicolas, A., Boudier, F., France, L., 2009. Subsidence in magma chamber and the development of magmatic foliation in Oman ophiolite gabbros. *Earth and Planetary Science Letters* 284, 76–87. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.04.012>
- Niu, Y., 2004. Bulk-rock Major and Trace Element Compositions of Abyssal Peridotites: Implications for Mantle Melting, Melt Extraction and Post-melting Processes Beneath Mid-Ocean Ridges. *J Petrology* 45, 2423–2458. <https://doi.org/10.1093/petrology/egh068>
- Noël, J., Godard, M., Oliot, E., Martinez, I., Williams, M., Boudier, F., Rodriguez, O., Chaduteau, C., Escario, S., Gouze, P., 2018. Evidence of polygenetic carbon trapping in the Oman Ophiolite: Petro-structural, geochemical, and carbon and oxygen isotope study of the Wadi Dima harzburgite-hosted carbonates (Wadi Tayin massif, Sultanate of Oman). *Lithos*. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.08.020>
- O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Rush, G.E., Gerdemann, S.J., Penner, L.R., 2004. Energy and economic considerations for ex-situ and aqueous mineral carbonation (No. DOE/ARC-2004-028). Coal Technology Association, 601 Suffield Drive, Gaithersburg, MD 20878.
- Oelkers, E.H., Cole, D.R., 2008. Carbon Dioxide Sequestration A Solution to a Global Problem. *Elements* 4, 305–310. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.5.305>

- Oelkers, E.H., Gislason, S.R., Matter, J., 2008. Mineral Carbonation of CO<sub>2</sub>. *Elements* 4, 333–337. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.5.333>
- O’Hanley, D.S., 1992. Solution to the volume problem in serpentinization. *Geology* 20, 705–708. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1992\)020<0705:STTVPI>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1992)020<0705:STTVPI>2.3.CO;2)
- Okland, I., Huang, S., Dahle, H., Thorseth, I.H., Pedersen, R.B., 2012. Low temperature alteration of serpentinized ultramafic rock and implications for microbial life. *Chemical Geology* 318–319, 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.015>
- O’Neil, J.R., Barnes, I., 1971. C13 and O18 compositions in some fresh-water carbonates associated with ultramafic rocks and serpentinites: western United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35, 687–697. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(71\)90067-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(71)90067-6)
- Oufi, O., Cannat, M., Horen, H., 2002. Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 107, EPM 3-1-EPM 3-19. <https://doi.org/10.1029/2001JB000549>

## P-Q

- Padrón-Navarta, J.A., López Sánchez-Vizcaino, V., Garrido, C.J., Gómez-Pugnaire, M.T., Jabaloy, A., Capitani, G.C., Mellini, M., 2008. Highly ordered antigorite from Cerro del Almiraz HP–HT serpentinites, SE Spain. *Contrib Mineral Petrol* 156, 679. <https://doi.org/10.1007/s00410-008-0309-x>
- Pallister, J.S., Hopson, C.A., 1981. Samail Ophiolite plutonic suite: Field relations, phase variation, cryptic variation and layering, and a model of a spreading ridge magma chamber. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 86, 2593–2644. <https://doi.org/10.1029/JB086iB04p02593>
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.
- Parsons, B., McKenzie, D., 1978. Mantle convection and the thermal structure of the plates. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 83, 4485–4496. <https://doi.org/10.1029/JB083iB09p04485>
- Pascarelli, S., Neisius, T., De Panfilis, S., 1999. Turbo-XAS: dispersive XAS using sequential acquisition. *J Synchrotron Rad, J Synchrotron Radiat* 6, 1044–1050. <https://doi.org/10.1107/S0909049599004513>
- Pascarelli, S., Mathon, O., Muñoz, M., Mairs, T., Susini, J., 2006. Energy-dispersive absorption spectroscopy for hard-X-ray micro-XAS applications. *J Synchrotron Rad, J Synchrotron Radiat* 13, 351–358. <https://doi.org/10.1107/S0909049506026938>
- Paukert, A.N., Matter, J.M., Kelemen, P.B., Shock, E.L., Havig, J.R., 2012. Reaction path modeling of enhanced in situ CO<sub>2</sub> 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>
- Paulick, H., Bach, W., Godard, M., De Hoog, J.C.M., Suhr, G., Harvey, J., 2006. Geochemistry of abyssal peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20’N, ODP Leg 209): Implications for fluid/rock interaction in slow spreading environments. *Chemical Geology* 234, 179–210. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.04.011>
- Pearce, J.A., Alabaster, T., Shelton, A.W., Searle, M.P., 1981. The Oman ophiolite as a Cretaceous arc-basin complex: evidence and implications. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 300, 299–317. <https://doi.org/10.1098/rsta.1981.0066>
- Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Westgate, J.A., Gorton, M.P., Jackson, S.E., Neal, C.R., Chenery, S.P., 1997. A Compilation of New and Published Major and Trace Element Data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 Glass Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* 21, 115–144. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1997.tb00538.x>

- Petit, P.-E., Farges, F., Wilke, M., Solé, V.A., IUCr, 2001. Determination of the iron oxidation state in Earth materials using XANES pre-edge information [WWW Document]. *Journal of Synchrotron Radiation*. <https://doi.org/10.1107/S0909049500021063>
- Peuble, S., Andreani, M., Godard, M., Gouze, P., Barou, F., Van, de M.B., Mainprice, D., REE-Ynard, B., 2015a. Carbonate mineralization in percolated olivine aggregates: Linking effects of crystallographic orientation and fluid flow. *American Mineralogist* 100, 474–482. <https://doi.org/10.2138/am-2015-4913>
- Peuble, S., Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Martinez, I., Gouze, P., 2015b. CO<sub>2</sub> geological storage in olivine rich basaltic aquifers: New insights from reactive-percolation experiments. *Applied Geochemistry* 52, 174–190. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.024>
- Peuble, S., Andreani, M., Gouze, P., Pollet-Villard, M., REE-Ynard, B., Van de Moortele, B., 2018. Multi-scale characterization of the incipient carbonation of peridotite. *Chemical Geology* 476, 150–160. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.11.013>
- Pineau, F., Javoy, M., 1994. Strong degassing at ridge crests: The behaviour of dissolved carbon and water in basalt glasses at 14°N, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* 123, 179–198. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(94\)90266-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(94)90266-6)
- Plank, T., Langmuir, C.H., 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology* 145, 325–394. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00150-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00150-2)
- Plank, T., Kelley, K.A., Murray, R.W., Stern, L.Q., 2007. Chemical composition of sediments subducting at the Izu-Bonin trench. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 8, Q04I16. <https://doi.org/10.1029/2006GC001444>
- Platel, J.P., Roger, J., 1989. Evolution géodynamique du Dhofar (sultanat d'Oman) pendant le Crétacé et le Tertiaire en relation avec l'ouverture du golfe d'Aden. *Bulletin de la Société Géologique de France V*, 253–263. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.V.2.253>
- Plümper, O., Røyne, A., Magrasó, A., Jamtveit, B., 2012. The interface-scale mechanism of reaction-induced fracturing during serpentinization. *Geology* 40, 1103–1106. <https://doi.org/10.1130/G33390.1>
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2002. Surface Chemistry and Dissolution Kinetics of Divalent Metal Carbonates. *Environmental Science & Technology* 36, 426–432. <https://doi.org/10.1021/es010925u>
- Pokrovsky, Oleg S, Schott, J., 2000. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3313–3325. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00434-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00434-8)
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., 2008. New insights into cerium anomalies in organic-rich alkaline waters. *Chemical Geology* 251, 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.03.002>
- Power, I.M., Wilson, S.A., Thom, J.M., Dipple, G.M., Gabites, J.E., Southam, G., 2009. The hydromagnesite playas of Atlin, British Columbia, Canada: A biogeochemical model for CO<sub>2</sub> sequestration. *Chemical Geology* 260, 286–300. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.012>
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Kelley, D.S., Olson, E.J., 2006. Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chemical Geology* 229, 331–343. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.11.005>
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Seewald, J.S., Fru h-Green, G.L., Olson, E.J., Lupton, J.E., Sylva, S.P., Kelley, D.S., 2008. Abiogenic Hydrocarbon Production at Lost City Hydrothermal Field. *Science* 319, 604–607. <https://doi.org/10.1126/science.1151194>
- Pucéat, E., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., Dromart, G., Reboulet, S., Grandjean, P., 2003. Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels. *Paleoceanography* 18, 1029. <https://doi.org/10.1029/2002PA000823>

Putnis, A., 2009. Mineral Replacement Reactions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 70, 87–124. <https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.3>

Quesnel, B., Boulvais, P., Gautier, P., Cathelineau, M., John, C.M., Dierick, M., Agrinier, P., 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* 183, 234–249. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.03.021>

## R

Rabu, D., Nehlig, P., & Roger, J. 1993. Stratigraphy and structure of the Oman Mountains. Documents- B. R. G. M.

Rahmstorf, S., Cazenave, A., Church, J.A., Hansen, J.E., Keeling, R.F., Parker, D.E., Somerville, R.C.J., 2007. Recent Climate Observations Compared to Projections. *Science* 316, 709–709. <https://doi.org/10.1126/science.1136843>

Rampone, E., Hofmann, A.W., 2012. A global overview of isotopic heterogeneities in the oceanic mantle. *Lithos* 148, 247–261. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.06.018>

Reynard, B., Hilairet, N., Balan, E., Lazzeri, M., 2007. Elasticity of serpentines and extensive serpentinization in subduction zones: ELASTICITY OF SERPENTINES. *Geophysical Research Letters* 34, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2007GL030176>

Reynard, B., 2013. Serpentine in active subduction zones. *Lithos, Serpentinites from mid-oceanic ridges to subduction* 178, 171–185. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.10.012>

Ridgwell, A., Zeebe, R.E., 2005. The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. *Earth and Planetary Science Letters* 234, 299–315. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.03.006>

Rinaudo, C., Gastaldi, D., Belluso, E., 2003. Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-RAMAN spectroscopy. *The Canadian Mineralogist* 41, 883–890. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.4.883>

Rioux, M., Bowring, S., Kelemen, P., Gordon, S., Dudás, F., Miller, R., 2012. Rapid crustal accretion and magma assimilation in the Oman-U.A.E. ophiolite: High precision U-Pb zircon geochronology of the gabbroic crust. *J. Geophys. Res.* 117, B07201. <https://doi.org/10.1029/2012JB009273>

Rioux Matthew, Bowring Samuel, Kelemen Peter, Gordon Stacia, Miller Robert, Dudás Frank, 2013. Tectonic development of the Samail ophiolite: High-precision U-Pb zircon geochronology and Sm-Nd isotopic constraints on crustal growth and emplacement. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 118, 2085–2101. <https://doi.org/10.1002/jgrb.50139>

Rioux, M., Garber, J., Bauer, A., Bowring, S., Searle, M., Kelemen, P., Hacker, B., 2016. Synchronous formation of the metamorphic sole and igneous crust of the Semail ophiolite: New constraints on the tectonic evolution during ophiolite formation from high-precision U–Pb zircon geochronology. *Earth and Planetary Science Letters* 451, 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.06.051>

Rollion-Bard, C., Marin-Carbonne, J., 2011. Determination of SIMS matrix effects on oxygen isotopic compositions in carbonates. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26, 1285–1289. <https://doi.org/10.1039/C0JA00213E>

Rollinson, H.R., Searle, M.P., Abbasi, I.A., Al-Lazki, A.I., Kindi, M.H.A., 2014. Tectonic evolution of the Oman Mountains: an introduction. Geological Society, London, Special Publications 392, 1–7. <https://doi.org/10.1144/SP392.1>

Rospabé, M., Ceuleneer, G., Benoit, M., Abily, B., Pinet, P., 2017. Origin of the dunitic mantle-crust transition zone in the Oman ophiolite: The interplay between percolating magmas and high-temperature hydrous fluids. *Geology* 45, 471–474. <https://doi.org/10.1130/G38778.1>



- Rouméjon, S., Cannat, M., 2014. Serpentinization of mantle-derived peridotites at mid-ocean ridges: Mesh texture development in the context of tectonic exhumation. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 15, 2354–2379. <https://doi.org/10.1002/2013GC005148>
- Roumejon, S., Cannat, M., Agrinier, P., Godard, M., Andreani, M., 2015. Serpentinization and Fluid Pathways in Tectonically Exhumed Peridotites from the Southwest Indian Ridge (62-65 E). *Journal of Petrology* 56, 703–734. <https://doi.org/10.1093/petrology/egv014>
- Rouméjon, S., Früh-Green, G.L., Orcutt, B.N., IODP Expedition 357 Science Party, 2018. Alteration Heterogeneities in Peridotites Exhumed on the Southern Wall of the Atlantis Massif (IODP Expedition 357). *Journal of Petrology*.
- Røyne, A., Jamtveit, B., Mathiesen, J., Malthe-Sørenssen, A., 2008. Controls on rock weathering rates by reaction-induced hierarchical fracturing. *Earth and Planetary Science Letters* 275, 364–369. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.08.035>
- Rudge, J. F., Kelemen, P. B., & Spiegelman, M. 2010. A simple model of reaction-induced cracking applied to serpentinization and carbonation of peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, 291(1), 215-227. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.01.016>

## S

- Saccani, E., 2015. A new method of discriminating different types of post-Archean ophiolitic basalts and their tectonic significance using Th-Nb and Ce-Dy-Yb systematics. *Geoscience Frontiers* 6, 481–501. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2014.03.006>
- Sakai, R., Kusakabe, M., Noto, M., Ishii, T., 1990. Origin of waters responsible for serpentinization of the Izu-Ogasawara-Mariana forearc seamounts in view of hydrogen and oxygen isotope ratios. *Earth and Planetary Science Letters* 100, 291–303. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(90\)90192-Z](https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90192-Z)
- Saldi, G.D., Schott, J., Pokrovsky, O.S., Gautier, Q., Oelkers, E.H., 2012. An experimental study of magnesite precipitation rates at neutral to alkaline conditions and 100–200°C as a function of pH, aqueous solution composition and chemical affinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83, 93–109. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.005>
- Sanchez, D.F., Simionovici, A.S., Lemelle, L., Cuartero, V., Mathon, O., Pascarelli, S., Bonnin, A., Shapiro, R., Konhauser, K., Grolimund, D., Bleuet, P., 2017. 2D/3D Microanalysis by Energy Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy Tomography. *Scientific Reports* 7, 16453. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16345-x>
- Sayers, D.E., Stern, E.A., Lytle, F.W., 1971. New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray---Absorption Fine Structure. *Phys. Rev. Lett.* 27, 1204–1207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.1204>
- Schmidt, K., Koschinsky, A., Garbe-Schönberg, D., de Carvalho, L.M., Seifert, R., 2007. Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation. *Chemical Geology* 242, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.01.023>
- Schott, J., Pokrovsky, O.S., Oelkers, E.H., 2009. The Link Between Mineral Dissolution/Precipitation Kinetics and Solution Chemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 70, 207–258. <https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.6>
- Schroeder, T., Bach, W., Jöns, N., Jöns, S., Monien, P., Klügel, A., 2015. Fluid circulation and carbonate vein precipitation in the footwall of an oceanic core complex, Ocean Drilling Program Site 175, Mid-Atlantic Ridge. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 16, 3716–3732. <https://doi.org/10.1002/2015GC006041>
- 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, Serpentinites from mid-oceanic ridges to subduction* 178, 197–210. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.11.023>
- Schwarzenbach, E.M., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Alt, J.C., Plas, A., 2013a. Serpentinization and carbon sequestration: A study of two ancient peridotite-hosted hydrothermal systems. *Chemical Geology* 351, 115–133. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.016>
- Schwarzenbach, E.M., Lang, S.Q., Früh-Green, G.L., Lilley, M.D., Bernasconi, S.M., Méhay, S., 2013b. Sources and cycling of carbon in continental, serpentinite-hosted alkaline springs in the Voltri Massif, Italy. *Lithos* 177, 226–244. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.07.009>
- Schwarzenbach, E.M., Gill, B.C., Gazel, E., Madrigal, P., 2016. Sulfur and carbon geochemistry of the Santa Elena peridotites: Comparing oceanic and continental processes during peridotite alteration. *Lithos* 252–253, 92–108. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.02.017>
- Sclater, J.G., Jaupart, C., Galson, D., 1980. The heat flow through oceanic and continental crust and the heat loss of the Earth. *Reviews of Geophysics* 18, 269–311. <https://doi.org/10.1029/RG018i001p00269>
- Searle, M., Cox, J., 1999. Tectonic setting, origin, and obduction of the Oman ophiolite. *GSA Bulletin* 111, 104–122. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1999\)111<0104:TSAOO>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1999)111<0104:TSAOO>2.3.CO;2)
- Searle, M.P., Cox, J., 2002. Subduction zone metamorphism during formation and emplacement of the Semail ophiolite in the Oman Mountains. *Geological Magazine* 139. <https://doi.org/10.1017/S0016756802006532>
- Searle, M.P., Warren, C.J., Waters, D.J., Parrish, R.R., 2004. Structural evolution, metamorphism and restoration of the Arabian continental margin, Saih Hatat region, Oman Mountains. *Journal of Structural Geology* 26, 451–473. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2003.08.005>
- Seifritz, W., 1990. CO<sub>2</sub> disposal by means of silicates. *Nature* 345, 486–486. <https://doi.org/10.1038/345486b0>
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q., 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3872–3886. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.05.015>
- Shanks, W. C., Boehlke, J. K., Seal, R. R., & Humphris, S. E., 1995. Stable isotopes in mid-ocean ridge hydrothermal systems: Interactions between fluids, minerals, and organisms. *GEOPHYSICAL MONOGRAPH-AMERICAN GEOPHYSICAL UNION*, 91, 194–194.
- Skelton, A.D.L., Valley, J.W., 2000. The relative timing of serpentinisation and mantle exhumation at the ocean–continent transition, Iberia: constraints from oxygen isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 178, 327–338. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00087-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00087-X)
- Snow, J.E., Dick, H.J.B., 1995. Pervasive magnesium loss by marine weathering of peridotite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 4219–4235. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00239-V](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00239-V)
- Soldati, A.L., Jacob, D.E., Glatzel, P., Swarbrick, J.C., Geck, J., 2016. Element substitution by living organisms: the case of manganese in mollusc shell aragonite. *Scientific Reports* 6. <https://doi.org/10.1038/srep22514>
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., ... & Miller, H. L., 2007. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, 2007.
- Steeffel, C. I., DePaolo, D. J., & Lichtner, P. C. 2005. Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, 240(3–4), 539–558. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.017>
- Steiger, M., 2005. Crystal growth in porous materials—I: The crystallization pressure of large crystals. *Journal of Crystal Growth* 282, 455–469. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.05.007>

- Streit, E., Kelemen, P., Eiler, J., 2012. Coexisting serpentine and quartz from carbonate-bearing serpentized peridotite in the Samail Ophiolite, Oman. *Contrib Mineral Petrol* 164, 821–837. <https://doi.org/10.1007/s00410-012-0775-z>
- Sultan, R., Ortoleva, P., DePasquale, F., Tartaglia, P., 1990. Bifurcation of the Ostwald-Liesegang supersaturation-nucleation-depletion cycle. *Earth-Science Reviews* 29, 163–173. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(0\)90034-S](https://doi.org/10.1016/0012-8252(0)90034-S)

## T

- Takazawa, E., Okayasu, T., Satoh, K., 2003. Geochemistry and origin of the basal lherzolites from the northern Oman ophiolite (northern Fizh block). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 4. <https://doi.org/10.1029/2001GC000232>
- Taylor, H.P., 1977. Water/rock interactions and the origin of H<sub>2</sub>O in granitic batholiths: Thirtieth William Smith lecture. *Journal of the Geological Society* 133, 509–558. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.133.6.0509>
- Tilton, G.R., Hopson, C.A., Wright, J.E., 1981. Uranium-lead isotopic ages of the Samail Ophiolite, Oman, with applications to Tethyan ocean ridge tectonics. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 86, 2763–2775. <https://doi.org/10.1029/JB086iB04p02763>
- Turner, M., Ireland, T., Hermann, J., Holden, P., Alberto Padrón-Navarta, J., H. Hauri, E., Turner, S., 2015. Sensitive high resolution ion microprobe – stable isotope (SHRIMP-SI) analysis of water in silicate glasses and nominally anhydrous reference minerals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30, 1706–1722. <https://doi.org/10.1039/C5JA00047E>
- Tutolo, B.M., Mildner, D.F.R., Gagnon, C.V.L., Saar, M.O., Seyfried, W.E., 2016. Nanoscale constraints on porosity generation and fluid flow during serpentinization. *Geology* 44, 103–106. <https://doi.org/10.1130/G37349.1>

## U-V-W

- Ulmer, P., Trommsdorff, V., 1995. Serpentine Stability to Mantle Depths and Subduction-Related Magmatism. *Science* 268, 858–861. <https://doi.org/10.1126/science.268.5212.858>
- Verkouteren, R. M., & Klinedinst, D. B. 2004. Value Assignment and Uncertainty Estimation of Selected Light Stable Isotope Reference Materials. NIST Special Publication, 260, 149.
- Viti, C., Mellini, M., 1998. Mesh textures and bastites in the Elba retrograde serpentinites. *European Journal of Mineralogy* 10, 1341–1359.
- Warren, C.J., Parrish, R.R., Waters, D.J., Searle, M.P., 2005. Dating the geologic history of Oman's Samail ophiolite: insights from U-Pb geochronology. *Contrib Mineral Petrol* 150, 403–422. <https://doi.org/10.1007/s00410-005-0028-5>
- Welsch, B., Faure, F., Famin, V., Baronnet, A., Bachelery, P., 2013. Dendritic Crystallization: A Single Process for all the Textures of Olivine in Basalts? *Journal of Petrology* 54, 539–574. <https://doi.org/10.1093/petrology/egs077>
- Wegner, W. W., & Ernst, W. G., 1983. Experimentally determined hydration and dehydration reaction rates in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *American Journal of Science*, 283, 151-180.
- Wenner, D.B., Taylor, H.P., 1973. Oxygen and hydrogen isotope studies of the serpentinization of ultramafic rocks in oceanic environments and continental ophiolite complexes. *Am J Sci* 273, 207–239. <https://doi.org/10.2475/ajs.273.3.207>

- Weyhenmeyer, C.E., Burns, S.J., Waber, H.N., Aeschbach-Hertig, W., Kipfer, R., Loosli, H.H., Matter, A., 2000. Cool Glacial Temperatures and Changes in Moisture Source Recorded in Oman Groundwaters. *Science* 287, 842–845. <https://doi.org/10.1126/science.287.5454.842>
- Whittaker, E. J. W., & Zussman, J., 1956. The characterization of serpentine minerals by X-ray diffraction. *Mineralogical Magazine*, 31(233), 107-126.
- Wilke, M., Farges, F., Petit, P.-E., Brown, G.E., Martin, F., 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist* 86, 714–730. <https://doi.org/10.2138/am-2001-5-612>
- Wohlwend S., Celestino R., Reháková D., Huck S., Weissert H., Petrizzo M. R., 2016. Late Jurassic to Cretaceous evolution of the eastern Tethyan Hawasina Basin (Oman Mountains). *Sedimentology* 64, 87–110. <https://doi.org/10.1111/sed.12326>

## X-Y-Z

- Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., 2004. Numerical simulation of CO<sub>2</sub> disposal by mineral trapping in deep aquifers. *Applied Geochemistry* 19, 917–936. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.11.003>
- Yardley, B.W.D., Rochelle, C.A., Barnicoat, A.C., Lloyd, G.E., 1991. Oscillatory zoning in metamorphic minerals: an indicator of infiltration metasomatism. *Mineralogical Magazine* 55, 357–365. <https://doi.org/10.1180/minmag.1991.055.380.06>
- Zedef, V., Russell, M.J., Fallick, A.E., Hall, A.J., 2000. Genesis of Vein Stockwork and Sedimentary Magnesite and Hydromagnesite Deposits in the Ultramafic Terranes of Southwestern Turkey: A Stable Isotope Study. *Economic Geology* 95, 429–445. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.95.2.429>
- Zheng, Y.-F., 1993. Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates. *Earth and Planetary Science Letters* 120, 247–263. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90243-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90243-3)
- Zhou, W., Wang, Z.L., 2007. *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*. Springer Science & Business Media.
- Zhu, W, Fusses, F, Lisabeth, H, Xing, T, Xiao, X, De Andrade, V & Karato, S 2016, 'Experimental evidence of reaction-induced fracturing during olivine carbonation.: Fracturing during olivine carbonation' *Geophysical Research Letters*. <https://doi.org/10.1002/2016GL070834>



---

## **ANNEXE A**

---

L'annexe A comprend une liste de tous les échantillons prélevés en Oman durant les deux campagnes de terrain, ainsi que des renseignements complémentaires concernant les méthodes (chapitre III).



Annexe A.1 Localisation des échantillons et description

Sample	Location	Site	UTM		Zone	Type de roche	Type d'échantillon	Orientation		Degré de serp.	Abundance des carbonate	Veines de carbonate		
			N	E				$\alpha$	Direction			Type 1	Type 2	Type 3
15OS21	Wadi Dima	A	2542314	663331	40Q	Harzburgite	Carotte	83.5°	N13	intense	moyenne	O	O	O
15OS22	Wadi Dima	A	2542310	663331	40Q	Harzburgite	Carotte	80°	N137	moyen	moyenne	O	O	N
15OS23	Wadi Dima	A	2542316	663321	40Q	Harzburgite	Carotte	/	/	intense	intense	O	O	O
15OS24	Wadi Dima	A	2542316	663321	40Q	Harzburgite	Carotte	/	/	intense	très intense	O	N	O
15OS25	Wadi Dima	A	2542315	663319	40Q	Harzburgite	Carotte	88°	/	intense	très intense	O	N	O
15OS26	Wadi Dima	A	2542315	663319	40Q	Harzburgite	Carotte	87°	N174	moyen	moyenne	O	N	O
17OJ01	Wadi Dima	A	2542276	663371	40Q	Harzburgite	Carotte	88°	N88	faible	non	N	N	N
17OJ02	Wadi Dima	A	2542288	663350	40Q	Harzburgite	Carotte	85°	N126	faible	non	N	N	N
17OJ03	Wadi Dima	A	2542300	663331	40Q	Harzburgite	Carotte	88°	N76	moyen	faible	O	N	N
17OJ04	Wadi Dima	A	2542279	663365	40Q	Harzburgite	Block orienté			faible	non	N	N	N
17OJ05	Wadi Dima	A	2542343	663350	40Q	Harzburgite	Carotte	81°	N26	intense	intense	O	O	O
17OJ06	Wadi Dima	A	2542204	663322	40Q	Harzburgite	Carotte	89.5°	N114	intense	moyenne	O	N	O
15OS43	Wadi Dima	B	2542018	663389	40Q	Harzburgite	Carotte	71°	N230	intense	intense	O	O	N
15OS44	Wadi Dima	B	2542018	663389	40Q	Harzburgite	Carotte	71°	N242	intense	moyenne	O	O	N
15OS45	Wadi Dima	B	2542027	663394	40Q	Harzburgite	Carotte	79°	N96	moyen	moyenne	O	O	O
15OS46	Wadi Dima	B	2542022	663389	40Q	Harzburgite	Carotte	71.5°	N31	intense	intense	O	O	O
15OS47	Wadi Dima	B	2542022	663389	40Q	Harzburgite	Carotte	81°	N286	intense	intense	O	O	O
15OS48	Wadi Dima	B	2542022	663389	40Q	Harzburgite	Carotte	76.5°	N315	intense	intense	O	O	O
15OS49	Wadi Dima	B	2542020	663392	40Q	Harzburgite	Carotte	80.5°	N180	moyen	moyenne	O	O	O
15OS50	Wadi Dima	B	2542025	663396	40Q	Harzburgite	Carotte	81.5°	N303	moyen	très intense	N	O	O
15OS51	Wadi Dima	B	2542025	663396	40Q	Harzburgite	Carotte	65°	N296	intense	intense	N	O	O
15OS52	Wadi Dima	B	2542030	663407	40Q	Harzburgite	Carotte	87.5°	N150			N	O	N
15OS53	Wadi Dima	B	2542005	663388	40Q	Harzburgite	Carotte	76.5°	N255			N	O	O
15OS54	Wadi Dima	B	2542005	663387	40Q	Harzburgite	Carotte	67.5°	N336	intense	faible	O	O	O
15OS55	Wadi Dima	B	2542003	663387	40Q	Harzburgite	Carotte	74°	N281	intense	moyenne-faible	O	N	O
15OS56	Wadi Dima	B	2542006	663389	40Q	Harzburgite	Carotte	86.5°	N94	intense	faible	N	N	O
15OS57	Wadi Dima	B	2542003	663387	40Q	Pyroxenite	Carotte	80°	N254	intense	faible	N	N	O
15OS58	Wadi Dima	B	2542003	663387	40Q	Pyroxenite	Carotte	84°	N100	intense	non	N	N	O
17OJ09	Wadi Dima	B	2542008	663393	40Q	Harzburgite	Block orienté			faible-moy	non	N	N	N
17OJ10	Wadi Dima	B	2542006	663396	40Q	Harzburgite	Block orienté			faible	non	N	N	N
17OJ11	Wadi Dima	B	2541981	663400	40Q	Harzburgite	Carotte	86°	N48	faible	non	N	N	N
17OJ12	Wadi Dima	B	2541981	663388	40Q	Harzburgite	Carotte	89°	N286	faible	non	N	N	N
17OJ13A	Wadi Dima	B	2542012	663390	40Q	Harzburgite	Carotte	87°	N82	moyen	faible	O	N	N
17OJ13B	Wadi Dima	B	2542012	663390	40Q	Harzburgite	Carotte	87°	N82	moyen	faible	O	N	N
17OJ14	Wadi Dima	B	2542015	663393	40Q	Harzburgite	Carotte	89°	N332	moyen	faible	O	N	N
17OJ16	Wadi Dima	B	2542021	663396	40Q	Harzburgite	Block orienté			intense	intense	O	N	O
17OJ07	Wadi Dima	C	2542135	663401	40Q	Harzburgite	Carotte	86°	N30	intense	intense	O	O	O
17OJ08	Wadi Dima	C	2542145	663398	40Q	Harzburgite	Block orienté			intense	intense	O	O	O
17OJ15	Wadi Dima	C	2542141	663401	40Q	Harzburgite	Carotte	88°	N100	intense	intense	O	O	O
93OE35						Harzburgite	Block orienté			faible	non	N	N	N
93OB124						Harzburgite	Block orienté			faible	non	N	N	N

## Annexe A.1 Suite

Sample	Location	Site	UTM		Zone	Type de roche	Type d'échantillon	Orientation		Degré de serp.	Abondance des carbonate	Veines de carbonate		
			N	E				$\alpha$	Direction			Type 1	Type 2	Type 3
15OS03	Batin	A	2529373	674690	40Q	Dunite	Carotte	75.5°	/	intense	faible	N	O	O
15OS04	Batin	A	2529398	674623	40Q	Dunite	Carotte	/	/	moyen	faible	N	N	N
15OS05	Batin	A	2529377	674684	40Q	Dunite	Carotte	76.6°	N246	intense	non	N	O	O
15OS12	Batin	C	2532915	670584	40Q	Dunite	Carotte	82°	N124	intense	non	O	N	N
15OS13	Batin	C	2532915	670584	40Q	Dunite	Carotte	85°	N170	intense	faible	O	N	N
15OS14	Batin	C	2532916	670587	40Q	Dunite	Carotte	83.5°	N23	intense	faible	O	O	N
15OS15	Batin	C	2532915	670586	40Q	Dunite	Carotte	88.8°	N61	intense	moyenne	O	N	N
15OS16	Batin	C	2532909	670586	40Q	Dunite	Carotte	/	/					
15OS17	Batin	C	2532914	670583	40Q	Dunite	Carotte	75°	N155			N	N	O
15OS18	Batin	C	2532914	670583	40Q	Dunite	Carotte	61°	N184	intense	moyenne	N	N	O
15OS19	Batin	C	2532912	670592	40Q	Dunite	Carotte	62.5°	N101	intense	moyenne	N	N	O
15OS20	Batin	C	2532907	670572	40Q	Dunite	Block							
17OJ17	Batin	C	2532933	670611	40Q	Pyroxenite	Carotte	88.5°	N328					
17OJ18A	Batin	C	2532925	670633	40Q	Pyroxenite	Carotte	80°	N258					
17OJ18B	Batin	C	2532925	670633	40Q	Pyroxenite	Carotte	87°	N160					
17OJ18C	Batin	C	2532925	670633	40Q	Pyroxenite	Carotte	87°	N218					
17OJ18D	Batin	C	2532925	670633	40Q	Pyroxenite	Carotte	88.5°	N238					
17OJ19	Batin	C	2532923	670636	40Q	Pyroxenite	Carotte	86°	N100					
17OJ20A	Batin	C	2532912	670596	40Q	Gabbro	Carotte	85.5°	N87					
17OJ20B	Batin	C	2532912	670596	40Q	Gabbro/Dunite	Carotte	80°	N137					
17OJ20C	Batin	C	2532912	670596	40Q	Dunite	Carotte	85°	N155					
17OJ21	Batin	C	2532911	670579	40Q	Dunite	Carotte	82°	N56	intense	moyenne	O	O	N
17OJ22	Batin	C	2532915	670586	40Q	Dunite	Carotte	76°	N299	intense	intense	O	O	O
17OJ23	Batin	C	2532908	670581	40Q	Dunite	Carotte	74°	N356	intense	faible	N	N	O
17OJ24	Batin	ICDP	2531651	674153	40Q	Dunite	Carotte	86°	N003	intense	moyenne	O	O	N
17OJ25	Batin	ICDP	2531653	674151	40Q	Dunite	Carotte	88°	N142	intense	faible	O	N	N
17OJ26	Batin	ICDP	2531660	674140	40Q	Dunite	Carotte	60°	N038	intense	moyenne	O	O	N
17OJ27	Batin	ICDP	2531662	674148	40Q	Dunite	Carotte		vertical	intense	faible	O	N	N
17OJ28	Batin	ICDP	2531497	674167	40Q	Harzburgite	Carotte	79.5°	N260	intense	moyenne	O	N	N
17OJ29	Batin	ICDP	2531499	674167	40Q	Harzburgite	Carotte	88.5°	N063	intense	moyenne	O	N	N
17OJ30	Batin	ICDP	2531501	674167	40Q	Harzburgite	Carotte	88°	N196	intense	non	N	N	N
17OJ31	Batin	ICDP	2531495	674160	40Q	Harzb-Dunite	Carotte	32°	N160	intense	non	N	N	N
17OJ32	Batin	ICDP	2531662	673784	40Q	Harzburgite	Block orienté			moyen	non	N	N	N
17OJ33	Batin	ICDP	2531376	674283	40Q	Harzburgite	Block orienté			moyen	non	N	N	N
17OJ34	Batin	ICDP	2531752	674054	40Q	Dunite	Block orienté			moyen	non	N	N	N
17OJ35	Batin	ICDP	2531719	674641	40Q	Harzburgite	Block orienté			moyen	non	N	N	N

## Annexe A.1 Suite

Sample	Location	Site	UTM		Zone	Type de roche	Type d'échantillon	Orientation		Degré de serp.	Abundance des carbonate	Veines de carbonate		
			N	E				$\alpha$	Direction			Type 1	Type 2	Type 3
15OS27	Duck		2523248	585429	40Q	Harzburgite	Carotte	74.5°	N120	intense	moyenne	N	O	N
15OS28	Duck		2523248	585429	40Q	Harzburgite	Carotte	74.5°	N109	intense	moyenne	N	O	O
15OS29A	Duck		2523256	585432	40Q	Harzburgite	Carotte	/	/					
15OS29B	Duck		2523256	585432	40Q	Harzburgite	Block orienté							
15OS30	Duck		2523247	585429	40Q	Harzburgite	Carotte	78°	N119	intense	faible	N	O	N
15OS31	Duck		2523247	585429	40Q	Harzburgite	Carotte	86°	N304	moyen	moyenne	N	O	N
15OS32	Duck		2523244	585438	40Q	Harzburgite	Block orienté							
15OS01	Falaj		2525949	608258	40Q	Harzburgite	Carotte	/	/					
15OS33	Falaj		2525970	608430	40Q	Harzburgite	Carotte	/	/	intense	moyenne	N	N	O
15OS34	Falaj		2525963	608436	40Q	Harzburgite	Carotte	75°	N294	intense	moyenne	N	O	O
15OS35	Falaj		2525963	608436	40Q	Harzburgite	Carotte	66°	N314	intense	moyenne	N	O	O
15OS36	Falaj		2525964	608441	40Q	Harzburgite	Carotte	80°	N122	intense	faible	O	O	N
15OS37	Falaj		2525964	608446	40Q	Harzburgite	Block orienté							
15OS38	Falaj		2525965	608431	40Q	Harzburgite	Block orienté							
15OS39	Falaj		2525958	608435	40Q	Harzburgite	Carotte	80°	N166	intense	faible	N	N	O
15OS40	Falaj		2525958	608435	40Q	Harzburgite	Carotte	80.5°	N235	intense	non	N	N	O
15OS41	Falaj		2525958	608437	40Q	Harzburgite	Carotte	77.5°	N330	intense	moyenne	N	N	O
15OS42	Falaj		2525956	608434	40Q	Harzburgite	Carotte	85°	N80	intense	faible	N	N	O

## **A2. Annexes méthodologies**

### **A2.1 Préparation des lames polies pour les analyses pétro-minéralogiques et géochimiques**

Les lames polies de 30  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  ont été préparées par Christophe Nevado et Doriane Delmas du service litholamellage de l'Université de Montpellier. Les lames minces de 30  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été réalisées pour les analyses in-situ microstructurales, pétrographiques et géochimiques. Un soin particulier a été porté sur le polissage des lames de 30  $\mu\text{m}$  afin d'avoir des surfaces polies de haute qualité pour les analyses EBSD. En plus du polissage « conventionnel » à 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 0.25  $\mu\text{m}$  avec la pâte diamantée, un polissage chimique et mécanique en utilisant une solution NaOH de silice colloïdale à 10 nm a été réalisé pendant  $\frac{1}{2}$  journée (protocole Morales et al., 2013).

### **A2.2 Les mini-carottes pour la microtomographie X-ray, pour les analyses isotopiques en « micro-bulk-rock », et pour les analyses géochimiques sur poudres.**

Les mini-carottes ont été réalisées en utilisant des carottiers de différents diamètres en fonction des besoins (quantité de poudre, microtomographie). Les mini-carottes ont été forées à différentes profondeurs sur la carottes pluri-centimétrique en évitant la partie la plus altérée-oxidée en surface. Les mini-carottes sont directement rincées abondamment à l'eau miliQ.

Pour la microtomographie X-ray, trois harzburgites de Wadi Dima (15OS25, -46, -57) et deux dunites de Batin (15OS12 et -19) ont été sélectionnées et forées à l'aide d'un carottier de 4 mm de diamètre externe (carotte de 2.7 mm de diamètre).

Pour les analyses isotopiques du carbone et de l'oxygène, six harzburgites (15OS21, -24, -43, -44, -48, -55) et deux dunites (15OS13 et -18) ont été forées à différents endroits d'intérêt. Au total, 8 forages ont été réalisés dans la matrice serpentinisée (6 mm de diamètre et  $\sim$ 5mm de longueur) et 9 dans les veines de carbonate (3,8 mm de diamètre et  $\sim$ 5 mm de longueur). Les mini-carottes ont ensuite été concassées puis broyées dans un mortier en agate manuellement. Le mortier à agate est nettoyé 3 fois à l'eau, à l'eau milliQ et pour finir à l'éthanol avant d'être séché afin d'éviter toutes contaminations entre les échantillons.

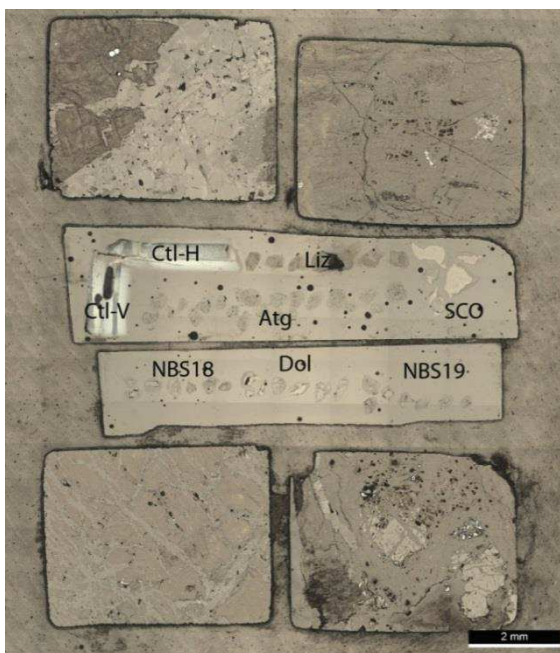
Pour les analyses géochimiques sur poudres, 12 harzburgites (15OS21, -26, -43, -44, -48, -55, 93OE35, 17OJ-01, -02, -11, -12, -14) et 5 dunites (15OS12, -18, -19, 17OJ-25, -26) ont été forées à l'aide d'un carottier de 8.75 mm de diamètre externe (carotte de 7 mm de diamètre). Les carottes ont ensuite été concassées puis broyées (avec une granulométrie décroissante de 4 mm à 10  $\mu\text{m}$ ) avec un mortier à agate automatique FRITSCH PULVERISETTE 2, pendant 30 min afin d'obtenir une poudre fine homogène. Toutes les

minutes, la poudre a été replacée au centre du broyeur. Le mortier à agate est nettoyé 3 fois avec de l'eau, de l'eau milliQ et de l'éthanol et séché avant le broyage d'un nouvel échantillon.

### A2.3 Préparation des supports pour l'analyse isotopique in-situ

Huit harzburgites (150S21, -25, -26, -44, -46, -55, 170J06 et 93OE35) et deux dunités (150S12 et -19) ont été sélectionnées pour des analyses isotopiques in situ.

Des lames minces de 30  $\mu\text{m}$ , préalablement caractérisées par leur minéralogie et leur pétro-géochimie (cathodoluminescence, Raman et éléments majeurs), ont été découpées en blocs



**Figure A2. 1 :** Organisation de l'assemblage des standards et des lames découpées pour l'analyse isotopique in-situ en utilisant la SHRIMP-SI (ANU, Canberra, Australie)

rectangulaires (3 x 5 mm) puis assemblées dans un disque d'époxy de 25 mm de diamètre.

Chaque assemblage contient les standards et quatre morceaux de lames minces découpées (Figure A2.1). Les standards utilisés sont des cristaux de lizardite (Liz), chrysotile (selon 2 orientations, Ctl-H et Ctl-V), antigorite (Atg) et olivine (SCO) pour l'analyse des serpentines et des cristaux de calcite (NBS18, NBS19) et de dolomite (DOL) pour l'analyse des carbonates. L'antigorite (Atg) et l'olivine olivine (SCO) sont nécessaires pour une meilleure calibration. Le montage des disques d'époxy est détaillé dans l'annexe A.2 la fin du montage, les disques sont polis, nettoyés et placés sous vide à 60°C pendant 3 jours pour évaporer l'eau, avant d'être recouvert de  $\sim 8$  nm d'Al.

Le montage des disques d'époxy s'est fait selon les étapes suivantes :

La première étape consiste à coller les standards sur une plaque en verre selon une organisation spécifique (Figure A2.1). Les grains de chrysotile sont collés selon 2 orientations pour palier au problème de variation de la composition isotopique mesurée en fonction de l'orientation (visible en particulier pour le chrysotile, thèse de Mari Schiatano). Ensuite un mélange d'époxy et de fixant est versé doucement dans un support contenant la plaque en verre et les standards. Un jour est nécessaire au-dessus d'un four (avec un poids au-dessus afin d'éviter les fuites d'époxy) pour former un disque consolidé. Les disques d'époxy contenant les standards sont ensuite polis (3 fois avec un tapis scratch et une solution à 9  $\mu\text{m}$  pendant 1 minute, 3-5 fois avec un tapis 9  $\mu\text{m}$  et solution à 9  $\mu\text{m}$  pendant 1min et 3-5 fois



avec un tapis 3  $\mu\text{m}$  et solution à 3  $\mu\text{m}$  pendant 1min). Cette étape permet de mettre en surface le plus grand surface des grains de standard (i.e., le centre des grains), nécessitant un polissage plus poussé que le polissage finale. Les disques d'époxy de standards sont ensuite coupés rectangulairement (3 x 7 mm) à la micro-scie.

La deuxième étape consiste à découper les lames minces de 30  $\mu\text{m}$  à l'aide d'une découpe à ultrasons (« ultrasonic disk cutter »). Un support est formé en superposant 3 plaques de verre à l'aide d'une résine adhésive (« cristal bond », chauffée à 125°C). La lame minces est collés à se support à l'aide de cette résine adhésive. De la poudre diamantée et de l'eau sont rajoutées à l'endroit de la coupe pour la faciliter. Un fois la découpe réalisée, on réchauffé à 125°C pour récupérer la lame et le morceau découpé (de 3 x 5 mm).

La troisième étape consiste à former l'assemblage final avec le bloc découpé des standards déjà dans l'époxy et les quatre morceaux de lames. Comme précédemment, un mélange d'époxy et de fixant est versée dans un support contenant cet assemblage. Les disques d'époxy finaux sont ensuite découpé à la bonne taille (de 25 mm de diamètre) et polis jusqu'à voir les grains de standards et les lames à la surface (3-5 fois avec un tapis 3  $\mu\text{m}$  et solution à 3  $\mu\text{m}$  pendant 2 min).

## **A2.4 Les micro-échantillons pour la tomographie XANES**

La préparation des micro-échantillons de 50 à 100  $\mu\text{m}$  de dimension pour l'analyse XANES a été très complexe et expérimentale. Le protocole mis en pratique a été de réaliser une lame mince double polie d'environ 50-100  $\mu\text{m}$  puis de découper des micro-morceaux à la scie circulaire et/ou de casser aléatoirement la lame double polie pour récupérer des échantillons d'environ 100x100 $\mu\text{m}$  de dimension. Les lames doubles polies à 50  $\mu\text{m}$  ont été préparées en collaboration avec Christophe Nevado et Doriane Delmas. La méthode « habituelle » pour préparer des lames doubles polies comprend l'utilisation de « crystalbond » pour maintenir la cohésion de l'échantillon lors du double polissage. Pour dissoudre le crystalbond à la fin de la préparation, il faut utiliser de l'acétone qui dissous partiellement les carbonates, ainsi l'utilisation d'une autre résine est indispensable. La résine adhésive Aquabond 55 qui se dissout via une solution d'immersion de nettoyage aqueux a été utilisée. Le protocole de la préparation des micro-échantillons et de l'utilisation de la résine Aquabond est détaillé dans l'annexe A.2. Les lames minces doubles polies (< 50  $\mu\text{m}$ ) et les micro-échantillons (<150  $\mu\text{m}$  de diamètre) récupérés sont observés au microscope optique (en lumière réfléchi) et à la loupe binoculaire afin d'identifier et de sélectionner les morceaux à analyser. Une découpe manuelle à l'aide de pince est parfois réalisée pour réduire la taille de l'échantillon. Les micro-échantillons sélectionnés sont mis dans des capillaires (de 200 $\mu\text{m}$ ).

Le protocole de la préparation des micro-échantillons et de l'utilisation de la résine Aquabond est détaillé ci-dessous :

- La résine adhésive est chauffée à 50-55 ° C. Le block de roche de 45x30x10 mm est chauffé à 90-110 ° C sur une plaque chauffante pour lier la résine à l'échantillon. Une pression est appliquée pendant le chauffage pour s'assurer que la résine pénètre dans les pores de l'échantillon. L'échantillon est ensuite laissé refroidir pendant 30 min-1h.
- La préparation du double polissage est réalisée. Une découpe de petit carré de 100 µm x 100 µm est réalisée à la scie de précision. La découpe des zones permet d'identifier et sélectionner les morceaux découpés d'intérêt (matrice serpentinisée, veine de serpentine, matrice avec des nodules de carbonate). Tous les micro-morceaux de l'échantillon éjecté lors du sciage ont été récupérés.

Le décollage/nettoyage de l'échantillon consiste à mélanger 1-2% de poudres Aquaclean 900 dans de l'eau MilliQ chaude pour créer la solution de nettoyage. La solution de nettoyage obtenue est ensuite chauffée à la température de fusion spécifiée du matériau adhésif, dans notre cas de 50-55°C. Le contrôle de la température est impératif et réalisé à l'aide d'un thermomètre laser. L'échantillon et la solution chauffée sont mis dans un bécher de 100 ml qui est agité dans un bain sonore pendant 30 min pour éliminer tous les résidus de résine.

### **A.2.5 Traitement Raman supplémentaires**

Le traitement en fonction de l'intensité du signal permet uniquement de distinguer les zones avec un signal de 3500 à 3900  $\text{cm}^{-1}$  donc une vibration des liaisons O-H (serpentes) des zones sans signaux dans cette gamme (oxydes, carbonates).

Le traitement PCA (« Principal Component Analysis ») permet d'extraire automatiquement les composants de la cartographie soit en fonction d'un nombre déterminé par l'utilisateur (« Choisir le nombre de composants principaux ») ou déterminé automatiquement (en définissant « Auto-corrélation des chargements minimum » ou « Variance totale minimale expliquée »). Chaque composant est une représentation mathématique abstraite des signaux de la cartographie, par conséquent cette composante peut n'avoir aucune relation avec une phase présente dans l'échantillon donc aucune signification minéralogique. Le traitement PCA est utilisé lorsqu'on souhaite étudier différents composants dans la cartographie et qu'aucun spectre de référence n'est disponible. Le traitement PCA est basé sur la variance des données. Lors du traitement PCA, l'option « Choisir le nombre de composants principaux » est privilégiée puisque les autres options comme « Auto-corrélation des chargements minimum » sont basées sur un seuil de corrélation de la variance de 0.7, ce qui peut engendrer des dizaines de composantes différentes sans signification minéralogique. L'option « Choisir le nombre de composants principaux » nécessite un prétraitement afin de corriger les signaux des raies cosmiques et du bruit de fond et d'identifier le nombre de spectres différents dans la cartographies donc le nombre de phases.

## **A.2.6 Traitement EBSD supplémentaire**

Un traitement des images EBSD en fonction des cartographies chimiques EDS a été réalisé sur CHANNEL5. Ce traitement consiste dans un premier temps à enlever les pixels mal indexés ayant un MAD entre 1.2 et 2, puis dans un deuxième temps à créer des sous-ensembles en fonction du rapport Ca/Mg. Ce rapport permet de différencier la calcite et la dolomite. En effet, ces deux phases ont un réseau cristallin similaire rhomboédrique ainsi des erreurs d'indexation peuvent avoir lieu. Ce traitement en fonction des cartographies chimiques, en particulier du rapport Ca/Mg, permettrait de corriger de possibles erreurs. Cependant, il est difficile d'imposer une limite du rapport Ca/Mg entre la dolomite et la calcite pour toutes les cartographies chimiques. De plus, les compositions chimiques des carbonates s'étalent du pôle dolomite au pôle calcite (faible proportion d'aragonite visible) ainsi, les phases ne sont pas forcément pures. Pour la plupart du traitement EBSD+EDS des cartographies, une limite arbitraire du rapport Ca/Mg à 2.5 a été choisi. Les images ne représentant pas toutes la variabilité chimique observée et devenant trop complexe, nous avons décidé de ne pas modifier les images EBSD initiale pour le traitement sur MTEX.

## **A.2.5 Procédure de la digestion chimique avant les analyses des éléments en traces sur poudres en utilisant l'ICP-MS.**

Avant et après chaque utilisation, les seringues doivent être rincées soigneusement 3 fois à l'eau distillée Milli-Q.

- Attaque à blanc : ajouter 0.5 ml d'acide perchlorique HClO<sub>4</sub> et 1ml d'acide fluoridrique HF dans des Savilex® Teflon® propres. Les Savilex® Teflon® fermés sont déposés sur une plaque chauffante à 110°C pendant 2 jours. L'acide est ensuite jeté et les Savilex® Teflon® sont nettoyés à l'eau distillée Milli-Q 3fois et séchés.

- 100 mg de poudres de rochers sont pesés à l'aide d'une balance avec une précision de < 1 mg. 50 mg de cinq standards (BIR, BHVO, UBN, JP1 et DTS-2b) sont également prélevés et mis dans des Savilex® Teflon®. NB : Toutes les doses d'acides sont divisées par 2 pour les standards.



---

## **ANNEXE B**

---

L'annexe B comprend toutes les données complémentaires, rattachées au chapitre IV.



**Annexe B: Table 1 Compositions en éléments en trace des analyses en micro-bulk rock (ppm) des harzburgites de Wadi Dima (Wadi Tayin, Oman Ophiolite).**

Sample	17OJ01	17OJ02	17OJ11	17OJ12	15OS21	15OS26	15OS43	15OS44	15OS48	15OS55	17OJ14
Alteration	Low	Low	Low	Low	Highly	Highly	Highly	Highly	Highly	Highly	Highly
Li	1001	1003	1006	1001	1003	1001	1001	1001	1002	984	1000
Sc	11130	12709	8212	9909	14041	14668	7258	8608	7345	14604	9250
V	47501	50460	39615	44326	57665	25646	21197	26175	17141	31514	47253
Mn	1017390	981334	956279	944540	54558	68845	31766	37799	34722	60966	36661
Co	106358	97186	105070	100564	1093835	971686	764881	783851	794063	1291678	937162
Ni	2271536	2117407	2312724	2214208	2156786	2215024	2109215	2046319	2119249	3659824	2181166
Cu	11998	30297	20990	10023	15281	21862	2671	2766	1798	69317	2345
Zn	52035	45446	53686	48277	45273	56278	37859	36835	42349	67201	45946
Ga	813.57	839.35	792.29	799.98	1293.58	1329.51	678.75	967.58	1089.47	1186.12	728.04
As	106.98	53.09	38.94	43.93	2307.92	4384.89	716.02	568.64	1924.30	1192.73	46.16
Rb	25.26	50.40	22.87	29.34	31.14	43.70	28.93	51.96	27.10	26.49	16.97
Sr	389	427	519	262	9957	5932	108010	54511	67506	40445	7142
Y	174	159	152	126	460	237	179	255	164	275	237
Zr	86	11	85	16	239	59	31	131	81	92	188
Nb	7.04	4.30	5.61	3.81	5.57	7.29	3.47	10.41	5.56	5.31	5.97
Sn	130.94	191.88	96.53	136.05	130.75	183.99	75.47	63.26	80.94	128.18	97.17
Sb	17.52	48.45	13.80	11.04	9.81	7.72	20.42	14.79	6.86	5.98	12.03
Cs	17.52	48.45	13.80	11.04	9.81	7.72	20.42	14.79	6.86	5.98	12.03
Ba	99	166	95	130	3908	2603	5776	4371	3663	4591	687
La	10.47	6.28	7.12	5.54	23.42	16.77	10.78	36.31	8.54	8.42	9.82
Ce	21.10	9.48	14.66	7.78	35.41	25.70	13.08	69.36	21.64	15.01	24.52
Pr	3.14	1.68	2.64	1.14	9.34	3.55	2.80	9.13	4.23	2.82	3.97
Nd	13.91	5.32	11.02	3.81	54.45	13.88	8.37	34.41	18.13	13.25	20.64
Sm	4.63	1.51	4.75	1.27	24.23	3.82	2.94	8.11	5.96	5.01	7.91
Eu	1.89	0.62	2.46	0.44	11.72	1.21	1.23	2.36	2.31	2.19	3.23
Gd	9.08	3.59	9.36	2.52	43.22	7.79	6.09	12.94	8.89	12.02	15.33
Tb	2.11	1.40	2.32	0.91	8.93	2.42	1.61	2.75	2.14	3.26	3.41
Dy	20.21	17.58	21.05	12.21	70.85	27.18	17.41	25.37	20.07	32.40	31.02
Ho	6.30	5.68	5.51	4.62	17.80	8.96	5.84	7.83	5.67	10.07	8.61
Er	23.74	22.95	20.12	20.21	55.56	35.89	22.47	29.36	22.38	37.74	31.37
Tm	4.75	5.09	3.94	4.18	10.14	6.48	4.48	5.66	4.29	7.46	6.05
Yb	41.38	45.05	32.43	38.62	75.70	57.66	38.55	47.96	37.43	65.99	50.18
Lu	8.00	8.81	6.36	7.91	12.91	11.00	7.27	9.28	7.38	12.47	9.71
Hf	4.75	0.61	3.10	0.94	8.94	1.52	1.30	3.90	1.32	4.51	7.05
Ta	0.35	0.16	0.18	0.15	0.22	0.61	0.15	5.00	0.25	0.25	0.30
Pb	19.61	4.84	3.92	1.62	24.51	41.29	5.23	96.78	11.64	37.51	23.05
Th	0.83	0.30	0.26	0.39	0.57	1.50	0.78	6.00	0.77	0.57	0.69
U	1.03	1.49	0.71	0.92	408.24	525.81	69.76	176.10	252.55	155.82	2.73

Annexe B: Table 1 Suite - RSD%

Sample	17OJ01	17OJ02	17OJ11	17OJ12	15OS21	15OS26	15OS43	15OS44	15OS48	15OS55	17OJ14
Alteration	Low	Low	Low	Low	Highly	Highly	Highly	Highly	Highly	Highly	Highly
Li	0.63	2.81	4.27	2.07	2.04	1.51	2.40	0.87	0.89	1.08	1.43
Sc	0.83	2.10	0.29	1.60	0.96	1.25	1.06	1.84	0.82	2.32	0.46
V	0.66	1.82	1.91	1.75	1.46	0.59	2.00	1.24	1.51	2.08	1.03
Mn	1.31	1.83	0.87	1.65	1.13	1.19	1.57	1.07	1.49	1.64	0.84
Co	1.06	1.64	1.52	1.27	0.93	0.94	0.99	0.82	0.88	1.74	1.01
Ni	1.21	1.51	1.35	1.81	0.87	1.28	1.29	1.49	1.61	2.11	0.26
Cu	1.24	1.12	1.40	2.44	1.27	0.99	2.86	1.81	3.07	1.82	2.22
Zn	0.96	2.05	1.54	2.05	0.49	1.64	1.01	1.00	0.55	1.00	1.62
Ga	3.57	5.55	2.30	2.24	1.77	2.70	5.63	2.50	0.89	4.18	1.57
As	12.26	18.42	42.70	25.77	3.21	4.41	3.98	1.39	5.98	4.11	26.76
Rb	7.57	6.10	8.29	6.66	5.00	4.24	10.82	3.39	6.87	9.32	9.88
Sr	6.57	6.71	4.37	6.08	1.16	1.12	0.58	0.17	0.41	1.00	0.90
Y	1.05	2.62	1.60	0.77	0.26	1.29	1.25	0.61	0.97	0.14	1.65
Zr	2.38	21.31	7.38	14.72	2.35	3.15	6.23	2.47	2.70	2.41	2.11
Nb	13.65	14.71	14.16	17.04	10.36	11.82	18.98	7.27	12.13	14.50	19.12
Sn	5.03	6.67	4.26	8.26	10.41	6.09	7.76	16.29	5.37	5.27	3.85
Sb	17.85	34.18	67.41	49.23	4.48	4.53	2.07	11.23	9.33	11.31	350.05
Cs	5.78	6.34	8.13	7.68	5.07	9.45	4.63	4.93	5.40	7.07	1.83
Ba	26.19	17.73	28.70	21.07	1.33	1.16	0.51	0.86	0.86	0.67	4.31
La	4.25	2.48	13.80	20.14	8.12	8.47	4.94	2.98	8.38	7.25	2.49
Ce	1.69	6.60	2.22	7.52	0.96	2.65	2.46	1.69	1.77	3.74	1.49
Pr	2.86	12.28	10.71	17.50	4.61	5.35	10.58	2.67	4.40	10.97	4.66
Nd	6.22	14.78	5.91	16.65	4.70	2.81	12.34	3.83	4.47	4.54	6.89
Sm	16.56	19.02	26.48	21.85	5.44	18.29	22.65	6.86	14.87	6.82	12.54
Eu	6.19	25.59	9.63	28.95	5.88	1.73	2.13	9.26	6.24	5.97	1.90
Gd	8.47	16.07	6.37	17.90	4.42	12.32	14.27	5.77	1.13	5.94	6.69
Tb	5.42	7.01	2.61	7.68	3.34	5.43	6.18	7.23	3.73	1.87	6.08
Dy	4.01	1.89	7.01	3.01	2.72	1.90	4.93	3.27	2.84	2.36	0.83
Ho	0.83	2.76	1.84	4.07	3.76	6.29	0.92	4.37	1.44	1.72	5.49
Er	3.21	2.73	2.16	1.76	0.74	2.33	2.92	4.19	4.67	2.51	6.14
Tm	6.31	4.39	2.32	4.82	0.65	3.26	2.90	3.63	5.53	2.01	5.07
Yb	3.52	2.34	5.39	3.74	2.57	3.04	2.21	2.01	2.05	1.49	5.00
Lu	1.44	0.96	9.02	4.61	2.47	2.22	1.65	4.62	4.58	2.87	3.41
Hf	9.56	80.56	16.47	45.86	12.41	46.91	42.69	12.23	38.98	12.49	7.97
Ta	12.93	27.49	18.11	9.39	26.48	24.08	22.20	1.23	19.93	29.57	21.21
Pb	19.66	93.77	98.47	246.62	15.40	9.05	75.52	4.21	32.35	9.77	19.55
Th	10.39	51.40	35.34	25.27	15.58	12.37	14.79	2.59	22.57	14.83	34.99
U	13.50	40.00	33.17	17.13	1.40	1.08	2.31	0.85	0.90	0.65	6.42

Annexe B: Table 1 Suite - Std Deviation

Sample Alteration	17OJ01 Low	17OJ02 Low	17OJ11 Low	17OJ12 Low	15OS21 Highly	15OS26 Highly	15OS43 Highly	15OS44 Highly	15OS48 Highly	15OS55 Highly	17OJ14 Highly
Li	5.40	21.46	25.95	14.69	30.57	20.90	31.57	15.51	11.62	16.52	14.04
Sc	91.89	266.91	23.66	158.49	135.02	184.02	76.83	158.46	59.88	339.43	42.54
V	315.21	918.72	755.02	773.87	795.83	407.69	634.39	468.77	525.11	1271.13	378.63
Mn	13351.69	17992.93	8315.30	15626.69	12342.15	11550.74	11995.90	8377.07	11796.68	21230.36	7859.09
Co	1124.39	1591.16	1593.50	1275.06	1022.70	979.31	918.28	748.87	888.49	2750.53	1003.31
Ni	27498.60	31870.86	31331.98	40024.00	18867.29	28386.78	27282.45	30391.58	34036.27	77204.29	5711.58
Cu	148.28	339.62	294.49	244.13	194.01	215.74	76.43	50.17	55.20	1259.72	52.13
Zn	501.75	930.07	827.62	989.37	222.64	923.01	384.10	367.59	233.75	673.57	743.94
Ga	29.03	46.59	18.25	17.95	22.95	35.85	38.24	24.21	9.64	49.57	11.46
As	13.11	9.78	16.63	11.32	74.17	193.34	28.51	7.88	115.09	48.97	12.35
Rb	1.91	3.07	1.90	1.95	1.56	1.85	3.13	1.76	1.86	2.47	1.68
Sr	26.91	31.52	22.47	18.98	114.23	66.66	633.82	92.23	274.47	401.25	63.15
Y	1.83	4.17	2.43	0.96	1.21	3.05	2.24	1.55	1.60	0.39	3.92
Zr	2.04	2.29	6.27	2.41	5.61	1.86	1.92	3.25	2.19	2.22	3.97
Nb	0.96	0.63	0.79	0.65	0.58	0.86	0.66	0.76	0.67	0.77	1.14
Sn	6.58	12.79	4.12	11.24	13.61	11.20	5.86	10.31	4.35	6.75	3.74
Sb	2.77	0.99	2.63	1.65	7.72	18.52	0.97	4.41	6.47	4.15	2.69
Cs	1.01	3.07	1.12	0.85	0.50	0.73	0.95	0.73	0.37	0.42	0.22
Ba	28.32	28.24	28.11	28.00	52.18	30.40	29.75	37.99	31.37	31.05	29.95
La	0.44	0.16	0.98	1.12	1.90	1.42	0.53	1.08	0.71	0.61	0.24
Ce	0.36	0.63	0.33	0.58	0.34	0.68	0.32	1.18	0.38	0.56	0.36
Pr	0.09	0.21	0.28	0.20	0.43	0.19	0.30	0.24	0.19	0.31	0.19
Nd	0.86	0.79	0.65	0.63	2.56	0.39	1.03	1.32	0.81	0.60	1.42
Sm	0.77	0.29	1.26	0.28	1.32	0.70	0.67	0.56	0.89	0.34	0.99
Eu	0.12	0.16	0.24	0.13	0.69	0.02	0.03	0.22	0.14	0.13	0.06
Gd	0.77	0.58	0.60	0.45	1.91	0.96	0.87	0.75	0.10	0.71	1.03
Tb	0.11	0.10	0.06	0.07	0.30	0.13	0.10	0.20	0.08	0.06	0.21
Dy	0.81	0.33	1.48	0.37	1.92	0.52	0.86	0.83	0.57	0.76	0.26
Ho	0.05	0.16	0.10	0.19	0.67	0.56	0.05	0.34	0.08	0.17	0.47
Er	0.76	0.63	0.43	0.36	0.41	0.84	0.66	1.23	1.05	0.95	1.93
Tm	0.30	0.22	0.09	0.20	0.07	0.21	0.13	0.21	0.24	0.15	0.31
Yb	1.46	1.05	1.75	1.44	1.94	1.75	0.85	0.96	0.77	0.98	2.51
Lu	0.12	0.08	0.57	0.36	0.32	0.24	0.12	0.43	0.34	0.36	0.33
Hf	0.45	0.49	0.51	0.43	1.11	0.71	0.56	0.48	0.52	0.56	0.56
Ta	0.05	0.04	0.03	0.01	0.06	0.15	0.03	0.06	0.05	0.07	0.06
Pb	3.85	4.54	3.86	3.99	3.77	3.74	3.95	4.07	3.77	3.66	4.51
Th	0.09	0.16	0.09	0.10	0.09	0.19	0.12	0.16	0.17	0.08	0.24
U	0.14	0.60	0.24	0.16	5.70	5.70	1.61	1.50	2.28	1.01	0.18

Annexe B: Table 2 Compositions in-situ des éléments majeurs (wt%) des serpentines des harzburgites de Wadi Dima.

Sample Name	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS25	15OS25	15OS25
Zones	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1
Microtexture													
Nature			Ctl.	Mixte	Ctl.							Ctl.	Ctl.
SiO2	40.46	40.04	42.25	43.27	43.12	40.16	41.48	38.24	41.62	43.23	39.51	42.54	42.59
TiO2	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.01
Al2O3	0.42	3.47	0.71	0.36	0.54	3.51	1.48	4.05	0.44	0.48	1.18	0.26	0.47
FeO	6.61	6.49	6.42	3.59	5.56	8.47	5.41	11.47	5.21	3.92	9.55	4.20	7.41
MgO	36.20	35.49	35.76	37.55	36.58	34.03	36.61	31.92	37.28	38.73	33.73	37.53	35.40
MnO	0.08	0.12	0.06	0.07	0.06	0.15	0.10	0.17	0.06	0.07	0.15	0.05	0.08
CaO	0.09	0.05	0.05	0.05	0.03	0.04	0.36	0.08	0.07	0.03	0.17	0.07	0.02
Na2O	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.40	0.33	0.09	0.16	0.15	0.15	0.08	0.06	0.20	0.23	0.11	0.24	0.08
Cr2O3	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.32	0.00	0.00
SO2	0.06	0.00	0.04	0.04	0.04	0.05	0.02	0.01	0.07	0.07	0.04	0.02	0.03
Cl	0.14	0.05	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02
Total	84.49	86.09	85.43	85.16	86.12	86.61	85.57	86.02	84.98	86.83	84.83	84.95	86.11
Mg#	0.91	0.91	0.91	0.95	0.92	0.88	0.92	0.83	0.93	0.95	0.86	0.94	0.89

Annexe B: Table 2 Suite

Sample Name	15OS25	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44	15OS46	15OS46	15OS46	15OS46	15OS46	15OS46	15OS46	15OS46
Zones	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1
Microtexture													
Nature	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Mixte									
SiO2	42.65	43.13	43.20	42.78	41.86	43.09	41.13	41.77	41.68	42.06	41.87	41.65	42.14
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00
Al2O3	0.78	0.62	0.72	0.54	0.61	0.38	0.46	0.25	0.27	0.22	0.60	0.45	0.35
FeO	5.84	4.37	4.94	6.20	9.13	7.02	6.81	7.17	5.27	6.12	7.09	6.38	7.65
MgO	35.58	37.17	36.62	36.48	33.84	35.96	34.18	35.48	37.13	35.97	36.60	36.31	34.83
MnO	0.12	0.06	0.07	0.05	0.14	0.10	0.09	0.07	0.05	0.09	0.10	0.09	0.13
CaO	0.07	0.07	0.07	0.03	0.12	0.03	0.11	0.05	0.06	0.07	0.05	0.07	0.06
Na2O	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01
K2O	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.40	0.06	0.07	0.02	0.05	0.05	0.40	0.31	0.33	0.22	0.49	0.47	0.21
Cr2O3	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00
SO2	0.05	0.04	0.04	0.03	0.08	0.05	0.09	0.05	0.03	0.05	0.06	0.02	0.05
Cl	0.05	0.00	0.05	0.01	0.01	0.04	0.06	0.03	0.10	0.02	0.04	0.07	0.04
Total	85.58	85.54	85.78	86.18	85.89	86.78	83.36	85.21	84.91	84.89	86.91	85.55	85.48
Mg#	0.92	0.94	0.93	0.91	0.87	0.90	0.90	0.90	0.93	0.91	0.90	0.91	0.89

Annexe B: Table 2 Suite

Sample Name	15OS46	15OS46	15OS51	15OS51	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS44	15OS44	15OS46	15OS51
Zones	S1	S1	S1	S1	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2
Microtexture					mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim
Nature					Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.
SiO2	43.29	43.03	42.90	40.79	43.66	39.73	42.27	43.57	41.67	40.74	43.33	43.02	42.54	42.74
TiO2	0.05	0.00	0.02	0.06	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Al2O3	0.05	0.19	1.07	1.55	0.30	0.42	0.47	0.33	0.44	0.19	0.06	0.24	0.31	0.13
FeO	4.54	3.97	4.92	9.22	2.28	8.24	3.07	2.79	4.05	5.47	2.13	3.87	4.08	4.80
MgO	37.85	37.56	37.96	34.11	39.95	36.00	38.73	40.06	39.19	38.11	40.28	38.20	37.92	38.31
MnO	0.05	0.06	0.07	0.15	0.03	0.11	0.04	0.02	0.05	0.09	0.01	0.07	0.04	0.03
CaO	0.02	0.05	0.03	0.03	0.01	0.04	0.02	0.04	0.04	0.10	0.02	0.03	0.05	0.03
Na2O	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.03
K2O	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
NiO	0.31	0.42	0.08	0.13	0.18	0.53	0.20	0.22	0.34	0.41	0.35	0.14	0.21	0.32
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.87	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02
SO2	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.03	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03	0.07	0.00
Cl	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.06	0.01	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.05	0.01
Total	86.16	85.32	87.07	86.99	86.44	85.21	84.85	87.09	85.87	85.18	86.24	85.65	85.31	86.44
Mg#	0.94	0.94	0.93	0.87	0.97	0.89	0.96	0.96	0.95	0.93	0.97	0.95	0.94	0.93

Annexe B: Table 2 Suite

Sample Name	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44	15OS46	15OS51	15OS21	15OS21	15OS25	15OS25
Zones	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S3	S3	S3	S3
Microtexture	mesh core	mesh core	mesh core	mesh core	mesh core	mesh core	mesh core	mesh core	mesh core	mesh core	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim
Nature	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.
SiO2	40.25	37.48	39.91	38.70	38.52	40.16	41.34	40.73	41.05	37.45	40.74	40.68	42.33	42.23
TiO2	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.03	0.00
Al2O3	0.51	0.34	0.64	0.54	0.57	0.50	0.44	0.37	0.35	0.57	0.20	0.36	0.10	0.17
FeO	8.30	12.27	6.90	8.30	7.64	7.70	5.43	6.39	6.43	6.28	4.99	5.76	4.90	5.27
MgO	33.70	34.90	34.81	35.09	27.87	33.40	37.67	34.90	30.97	30.29	37.92	35.71	37.51	36.49
MnO	0.15	0.15	0.11	0.13	0.13	0.12	0.09	0.05	0.09	0.07	0.07	0.09	0.08	0.05
CaO	0.08	0.07	0.08	0.08	0.12	0.15	0.05	0.10	0.14	0.09	0.09	0.24	0.04	0.05
Na2O	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02
K2O	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
NiO	0.34	0.49	0.45	0.39	0.40	0.33	0.53	0.47	0.44	0.56	0.41	0.24	0.38	0.22
Cr2O3	0.02	0.00	0.00	0.02	0.02	0.04	0.02	0.01	0.02	0.02	0.00	0.02	0.01	0.00
SO2	0.08	0.07	0.08	0.05	0.05	0.14	0.08	0.08	0.15	0.08	0.04	0.02	0.01	0.04
Cl	0.07	0.03	0.12	0.23	0.04	0.04	0.16	0.06	0.04	0.03	0.03	0.07	0.02	0.01
Total	83.53	85.84	83.14	83.54	75.37	82.59	85.82	83.18	79.68	75.47	84.51	83.21	85.40	84.55
Mg#	0.88	0.84	0.90	0.88	0.87	0.89	0.93	0.91	0.90	0.90	0.93	0.92	0.93	0.92



Annexe B: Table 2 Suite

Sample Name	15OS26	15OS26	15OS26	15OS26	15OS26	15OS44	15OS44	15OS44	15OS46	15OS46	15OS46	15OS21	15OS25	15OS25
Zones	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3
Microtexture	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh core	mesh core
Nature	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Ctl.	Ctl.
SiO2	44.24	40.84	41.97	42.09	42.99	41.56	42.55	40.46	42.36	42.90	41.88	40.59	39.01	41.65
TiO2	0.00	0.01	0.00	0.02	0.04	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.02	0.00
Al2O3	0.45	0.37	0.43	0.41	0.14	0.38	0.08	0.18	0.03	0.09	0.18	0.19	0.46	0.31
FeO	3.03	6.22	5.52	5.54	4.12	4.96	4.27	7.07	4.38	3.89	5.92	5.70	8.94	5.42
MgO	38.72	36.75	35.68	36.09	39.04	36.72	39.00	37.25	37.13	37.90	36.43	37.63	34.29	36.63
MnO	0.04	0.05	0.10	0.09	0.04	0.05	0.00	0.06	0.04	0.03	0.05	0.07	0.13	0.04
CaO	0.04	0.04	0.06	0.06	0.03	0.19	0.08	0.14	0.06	0.07	0.06	0.06	0.08	0.18
Na2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.03	0.03	0.01
K2O	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
NiO	0.31	0.47	0.37	0.38	0.37	0.21	0.34	0.47	0.25	0.37	0.38	0.43	0.37	0.20
Cr2O3	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00
SO2	0.00	0.00	0.04	0.07	0.07	0.10	0.02	0.10	0.06	0.02	0.04	0.01	0.05	0.03
Cl	0.01	0.06	0.04	0.02	0.01	0.09	0.04	0.04	0.04	0.02	0.03	0.02	0.17	0.05
Total	86.86	84.83	84.23	84.79	86.88	84.29	86.39	85.83	84.37	85.31	85.01	84.72	83.54	84.52
Mg#	0.96	0.91	0.92	0.92	0.94	0.93	0.94	0.90	0.94	0.95	0.92	0.92	0.87	0.92

Annexe B: Table 2 Suite

Sample Name	15OS26	15OS26	15OS26	15OS26	15OS44	15OS44	15OS46	15OS46	15OS46	15OS46
Zones	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3
Microtexture	mesh core	mesh core	mesh core	mesh core	mesh core	mesh core	mesh core	mesh core	mesh core	mesh core
Nature	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.
SiO2	41.20	39.94	33.19	44.09	41.10	43.74	41.35	43.59	41.86	42.16
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01
Al2O3	0.75	0.71	1.14	1.39	0.05	0.24	0.08	0.02	0.29	0.40
FeO	6.10	6.92	6.76	7.17	4.75	2.43	6.41	2.75	6.03	5.35
MgO	36.86	36.35	26.58	30.01	39.17	39.10	36.00	38.51	36.96	37.70
MnO	0.09	0.11	0.01	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.07	0.07
CaO	0.05	0.07	0.07	0.35	0.12	0.07	0.04	0.06	0.09	0.08
Na2O	0.00	0.00	0.01	0.07	0.03	0.02	0.01	0.00	0.02	0.02
K2O	0.00	0.01	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
NiO	0.30	0.39	0.43	0.57	0.47	0.27	0.48	0.38	0.59	0.50
Cr2O3	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
SO2	0.08	0.06	0.08	0.15	0.03	0.02	0.02	0.03	0.07	0.04
Cl	0.12	0.13	0.06	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.09	0.15
Total	85.56	84.70	68.40	83.92	85.81	85.97	84.49	85.44	86.10	86.49
Mg#	0.91	0.90	0.88	0.88	0.94	0.97	0.91	0.96	0.92	0.93

Annexe B: Table 3 Compositions in-situ en éléments en trace (ppm) et erreur à 1 sigma des serpentines des harzburgites Wadi Dima.

Sample	150S21	150S21	150S21	150S21	150S44	150S44	150S44	150S44	150S46	150S46	150S46	150S46	150S46	150S46	150S46	150S51	150S21	150S21	150S21	150S21	150S44	150S44
Zone	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S2	S2	S2	S2	S2	S2
Microtexture																	rim	rim	rim	rim	rim	rim
N° analyze	ya_7	ya_8	ya_9	ya_10	ne_5	yc_1	yc_2	yc_3	nb_5	nb_6	nb_7	yb_1	yb_2	yb_3	yb_4	bc_6	ya_1	ya_2	ya_12	ya_15	nc_6	nc_8
SiO2 (wt%)	41.50	41.50	41.50	41.50	43.00	42.80	42.80	42.80	41.50	41.50	41.50	43.00	41.70	41.70	41.70	41.50	42.00	42.00	42.00	42.00	43.00	43.00
Li	1.45	0.71	1.04	0.97	1.50	0.75	0.55	0.64	1.41	1.51	1.34	19.46	2.53	0.75	14.16	2.91	12.31	10.67	0.34	0.70	0.88	0.69
Sc	3.44	2.12	3.18	3.52	7.37	3.39	2.71	2.50	4.89	7.08	4.09	18.30	27.03	3.64	23.56	7.00	3.42	2.94	4.46	29.39	2.96	3.00
Ti	8.66	4.37	9.79	13.40	35.17	23.99	18.11	16.17	22.13	24.52	25.54	126.69	210.73	19.08	165.38	242.00	4.48	4.86	15.37	85.86	22.87	23.26
V	9.11	4.45	5.62	6.69	14.12	7.35	5.60	5.45	6.29	7.09	7.37	102.94	100.49	4.46	107.69	40.77	4.90	4.49	10.66	86.99	9.73	8.31
Cr	20	13	13	25	58	19	18	18	21	19	22	5119	5992	17	4820	227	28	15	14	2008	25	26
Mn	1114	621	626	813	865	720	538	508	602	729	727	1163	838	344	989	739	759	703	558	1006	700	655
Co	72	32	57	67	92	62	62	55	42	74	112	44	68	39	80	44	80	61	90	73	149	122
Ni	2755	1424	2611	2644	2993	4208	3226	3270	3252	3930	3733	832	1237	2871	1099	1053	2223	1261	1451	593	2422	1984
Cu	9.89	4.22	5.14	3.62	11.83	1.45	1.60	1.94	5.96	2.97	4.87	2.51	11.17	2.53	1.49	9.90	1.64	1.31	17.56	15.06	2.06	2.89
Zn	37.43	26.10	20.98	23.08	31.66	16.68	15.12	17.37	13.83	16.42	17.76	42.75	19.50	8.65	26.79	30.45	22.94	17.85	11.95	37.87	16.15	14.72
Rb	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	b.d.	0.01	0.01	0.03	0.03	0.07	0.33	0.01	b.d.	0.11	0.10	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Sr	3.04	2.23	3.10	3.79	5.70	4.25	3.51	3.23	2.67	3.58	3.69	4.04	4.75	2.45	9.77	1.77	4.10	3.46	1.96	3.14	3.75	4.09
Y	0.032	0.023	0.038	0.038	0.456	0.179	0.186	0.265	0.187	0.17	0.07	0.19	0.44	0.08	0.13	0.37	0.01	0.01	0.10	0.26	0.17	0.25
Zr	0.002	0.003	0.002	0.004	0.040	0.004	0.010	0.009	0.502	0.14	0.14	0.24	0.92	0.14	0.16	0.48	b.d.	b.d.	0.01	0.04	b.d.	b.d.
Nb	0.001	b.d.	b.d.	0.001	b.d.	0.001	b.d.	b.d.	0.010	0.00	0.00	0.02	0.08	0.01	0.01	0.01	b.d.	0.00	0.00	0.01	0.00	b.d.
Sb	0.010	0.004	0.003	0.010	0.045	0.006	0.012	0.015	b.d.	0.01	0.03	0.08	0.02	b.d.	0.06	b.d.	b.d.	0.01	0.01	0.11	0.07	0.05
Ba	2.572	1.030	2.753	2.963	2.008	0.684	1.127	1.120	0.357	0.69	1.94	1.35	1.04	0.35	2.01	0.38	3.77	2.65	0.76	2.08	4.73	5.19
La	0.003	0.002	0.003	0.002	0.015	0.005	0.004	0.005	0.007	0.00	0.01	0.01	0.03	0.00	0.00	0.02	b.d.	b.d.	0.00	0.01	b.d.	0.02
Ce	0.001	0.000	0.002	0.002	0.021	0.001	0.005	0.007	0.121	0.03	0.06	0.02	0.23	0.02	0.02	0.06	b.d.	b.d.	0.01	0.04	0.01	0.01
Pr	0.001	0.001	0.002	0.001	0.005	0.002	0.002	0.003	0.005	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	b.d.	b.d.	0.00	0.00	b.d.	0.00
Nd	0.003	0.002	0.004	0.002	0.014	0.008	0.007	0.011	0.015	0.01	0.01	0.01	0.06	0.01	0.01	0.03	b.d.	b.d.	0.01	0.02	b.d.	0.01
Sm	b.d.	0.001	0.002	0.001	b.d.	b.d.	0.003	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.00	0.03	b.d.	b.d.	0.02	b.d.	b.d.	0.00	0.01	b.d.	0.01
Eu	0.001	0.000	0.001	0.000	b.d.	b.d.	b.d.	0.001	b.d.	b.d.	b.d.	0.00	0.01	b.d.	b.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Gd	0.002	0.001	0.002	0.002	b.d.	0.005	0.009	0.009	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	0.03	b.d.	0.00	0.03	0.00	b.d.	0.00	0.01	b.d.	b.d.
Tb	0.000	b.d.	0.000	0.000	0.003	0.002	0.002	0.002	0.004	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	b.d.	b.d.	0.00	0.00	b.d.	0.00
Dy	0.002	0.002	0.005	0.002	0.029	0.012	0.013	0.023	0.019	0.03	0.01	0.02	0.05	0.01	0.02	0.05	b.d.	0.00	0.01	0.03	0.01	0.03
Ho	0.001	0.000	0.001	0.001	0.009	0.004	0.005	0.007	0.004	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
Er	0.002	0.003	0.004	0.004	0.035	0.017	0.016	0.020	0.016	0.03	0.01	0.03	0.05	0.01	0.03	0.05	b.d.	0.00	0.01	0.03	0.01	0.02
Tm	0.000	0.000	0.001	0.001	0.006	0.003	0.003	0.003	0.003	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	b.d.	0.00	0.00	0.01	b.d.	0.00
Yb	0.006	0.005	0.006	0.009	0.046	0.018	0.020	0.025	0.017	0.05	0.01	0.05	0.07	0.01	0.03	0.06	0.00	0.00	0.02	0.06	0.02	0.02
Lu	0.001	0.001	0.002	0.002	0.009	0.004	0.004	0.004	0.002	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Hf	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.001	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	b.d.	b.d.	b.d.	0.00	b.d.	b.d.
Ta	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.00	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.00
Pb	0.148	0.054	0.241	0.165	0.087	0.016	0.031	0.040	0.318	0.07	0.52	0.23	0.77	0.12	0.15	0.05	0.01	0.02	0.10	0.23	0.07	0.21
Th	b.d.	0.000	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.00	0.00	b.d.	0.00	0.00	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
U	0.139	0.099	0.070	0.093	1.079	0.424	0.410	0.486	0.592	0.57	0.39	0.06	1.05	0.34	0.28	0.59	0.03	0.04	0.12	0.16	0.54	0.52

Annexe B: Table 3 Suite - erreur 1 $\sigma$ 

Sample	150S21	150S21	150S21	150S21	150S44	150S44	150S44	150S44	150S46	150S46	150S46	150S46	150S46	150S46	150S46	150S51	150S21	150S21	150S21	150S21	150S44	150S44
Zone	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S2	S2	S2	S2	S2	S2
Microtexture																	rim	rim	rim	rim	rim	rim
N° analyze	ya_7	ya_8	ya_9	ya_10	ne_5	yc_1	yc_2	yc_3	nb_5	nb_6	nb_7	yb_1	yb_2	yb_3	yb_4	bc_6	ya_1	ya_2	ya_12	ya_15	nc_6	nc_8
Li	0.073	0.037	0.055	0.053	0.140	0.033	0.027	0.030	0.130	0.150	0.140	0.640	0.091	0.030	0.470	0.160	0.540	0.470	0.024	0.050	0.054	0.046
Sc	0.130	0.079	0.120	0.130	0.240	0.100	0.083	0.077	0.150	0.220	0.130	0.570	0.850	0.120	0.740	0.210	0.120	0.100	0.180	1.280	0.100	0.100
Ti	0.320	0.170	0.340	0.450	1.220	0.820	0.640	0.590	0.790	0.860	0.900	3.870	6.420	0.620	5.040	7.480	0.180	0.200	0.520	2.840	0.850	0.860
V	0.280	0.140	0.170	0.210	0.440	0.220	0.170	0.170	0.200	0.230	0.240	3.130	3.050	0.140	3.280	1.410	0.150	0.140	0.330	2.670	0.310	0.260
Cr	0.7	0.4	0.5	0.9	2.0	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	155.2	181.6	0.5	146.1	9.2	0.9	0.5	0.5	75.2	2.0	2.2
Mn	35.2	19.7	19.9	26.0	27.6	21.8	16.3	15.4	18.6	22.6	22.6	36.4	26.3	10.8	31.3	28.6	23.6	21.9	18.3	33.6	23.0	21.7
Co	2.6	1.2	2.2	2.6	3.3	1.9	1.9	1.7	1.3	2.3	3.6	1.3	2.1	1.2	2.4	1.5	2.8	2.1	3.8	3.3	4.6	3.8
Ni	100.4	52.6	97.7	100.4	110.4	130.5	100.2	101.8	100.2	121.8	116.0	26.3	39.2	91.3	35.2	36.1	77.0	43.9	60.2	26.2	114.8	96.9
Cu	0.330	0.140	0.170	0.120	0.370	0.047	0.051	0.061	0.210	0.110	0.180	0.080	0.350	0.080	0.049	0.410	0.054	0.043	0.620	0.550	0.072	0.100
Zn	1.320	0.930	0.750	0.840	1.150	0.520	0.470	0.540	0.740	1.000	1.130	1.330	0.610	0.270	0.840	1.290	0.780	0.610	0.460	1.520	0.720	0.670
Rb	0.002	0.001	0.001	0.002	0.004	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.005	0.011	0.003	0.002	0.005	0.005	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003
Sr	0.097	0.071	0.099	0.120	0.180	0.130	0.110	0.098	0.084	0.110	0.120	0.120	0.140	0.075	0.300	0.057	0.130	0.110	0.065	0.110	0.130	0.140
Y	0.002	0.001	0.002	0.002	0.018	0.006	0.006	0.009	0.008	0.008	0.005	0.007	0.014	0.003	0.005	0.012	0.001	0.001	0.004	0.010	0.008	0.011
Zr	0.001	0.001	0.001	0.001	0.005	0.001	0.001	0.001	0.021	0.009	0.009	0.009	0.030	0.005	0.007	0.017	0.000	0.000	0.001	0.002	0.004	0.005
Nb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000
Sb	0.002	0.001	0.001	0.002	0.007	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.005	0.005	0.003	0.001	0.004		0.002	0.002	0.001	0.007	0.006	0.005
Ba	0.083	0.035	0.088	0.095	0.085	0.027	0.040	0.040	0.024	0.037	0.081	0.048	0.039	0.015	0.068	0.015	0.120	0.085	0.027	0.070	0.190	0.200
La	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.003
Ce	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.001	0.001	0.006	0.002	0.004	0.002	0.008	0.001	0.001	0.002	<0.00	0.000	0.001	0.003	0.002	0.002
Pr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Nd	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.002	0.002	0.002	0.004	0.003	0.003	0.002	0.005	0.001	0.002	0.002	<0.00	<0.00	0.001	0.002	0.004	0.004
Sm	<0.00	0.001	0.001	0.000	<0.00	0.001	0.001	0.000	<0.00	0.000	<0.00	0.001	0.004	0.000	<0.00	0.002	<0.00	0.000	0.001	0.001	<0.00	0.002
Eu	0.000	0.000	0.000	0.000	<0.00	0.000	<0.00	0.000	0.000	0.001	<0.00	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Gd	0.001	0.000	0.001	0.001	0.006	0.002	0.002	0.002	<0.00	0.004	0.001	0.002	0.004	0.000	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002	0.006	0.006
Tb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Dy	0.000	0.000	0.001	0.000	0.004	0.002	0.001	0.002	0.003	0.004	0.002	0.002	0.003	0.001	0.002	0.003	0.000	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004
Ho	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001
Er	0.001	0.000	0.001	0.001	0.005	0.002	0.002	0.002	0.003	0.004	0.002	0.002	0.003	0.001	0.002	0.003	0.000	0.000	0.001	0.002	0.002	0.004
Tm	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001
Yb	0.001	0.001	0.001	0.001	0.007	0.002	0.002	0.003	0.004	0.007	0.004	0.004	0.005	0.002	0.003	0.004	0.000	0.001	0.002	0.004	0.004	0.005
Lu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001
Hf	0.000	0.000	0.000	0.000	<0.00	0.000	0.000	0.001	0.001	<0.00	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	<0.00	<0.00
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Pb	0.006	0.002	0.009	0.007	0.006	0.002	0.002	0.003	0.013	0.005	0.020	0.009	0.026	0.005	0.006	0.003	0.001	0.001	0.005	0.010	0.005	0.010
Th	0.000	0.000	0.000	0.000	<0.00	0.000	0.000	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
U	0.005	0.003	0.003	0.003	0.037	0.014	0.013	0.016	0.020	0.019	0.014	0.003	0.033	0.011	0.010	0.020	0.001	0.002	0.004	0.006	0.023	0.023

Annexe B: Table 3 Suite - Compositions en éléments en trace

Sample	150S44	150S44	150S46	150S51	150S21	150S21	150S21	150S21	150S21	150S44	150S44	150S44	150S44	150S44	150S44	150S46	150S46	150S51	150S21	150S21	150S26	150S26
Zone	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S3	S3	S3	S3
Microtexture	rim	rim	rim	rim	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	rim	rim	rim	rim
N° analyze	yc_4	yc_5	yb_6	bc_8	ya_3	ya_4	ya_5	ya_13	ya_14	nc_7	nc_9	nc_10	ne_3	yc_6	yc_7	yb_5	yb_7	bc_7	ya_17	ya_18	yd_4	yd_7
SiO2 (wt%)	43.00	43.00	42.00	43.00	39.00	39.0	39.0	39.00	39.00	41.00	41.00	41.00	40.00	40.00	40.00	41.00	41.00	38.00	40.70	40.70	42.30	42.60
Li	0.60	0.71	1.02	2.72	0.54	1.17	0.81	0.78	0.75	0.99	0.79	1.46	1.42	0.81	0.90	2.20	1.41	3.33	0.75	0.62	0.99	0.90
Sc	1.92	1.82	2.09	5.41	3.41	4.06	4.11	3.82	3.20	3.63	3.41	4.38	2.93	2.72	3.04	3.94	2.71	5.81	3.77	3.42	3.08	2.94
Ti	25.81	13.27	13.85	60.09	3.68	5.95	5.97	9.93	5.27	12.05	12.94	18.35	13.43	17.17	16.98	16.64	17.56	59.59	4.11	4.22	8.33	4.96
V	13.22	7.61	9.15	10.26	5.72	6.40	9.67	10.15	6.86	6.10	5.72	8.80	9.50	6.53	7.80	8.78	7.38	8.76	15.28	8.01	23.94	29.15
Cr	34	20	18	261	55	32	75	16	24	19	23	14	74	26	78	22	24	45	36	21	21	22
Mn	579	495	627	525	669	1153	1157	806	955	559	482	755	698	528	620	708	496	556	569	557	1088	1069
Co	211	136	153	97	79	103	107	81	56	59	44	99	81	62	77	169	84	96	118	100	315	195
Ni	2473	2395	2631	2939	2534	3565	3702	2824	3692	2722	2167	3185	2657	3055	3468	3231	2359	3134	2896	2717	2365	2785
Cu	1.68	1.88	3.13	6.83	2.69	3.71	4.93	28.13	14.24	2.95	3.57	2.96	6.55	1.79	2.58	4.68	6.20	9.53	41.97	75.69	17.66	13.40
Zn	12.69	11.20	15.71	19.09	19.93	29.18	31.81	22.39	22.67	13.36	16.47	17.42	16.17	13.88	16.56	19.59	16.15	17.07	24.58	23.87	39.12	33.46
Rb	0.01	b.d.	0.01	0.11	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04	0.01	b.d.	0.01	b.d.	0.24	0.05	0.07	0.16	0.08
Sr	3.81	3.08	4.72	7.95	2.70	5.01	6.68	3.76	5.20	2.87	2.45	3.77	6.28	3.54	4.23	4.63	4.55	8.56	3.18	3.11	4.45	3.86
Y	0.07	0.07	0.04	0.45	0.01	0.01	0.01	0.11	0.05	0.25	0.29	0.22	0.20	0.15	0.12	0.13	0.07	0.67	0.14	0.11	0.08	0.07
Zr	0.02	0.01	0.06	0.87	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.12	0.12	1.37	0.12	0.09	0.16	0.01
Nb	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	0.00	b.d.	b.d.	0.00	0.00	b.d.	0.00	b.d.	0.00	b.d.	b.d.	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Sb	0.08	0.02	0.03	b.d.	0.01	0.01	0.07	0.13	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	b.d.	0.25	0.15	0.59	0.50
Ba	4.19	3.40	5.47	1.12	1.97	3.77	9.88	1.53	1.66	0.83	0.65	1.48	1.77	0.84	0.88	2.60	0.82	1.06	1.08	1.30	4.81	3.30
La	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	b.d.	0.00	0.01	0.00	b.d.	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Ce	0.02	b.d.	0.01	0.10	b.d.	b.d.	b.d.	0.15	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	b.d.	0.01	0.03	0.15	0.10	0.14	0.05	0.03
Pr	0.00	b.d.	0.00	0.01	0.00	b.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	b.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Nd	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	b.d.	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.06	0.02	0.02	0.01	0.01
Sm	0.00	0.00	b.d.	0.02	b.d.	b.d.	b.d.	0.00	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	b.d.	b.d.	0.00	0.00	b.d.	0.03	0.00	0.00	0.00	b.d.
Eu	b.d.	b.d.	b.d.	0.03	b.d.	b.d.	0.00	0.00	b.d.	b.d.	0.00	0.00	b.d.	0.00	b.d.	b.d.	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
Gd	b.d.	b.d.	b.d.	0.04	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	b.d.	b.d.	0.01	b.d.	0.02	b.d.	b.d.	0.01	b.d.	0.04	0.01	0.00	0.01	b.d.
Tb	b.d.	0.00	b.d.	0.01	b.d.	b.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	b.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Dy	0.01	0.00	0.00	0.08	0.00	b.d.	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.10	0.01	0.01	0.01	0.01
Ho	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	b.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Er	0.00	0.01	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.08	0.02	0.01	0.01	0.01
Tm	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Yb	0.01	0.01	0.01	0.07	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.10	0.03	0.02	0.01	0.02
Lu	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
Hf	b.d.	b.d.	b.d.	0.03	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	0.00	0.04	b.d.	0.00	b.d.	b.d.
Ta	b.d.	b.d.	b.d.	0.00	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.00	b.d.	b.d.	0.00	b.d.	b.d.	0.02	0.00
Pb	0.03	0.02	0.08	0.04	0.06	0.02	0.07	0.17	0.20	0.03	0.06	0.03	0.02	0.01	0.01	0.04	0.06	0.04	0.22	0.27	0.33	0.16
Th	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.00	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.00	0.00	0.00	b.d.
U	0.49	0.52	0.47	1.05	0.09	0.09	0.17	0.20	0.16	0.58	0.44	0.81	0.74	0.56	0.66	1.13	0.70	1.50	0.24	0.23	0.91	0.79

Annexe B: Table 3 Suite - erreur 1σ

Sample	150S44	150S44	150S46	150S51	150S21	150S21	150S21	150S21	150S21	150S44	150S44	150S44	150S44	150S44	150S44	150S46	150S46	150S51	150S21	150S21	150S26	150S26	
Zone	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S3	S3	S3	S3
Microtexture	rim	rim	rim	rim	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	rim	rim	rim	rim
N° analyze	yc_4	yc_5	yb_6	bc_8	ya_3	ya_4	ya_5	ya_13	ya_14	nc_7	nc_9	nc_10	ne_3	yc_6	yc_7	yb_5	yb_7	bc_7	ya_17	ya_18	yd_4	yd_7	
Li	0.029	0.033	0.041	0.160	0.026	0.056	0.040	0.051	0.051	0.056	0.049	0.084	0.130	0.036	0.040	0.078	0.053	0.190	0.055	0.048	0.046	0.045	
Sc	0.060	0.057	0.069	0.170	0.120	0.150	0.150	0.160	0.140	0.120	0.120	0.150	0.096	0.084	0.094	0.130	0.090	0.180	0.170	0.160	0.095	0.092	
Ti	0.880	0.510	0.500	1.880	0.150	0.230	0.220	0.360	0.230	0.490	0.520	0.700	0.590	0.620	0.630	0.570	0.610	1.860	0.190	0.200	0.460	0.430	
V	0.400	0.230	0.280	0.360	0.170	0.200	0.290	0.310	0.210	0.190	0.180	0.280	0.300	0.200	0.240	0.270	0.230	0.310	0.470	0.250	0.730	0.880	
Cr	1.1	0.6	0.5	11.1	1.8	1.1	2.5	0.6	0.9	1.6	2.0	1.3	2.5	0.8	2.5	0.7	0.7	1.9	1.4	0.8	0.7	0.7	
Mn	17.5	15.0	20.4	21.1	20.9	36.1	36.3	26.5	31.6	18.5	16.1	25.3	22.1	16.0	18.8	22.5	16.3	21.9	19.3	19.0	32.9	32.3	
Co	6.4	4.2	4.6	3.5	2.8	3.7	3.8	3.5	2.4	1.8	1.4	3.1	2.8	1.9	2.4	5.1	2.5	3.4	5.5	4.8	9.5	5.9	
Ni	77.2	75.0	86.7	102.7	88.8	125.9	132.0	119.4	159.4	131.0	107.6	160.6	94.7	97.0	110.7	103.9	78.5	108.4	133.4	128.0	71.7	84.4	
Cu	0.053	0.060	0.100	0.300	0.087	0.120	0.160	1.000	0.510	0.100	0.120	0.100	0.210	0.057	0.081	0.150	0.200	0.400	1.570	2.860	0.540	0.410	
Zn	0.400	0.350	0.490	0.850	0.680	1.010	1.100	0.870	0.900	0.600	0.750	0.810	0.580	0.440	0.520	0.610	0.510	0.740	1.020	1.000	1.210	1.030	
Rb	0.002	0.002	0.002	0.005	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.011	0.003	0.003	0.007	0.005	
Sr	0.120	0.093	0.140	0.260	0.085	0.160	0.210	0.130	0.170	0.097	0.084	0.130	0.190	0.110	0.130	0.140	0.140	0.280	0.110	0.110	0.140	0.120	
Y	0.003	0.003	0.002	0.015	0.001	0.001	0.001	0.004	0.002	0.010	0.012	0.009	0.009	0.005	0.004	0.005	0.003	0.022	0.005	0.004	0.004	0.003	
Zr	0.002	0.001	0.003	0.029	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.004	0.004	0.004	0.003	0.001	0.001	0.005	0.005	0.045	0.005	0.004	0.007	0.002	
Nb	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
Sb	0.005	0.002	0.003		0.002	0.002	0.004	0.007	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002		0.014	0.009	0.022	0.020	
Ba	0.130	0.110	0.170	0.038	0.063	0.120	0.300	0.051	0.056	0.040	0.035	0.067	0.073	0.031	0.033	0.085	0.031	0.036	0.038	0.045	0.150	0.110	
La	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
Ce	0.001	0.000	0.001	0.004	0.000	<0.00	0.000	0.008	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	0.005	0.005	0.008	0.003	0.002	
Pr	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	
Nd	0.001	0.001	0.001	0.003	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.003	0.003	0.004	0.003	0.001	0.001	0.002	0.002	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	
Sm	0.001	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	<0.00	0.002	<0.00	0.003	<0.00	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001	0.001	0.002	0.000	
Eu	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.001	
Gd	0.001	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.004	0.004	0.005	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.002	0.001	0.002	0.003	
Tb	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	
Dy	0.001	0.001	0.001	0.004	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.003	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002	0.001	0.005	0.001	0.001	0.002	0.002	
Ho	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	
Er	0.001	0.001	0.001	0.004	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.003	0.004	0.003	0.003	0.001	0.001	0.002	0.001	0.005	0.001	0.001	0.002	0.002	
Tm	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	
Yb	0.002	0.002	0.001	0.005	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.004	0.005	0.005	0.005	0.002	0.002	0.003	0.002	0.006	0.003	0.002	0.002	0.003	
Lu	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	
Hf	0.000	0.000	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	<0.00	0.002	0.000	0.000	0.001	0.001	0.004	0.000	0.000	0.001	0.000	
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	
Pb	0.002	0.002	0.004	0.003	0.003	0.001	0.003	0.008	0.009	0.003	0.004	0.003	0.003	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.010	0.012	0.012	0.008	
Th	0.000	0.000	0.000	<0.00	<0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	<0.00	<0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	<0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	
U	0.015	0.017	0.016	0.037	0.003	0.003	0.006	0.007	0.006	0.025	0.019	0.035	0.025	0.018	0.021	0.036	0.023	0.052	0.008	0.008	0.029	0.025	



Annexe B: Table 3 Suite - Compositions en éléments en trace

Sample	150S44	150S44	150S44	150S44	150S46	150S46	150S46	150S21	150S21	150S26	150S26	150S26	150S26	150S26	150S44	150S44	150S44	150S44	150S44	150S44	150S46
Zone	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3
Microtexture	rim	rim	rim	rim	rim	rim	rim	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core
N° analyze	nc_11	nc_12	nc_17	yc_8	nb_9	yb_8	yb_9	ya_19	ya_20	yd_2	yd_3	yd_5	yd_6	yd_8	nc_14	nc_18	nc_19	ne_2	yc_9	yc_10	yb_10
SiO2 (wt%)	43.00	43.00	41.00	41.50	41.50	42.40	42.40	40.30	40.30	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	41.00	41.00	41.00	43.00
Li	0.84	0.93	0.37	0.71	1.00	0.27	0.52	0.85	0.70	0.79	0.75	0.93	0.74	0.74	0.48	0.37	0.53	0.69	0.43	0.58	0.72
Sc	3.39	3.92	3.46	1.59	4.29	1.73	1.86	4.15	4.16	2.46	2.66	2.84	2.82	2.68	3.12	3.44	3.75	2.41	2.13	2.37	2.67
Ti	16.76	21.85	7.04	9.66	6.24	3.68	3.59	4.00	5.27	2.35	3.94	4.39	4.84	8.26	16.05	6.19	6.82	4.80	7.31	11.04	4.10
V	11.99	14.69	16.54	19.26	11.17	7.86	12.82	9.05	10.44	13.78	15.49	16.39	15.91	14.23	19.40	18.21	13.76	21.40	12.07	13.19	9.39
Cr	41	74	73	15	32	16	8	32	27	15	14	24	11	21	39	95	132	199	17	18	37
Mn	542	604	531	678	493	875	836	641	522	572	598	693	645	619	532	425	467	527	409	498	484
Co	131	94	122	168	45	170	176	107	75	46	77	50	96	86	175	94	96	113	55	57	57
Ni	3011	3071	2744	2477	2956	3136	2395	3498	2933	2881	2695	2696	2879	2348	2745	2725	2869	3018	3457	3766	2893
Cu	5.78	4.00	9.49	8.27	1.05	0.85	1.06	63.32	54.50	11.48	13.30	9.41	12.43	6.39	5.11	16.16	7.73	6.44	4.86	3.92	1.32
Zn	14.79	15.07	17.84	20.74	18.19	19.34	19.64	31.02	20.26	18.45	21.04	26.33	22.44	22.25	16.74	15.49	15.82	23.32	15.74	17.35	21.39
Rb	0.04	0.03	0.19	0.09	0.03	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.05	0.06	0.03	0.04	0.26	0.16	0.03	0.05	0.04	0.02
Sr	3.66	3.92	4.48	4.93	6.40	4.09	8.12	4.18	3.69	2.05	2.05	2.25	2.41	2.33	3.38	4.79	5.07	4.58	6.79	8.21	5.95
Y	0.25	0.27	0.19	0.20	0.09	0.02	0.03	0.13	0.13	0.10	0.13	0.05	0.05	0.05	0.21	0.22	0.21	0.16	0.15	0.10	0.05
Zr	0.09	b.d.	0.09	0.02	0.00	b.d.	0.00	0.05	0.11	b.d.	0.01	b.d.	0.02	0.00	0.12	0.07	0.02	0.07	0.01	0.00	0.00
Nb	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.00	b.d.	0.00	0.01	b.d.	0.00	b.d.	0.00	0.00	0.00	b.d.	0.00	0.00	b.d.	b.d.	b.d.
Sb	0.14	0.15	0.21	0.12	0.02	0.03	0.04	0.12	0.06	0.69	0.32	0.09	0.13	0.25	0.29	0.33	0.11	0.09	0.06	0.05	0.01
Ba	2.77	2.26	1.89	6.15	1.15	3.82	5.45	1.84	1.13	1.09	2.84	0.89	1.29	1.30	9.66	1.53	1.72	1.71	1.71	1.78	1.31
La	0.01	b.d.	b.d.	0.00	b.d.	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Ce	0.03	b.d.	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.10	0.12	0.01	0.03	b.d.	0.03	0.00	0.03	0.01	b.d.	0.02	0.01	0.00	0.00
Pr	0.00	b.d.	b.d.	0.00	0.00	b.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	b.d.	0.00	0.00	b.d.	0.00
Nd	0.01	b.d.	b.d.	0.01	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	b.d.	0.01	0.01	b.d.	b.d.
Sm	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	0.01	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Eu	b.d.	0.00	b.d.	0.00	b.d.	b.d.	b.d.	0.00	0.00	b.d.	0.00	b.d.	0.00	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Gd	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	0.01	b.d.	0.01	b.d.	b.d.	0.01	0.01	b.d.	b.d.	0.01	b.d.	b.d.	b.d.
Tb	0.00	0.00	b.d.	0.00	b.d.	b.d.	b.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	b.d.	0.00	b.d.	0.00	0.00	b.d.	b.d.
Dy	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	b.d.	b.d.	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00
Ho	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Er	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Tm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Yb	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
Lu	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hf	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.00	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ta	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Pb	0.04	0.02	0.09	0.04	0.03	0.01	0.02	0.38	0.21	0.08	0.13	0.02	0.06	0.03	0.08	0.11	0.06	0.02	0.02	0.03	0.01
Th	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.00	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.00
U	0.52	0.71	0.41	0.51	0.63	0.32	0.64	0.24	0.18	0.42	0.42	0.56	0.41	0.54	0.54	0.48	0.38	0.25	0.32	0.32	0.58

Annexe B: Table 3 Suite - erreur 1 $\sigma$ 

Sample	150S44	150S44	150S44	150S44	150S46	150S46	150S46	150S21	150S21	150S26	150S26	150S26	150S26	150S26	150S44	150S44	150S44	150S44	150S44	150S44	150S46
Zone	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3
Microtexture	rim	rim	rim	rim	rim	rim	rim	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core	core
N° analyze	nc_11	nc_12	nc_17	yc_8	nb_9	yb_8	yb_9	ya_19	ya_20	yd_2	yd_3	yd_5	yd_6	yd_8	nc_14	nc_18	nc_19	ne_2	yc_9	yc_10	yb_10
Li	0.039	0.056	0.035	0.036	0.120	0.023	0.027	0.066	0.057	0.035	0.036	0.041	0.036	0.036	0.039	0.035	0.044	0.085	0.026	0.033	0.032
Sc	0.120	0.120	0.130	0.050	0.140	0.059	0.063	0.200	0.200	0.076	0.082	0.088	0.087	0.083	0.110	0.130	0.140	0.080	0.066	0.074	0.091
Ti	1.120	0.660	0.390	0.440	0.430	0.310	0.290	0.200	0.240	0.280	0.330	0.340	0.360	0.410	0.640	0.360	0.380	0.440	0.360	0.490	0.290
V	0.550	0.380	0.530	0.590	0.360	0.240	0.390	0.280	0.320	0.420	0.470	0.500	0.480	0.430	0.620	0.590	0.450	0.660	0.370	0.400	0.290
Cr	4.3	4.1	8.5	0.5	1.0	0.5	0.3	1.3	1.1	0.5	0.4	0.7	0.4	0.6	4.1	11.3	16.1	6.6	0.5	0.6	1.1
Mn	23.7	18.6	19.0	20.6	15.4	28.9	27.9	22.0	18.1	17.3	18.1	21.0	19.5	18.7	18.5	15.3	16.9	16.6	12.4	15.1	16.3
Co	4.2	4.1	3.9	5.2	1.5	5.1	5.3	5.2	3.8	1.4	2.3	1.5	2.9	2.6	5.5	3.0	3.1	3.9	1.7	1.8	1.7
Ni	145.3	165.9	169.4	79.6	92.4	105.5	81.5	168.7	144.8	87.3	81.7	81.7	87.3	71.2	157.0	171.5	184.0	106.3	111.8	122.7	99.7
Cu	0.110	0.200	0.340	0.250	0.046	0.031	0.036	2.430	2.120	0.350	0.410	0.290	0.380	0.200	0.180	0.580	0.280	0.200	0.150	0.120	0.044
Zn	0.650	0.740	0.980	0.650	1.250	0.610	0.620	1.320	0.880	0.570	0.650	0.810	0.700	0.690	0.860	0.870	0.900	0.830	0.500	0.550	0.680
Rb	0.003	0.004	0.009	0.004	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.004	0.012	0.008	0.004	0.003	0.003	0.002
Sr	0.110	0.130	0.160	0.150	0.200	0.130	0.250	0.150	0.130	0.063	0.063	0.069	0.074	0.071	0.120	0.180	0.190	0.140	0.210	0.250	0.180
Y	0.011	0.011	0.009	0.007	0.006	0.001	0.002	0.005	0.005	0.004	0.005	0.002	0.003	0.002	0.009	0.010	0.009	0.008	0.005	0.004	0.002
Zr	0.005	0.008	0.008	0.002	0.002	0.001	0.001	0.003	0.005	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.009	0.007	0.004	0.006	0.001	0.001	0.001
Nb	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
Sb	0.017	0.009	0.012	0.006	0.004	0.003	0.003	0.007	0.004	0.024	0.013	0.006	0.007	0.011	0.015	0.018	0.008	0.009	0.004	0.004	0.002
Ba	0.380	0.120	0.091	0.200	0.056	0.130	0.170	0.063	0.040	0.040	0.094	0.035	0.047	0.047	0.400	0.077	0.084	0.073	0.059	0.062	0.046
La	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000
Ce	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.000	0.001	0.006	0.007	0.001	0.002	0.000	0.002	0.001	0.003	0.001	0.001	0.002	0.001	0.000	0.001
Pr	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Nd	0.002	0.004	<0.00	0.002	<0.00	<0.00	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.003	0.003	0.002	0.004	0.002	0.001	<0.00
Sm	0.002	<0.00	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.003	0.001	0.001	<0.00	0.000	<0.00	<0.00
Eu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	<0.00	<0.00	0.000	0.000	0.000	0.001	<0.00	0.000	0.001	0.000	<0.00	<0.00	0.000	0.000	0.000	0.000
Gd	0.004	0.003	0.003	0.002	0.003	0.000	0.001	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.005	0.005	0.004	0.003	0.002	0.001	0.001
Tb	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
Dy	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001
Ho	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
Er	0.004	0.004	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.004	0.001	0.001	0.001
Tm	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
Yb	0.005	0.005	0.005	0.003	0.004	0.001	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.004	0.005	0.005	0.005	0.002	0.002	0.002
Lu	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
Hf	<0.00	<0.00	0.000	0.000	<0.00	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	<0.00	0.001	0.001	0.000	<0.00	0.000	0.000	0.000
Ta	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.003	0.004	0.006	0.003	0.003	0.002	0.002	0.018	0.010	0.004	0.006	0.002	0.004	0.002	0.005	0.007	0.004	0.002	0.002	0.002	0.001
Th	0.000	<0.00	<0.00	0.000	<0.00	0.000	<0.00	0.000	0.000	<0.00	<0.00	<0.00	0.000	0.000	<0.00	0.000	<0.00	<0.00	0.000	<0.00	0.000
U	0.033	0.024	0.021	0.016	0.022	0.011	0.021	0.008	0.007	0.013	0.013	0.018	0.013	0.017	0.026	0.025	0.020	0.010	0.011	0.011	0.020

Annexe B: Table 4 Compositions isotopiques in-situ en oxygène ( SMOW) déterminées à la SHRIMP-SI et températures calculées (à l'aide des équations de Zheng, 1993; Früh-Green et al., 1996 en utilisant  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}} = 0\text{‰}$ ) des serpentines des harzburgites de Wadi Dima.

Mount	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	2
Sample Name	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44	15OS21
Alteration Zone	S1	S1	S1	S1	S1	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2
Microstructure						mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh
Nature	Liz.	Ctl.	Liz.	Liz.	Ctl.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Ctl.
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	6.96	6.88	8.02	7.21	5.70	7.32	7.66	7.61	7.45	2.49	4.22	8.06	7.88	5.75
2 $\sigma$ error	0.08	0.08	0.08	0.11	0.07	0.08	0.09	0.08	0.09	0.09	0.14	0.08	0.08	0.08
Bias corr	-0.08	-0.76	-0.08	-0.08	-0.76	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.76
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW corr}}$	7.04	7.64	8.10	7.30	6.46	7.40	7.75	7.70	7.53	2.58	4.30	8.14	7.96	6.51
2 $\sigma$ error	0.19	0.66	0.19	0.20	0.66	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.22	0.19	0.18	0.66
T°C (Zheng, 1993)	126	118	113	123	134	121	117	118	120	212	171	112	114	133
T°C (Früh-Green et al., 1996)	87	79	72	84	97	82	77	78	80	187	139	71	74	96
SEM														
O	70.23	69.87	69.86	69.44	70.08	69.50	71.20	70.08	69.57	68.88	69.10	69.70	70.00	71.00
Mg	16.68	17.41	18.15	18.27	17.33	18.49	16.59	17.92	18.34	18.89	18.59	18.29	17.34	16.62
Si	11.21	11.52	11.18	11.49	11.32	11.42	10.66	11.01	11.38	11.71	11.52	11.14	11.27	10.60
Ca	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03	0.00	0.04	0.01	0.03	0.00	0.01	0.02	0.04	0.05
Fe	1.65	1.18	0.68	0.73	1.17	0.52	1.39	0.98	0.55	0.44	0.64	0.71	1.26	1.60
Ni	0.22	0.00	0.10	0.04	0.06	0.07	0.12	0.00	0.13	0.07	0.13	0.14	0.09	0.13
Mg#	0.91	0.94	0.96	0.96	0.94	0.97	0.92	0.95	0.97	0.98	0.97	0.96	0.93	0.91
MgO	27.66	28.87	30.10	30.30	28.74	30.66	27.51	29.72	30.42	31.33	30.83	30.33	28.76	27.56
Distance from carb. vein (mm)	0.3	0.3	0.15	0.15	0.30	2.30	2.30	2.30	2.30	1.25	1.25	1.25	1.25	2.40

Annexe B: Table 4 Suite

Mount	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2
Sample Name	15OS21	15OS21	15OS21	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS44	15OS44
Alteration Zone	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S2	S3	S3	S3	S3	S3	S3
Microstructure	mesh	mesh	mesh	mesh	mesh	mesh	mesh	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim
Nature	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	6.07	7.76	9.91	8.45	7.95	7.67	6.98	8.10	7.82	7.88	8.63	7.80	7.99
2 $\sigma$ error	0.07	0.12	0.09	0.07	0.07	0.09	0.09	0.10	0.08	0.08	0.11	0.08	0.08
Bias corr	-0.76	-0.76	-0.76	-0.76	-0.76	-0.76	-0.76	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW corr}}$	6.83	8.52	10.68	9.21	8.71	8.43	7.74	8.18	7.90	7.97	8.71	7.89	8.08
2 $\sigma$ error	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.20	0.18	0.19	0.20	0.19	0.19
T°C (Zheng, 1993)	129	108	86	100	106	109	117	112	115	114	106	115	113
T°C (Früh-Green et al., 1996)	91	66	42	58	64	68	77	71	75	74	64	75	72
<b>SEM</b>													
<b>O</b>	70.73	70.66	69.81	71.00	70.73	70.66	69.81	69.92	70.23	69.80	70.32	68.91	69.61
<b>Mg</b>	17.00	16.50	17.42	16.62	17.00	16.50	17.42	17.56	17.43	17.75	17.49	17.60	18.10
<b>Si</b>	10.55	10.89	10.96	10.60	10.55	10.89	10.96	11.27	11.02	11.13	10.88	11.46	11.19
<b>Ca</b>	0.03	0.03	0.00	0.05	0.03	0.03	0.00	0.08	0.02	0.05	0.05	0.03	0.05
<b>Fe</b>	1.57	1.93	1.74	1.60	1.57	1.93	1.74	1.05	1.24	1.25	1.24	1.94	1.00
<b>Ni</b>	0.13	0.00	0.08	0.13	0.13	0.00	0.08	0.12	0.05	0.02	0.02	0.06	0.05
<b>Mg#</b>	0.92	0.90	0.91	0.91	0.92	0.90	0.91	0.94	0.93	0.93	0.93	0.90	0.95
<b>MgO</b>	28.19	27.36	28.89	27.56	28.19	27.36	28.89	29.12	28.91	29.44	29.01	29.19	30.02
Distance from carb. vein (mm)	2.50	2.30	2.50	1.25	1.25	1.25	1.25	21.80	21.80	21.80	21.80	11.76	11.76

Annexe B: Table 4 Suite

Mount	2	4	4	4	4	2	4	4	4	4	4	2	2	2	
Sample Name	15OS44	15OS46	15OS46	15OS55	15OS55	15OS44	15OS46	15OS46	15OS46	15OS46	15OS46	15OS55	15OS21	15OS21	15OS21
Alteration Zone	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3
Microstructure	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh rim	mesh	mesh	mesh	mesh	mesh	mesh	mesh	mesh	mesh	mesh
Nature	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Protoserp	Protoserp	Protoserp
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	7.88	7.41	7.53	9.44	7.83	7.12	6.53	6.49	6.73	6.71	6.37	1.54	3.02	-0.26	
$2\sigma$ error	0.08	0.10	0.09	0.10	0.07	0.08	0.09	0.08	0.09	0.08	0.09	0.09	0.07	0.09	
Bias corr	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.76	-0.76	-0.76	-0.76	-0.76	-0.76	-0.76	-0.76	-0.76	
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW corr}}$	7.96	7.50	7.62	9.53	7.91	7.20	7.29	7.26	7.49	7.48	7.13	2.30	3.78	0.51	
$2\sigma$ error	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	
T°C (Zheng, 1993)	114	120	119	97	115	124	123	123	120	120	125	220	182	290	
T°C (Früh-Green et al., 1996)	74	81	79	54	75	85	84	84	81	81	86	196	152	272	
<b>SEM</b>															
O	69.66	68.98	69.62	62.79	70.60	69.75	70.54	70.71	70.03	70.03	70.32	69.64	69.18	68.07	
Mg	17.78	18.26	18.08	23.41	16.90	17.93	17.07	16.76	17.36	17.36	17.52	17.68	15.11	14.56	
Si	11.05	11.63	11.26	11.65	10.72	11.18	11.21	11.18	11.25	11.25	10.51	10.91	9.22	9.14	
Ca	0.06	0.00	0.05	0.00	0.00	0.05	0.02	0.05	0.02	0.02	0.04	0.01	0.09	0.14	
Fe	1.35	1.08	0.93	2.03	1.71	1.03	1.17	1.25	1.29	1.29	1.50	1.63	6.33	8.07	
Ni	0.09	0.04	0.07	0.12	0.07	0.06	0.00	0.07	0.04	0.04	0.11	0.13	0.08	0.02	
Mg#	0.93	0.94	0.95	0.92	0.91	0.95	0.94	0.93	0.93	0.93	0.92	0.92	0.70	0.64	
MgO	29.49	30.28	29.98	38.82	28.03	29.74	28.31	27.80	28.79	28.79	29.06	29.32	25.06	24.15	
Distance from carb. vein (mm)	11.76	11.85	11.85	11.28	11.28	11.76	11.85	11.85	11.85	11.85	11.28	21.80	21.80	21.80	



**Annexe B: Table 5 Teneur en carbone et composition isotopique en carbone (V-PDB) des analyses en micro-bulk-rock du carbone organique (TOC) et carbone total (TC) dans les harzburgites de Wadi Dima.**

Sample Name	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS24	15OS24	15OS24	15OS24	15OS43	15OS43	15OS43	15OS43	
Alteration Zone	S1-2	S1-2	S1-2	S1-2	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S1-2	S1-2	S1-2	S1-2	
N° Session	I	II	III	Mean	I	II	III	Mean	I	II	III	Mean	I	II	III	Mean		
TOC	masse (mg)	15.20	16.55	4.82		14.87	15.24	6.30		10.13	11.07	5.29		12.30	12.36	4.70		
	Ampl 44 (mV)	4964	5204	1483		3564	3915	2200		4004	4321	2564		3841	3995	2017		
	$\delta^{13}\text{Cv-pdb}$ (‰)	-28.60	-28.75	-27.23	-28.19	-28.38	-28.35	-28.25	-28.32	-28.55	-28.50	-28.49	-28.52	-28.51	-28.83	-28.50	-28.61	
	nC ( $\mu\text{mol}$ )	3.18	3.34	0.88		2.28	2.51	1.34		2.57	2.77	1.57		2.46	2.56	1.22		
	C content (wt %)	0.092	0.089	0.080	0.087	0.073	0.078	0.100	0.084	0.069	0.068	0.080	0.072	0.102	0.105	0.132	0.113	
	C content (ppm)	923	889	801	871	726	779	1003	836	686	678	803	722	1017	1052	1317	1128	
TC	masse (mg)	2.17	2.30	2.26		1.85	2.30	2.26		0.45	0.52	0.67		7.67	8.16	8.17		
	Ampl 44 (mV)	5863	6453	6240		5189	6847	6474		4158	4951	6240		5865	6372	5980		
	$\delta^{13}\text{Cv-pdb}$ (‰)	-8.07	-8.21	-7.85	-8.04	-8.06	-9.35	-7.85	-8.42	-7.53	-7.53	-7.35	-7.47	-9.23	-8.79	-8.59	-8.87	
	nC ( $\mu\text{mol}$ )	3.76	4.14	3.93		3.33	4.39	4.08		2.67	3.17	3.93		3.76	4.09	3.76		
	C content (wt %)	2.08	2.16	2.09	2.11	2.16	2.29	2.17	2.21	7.12	7.30	7.04	7.15	0.59	0.60	0.55	0.58	
	C content (ppm)	20791	21592	20862	21082	21582	22911	21660	22051	71240	72977	70371	71529	5884	6009	5526	5807	

Annexe B: Table 5 Suite

Sample Name	15OS43	15OS43	15OS43	15OS43	15OS48	15OS48	15OS48	15OS48	15OS48	15OS48	15OS48	15OS48	15OS48	15OS55	15OS55-S15OS55-S15OS55-S	15OS55-S15OS55-S	15OS55-S
Alteration Zone	S3	S3	S3	S3	S1-2	S1-2	S1-2	S1-2	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3	S3
N° Session	I	II	III	Mean	I	II	III	Mean	I	II	III	Mean	I	II	III	Mean	
TOC	masse (mg)	8.45	8.00	5.89		14.83	14.90	5.51		17.74	18.60	5.74		18.83	18.72	4.89	
	Ampl 44 (mV)	2832	2414	3706		5128	4925	1849		4745	5317	1505		4747	4808	1269	
	δ13Cv-pdb (‰)	-27.92	-28.02	-28.91	-28.28	-29.37	-29.09	-28.49	-28.98	-28.54	-28.54	-28.19	-28.42	-28.63	-28.65	-27.29	-28.19
	nC (μmol)	1.81	1.55	2.30		3.29	3.16	1.11		3.04	3.41	0.89		3.04	3.08	0.74	
	C content (wt %)	0.122	0.110	0.222	0.151	0.116	0.111	0.105	0.111	0.093	0.099	0.084	0.092	0.091	0.093	0.085	0.090
	C content (ppm)	1218	1096	2217	1510	1158	1107	1053	1106	929	993	840	921	911	928	851	896
TC	masse (mg)	7.70	7.58	8.08		12.40	13.02	13.55		9.08	8.65	9.70		21.16	21.04	28.94	
	Ampl 44 (mV)	5455	5437	5867		5455	5804	6008		5794	5744	6533		5402	5412	7129	
	δ13Cv-pdb (‰)	-7.98	-7.98	-7.65	-7.87	-10.18	-9.55	-9.13	-9.62	-9.90	-9.74	-9.49	-9.71	-11.42	-11.41	-10.69	-11.17
	nC (μmol)	3.50	3.49	3.69		3.50	3.72	3.78		3.72	3.68	4.12		3.46	3.47	4.50	
	C content (wt %)	0.55	0.55	0.55	0.55	0.34	0.34	0.33	0.34	0.49	0.51	0.51	0.50	0.20	0.20	0.19	0.19
	C content (ppm)	5451	5519	5480	5483	3385	3430	3348	3388	4910	5110	5093	5038	1964	1979	1866	1936

---

## ANNEXE C

---

L'annexe C comprend toutes les données complémentaires, rattachées au chapitre V.

Annexe C: Table 1 Compositions in-situ des éléments majeurs (wt%) des serpentines des dunités de Batin (Wadi Tayin, Oman Ophiolite).

Sample Name	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS13	15OS13	15OS13	15OS13	15OS13	15OS13	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19
Microtexture	vein	vein	vein	vein	vein	vein	vein	vein	vein	vein	vein	vein	vein	vein	vein	vein	vein
Nature	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Ctl.
SiO2	40.46	40.04	42.25	43.27	43.14	44.35	43.34	42.19	39.89	41.21	43.21	42.08	42.46	42.90	40.67	41.51	41.36
TiO2	0.00	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
Al2O3	0.42	3.47	0.71	0.36	0.11	0.57	0.04	0.09	0.09	0.09	0.10	0.02	0.17	0.33	0.01	0.02	0.05
FeO	6.61	6.49	6.42	3.59	2.18	2.80	2.07	6.22	3.56	3.45	2.39	4.03	2.39	2.39	5.08	4.55	4.95
MgO	36.20	35.49	35.76	37.55	39.19	38.46	38.80	35.07	40.99	34.61	39.42	37.60	39.46	38.43	37.78	37.77	36.16
MnO	0.08	0.12	0.06	0.07	0.10	0.10	0.02	0.11	0.06	0.06	0.04	0.06	0.03	0.07	0.04	0.06	0.07
CaO	0.09	0.05	0.05	0.05	0.03	0.01	0.03	0.08	0.24	0.02	0.02	0.04	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03
Na2O	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.40	0.33	0.09	0.16	0.16	0.07	0.12	0.16	0.13	0.13	0.02	0.13	0.07	0.09	0.16	0.19	0.06
Cr2O3	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
SO2	0.06	0.00	0.04	0.04	0.16	0.09	0.10	0.13	0.23	0.34	0.09	0.09	0.11	0.16	0.08	0.07	0.11
Cl	0.14	0.05	0.02	0.03	0.04	0.03	0.01	0.06	0.21	0.20	0.01	0.08	0.03	0.00	0.11	0.05	0.22
Total	84.49	86.09	85.43	85.16	85.16	86.51	84.58	84.12	85.44	80.13	85.31	84.15	84.78	84.41	84.00	84.26	83.02
Mg#	0.91	0.91	0.91	0.95	0.97	0.96	0.97	0.91	0.95	0.95	0.97	0.94	0.97	0.97	0.93	0.94	0.93

Annexe C: Table 1 Suite

Sample Name	17OJ26	17OJ26	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS13	15OS13	15OS13
Microtexture	vein	vein	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix
Nature		Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	
SiO2	38.13	39.48	38.85	40.42	33.64	36.68	31.67	38.38	41.01	40.34	32.43	30.65	37.69	42.32	43.00	43.60	41.64	
TiO2	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al2O3	0.00	0.14	0.01	0.02	0.03	0.00	0.04	0.02	0.01	0.03	0.05	0.05	0.03	0.02	0.03	0.02	0.04	
FeO	7.38	3.81	4.92	5.24	13.06	7.10	9.95	7.60	4.91	4.76	5.14	4.94	6.35	4.30	2.26	2.66	4.73	
MgO	34.99	30.81	32.04	35.02	34.57	37.35	32.90	36.45	38.12	35.51	25.75	25.22	32.67	35.50	39.05	39.97	37.77	
MnO	0.08	0.05	0.11	0.10	0.17	0.21	0.61	0.08	0.09	0.07	0.08	0.07	0.09	0.04	0.04	0.04	0.06	
CaO	0.03	0.01	0.06	0.07	0.01	0.01	0.08	0.07	0.04	0.05	0.05	0.07	0.09	0.42	0.04	0.03	0.05	
Na2O	0.00	0.00	0.04	0.01	0.01	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	
K2O	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
NiO	0.27	0.18	0.32	0.29	0.26	0.18	0.24	0.33	0.26	0.29	0.27	0.28	0.33	0.18	0.15	0.15	0.22	
Cr2O3	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.03	0.01	0.00	0.02	0.01	0.04	
SO2	0.02	0.14	0.17	0.14	0.06	0.09	0.15	0.08	0.04	0.19	0.29	0.41	0.23	0.07	0.10	0.09	0.12	
Cl	0.04	0.07	0.22	0.26	0.28	0.51	0.63	0.12	0.10	0.20	0.20	0.18	0.21	0.07	0.02	0.02	0.04	
Total	80.98	74.70	76.76	81.57	82.11	82.14	76.34	83.14	84.62	81.47	64.33	61.92	77.71	82.93	84.74	86.58	84.73	
Mg#	0.89	0.94	0.92	0.92	0.83	0.90	0.85	0.90	0.93	0.93	0.90	0.90	0.90	0.94	0.97	0.96	0.93	

Annexe C: Table 1 Suite

Sample Name	15OS13	15OS13	15OS13	15OS13	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19
Microtexture	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix
Nature									Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.
SiO2	42.30	40.85	40.79	32.39	41.18	41.05	37.11	43.15	38.96	41.80	39.02	40.76	41.48	40.92	35.34	33.50	34.57
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	0.03	0.01	0.09	0.11	0.02	0.05	0.03	0.12	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.00	0.00	0.04	0.03
FeO	3.51	4.24	3.21	13.33	4.17	3.78	8.50	2.62	3.73	4.78	3.89	4.62	5.01	5.63	10.76	4.16	4.37
MgO	38.53	36.79	34.84	35.57	37.26	33.81	38.41	39.88	32.57	39.08	32.18	32.25	37.27	35.60	36.08	24.51	28.01
MnO	0.07	0.08	0.04	0.08	0.05	0.04	0.08	0.04	0.08	0.07	0.06	0.04	0.06	0.07	0.12	0.06	0.05
CaO	0.03	0.02	0.05	0.06	0.03	0.07	0.02	0.02	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03	0.06	0.05
Na2O	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.23	0.30	0.24	0.37	0.30	0.16	0.29	0.11	0.16	0.26	0.19	0.21	0.31	0.27	0.22	0.19	0.22
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00	0.02	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
SO2	0.12	0.04	0.18	0.19	0.09	0.13	0.03	0.12	0.16	0.09	0.08	0.16	0.05	0.03	0.05	0.10	0.12
Cl	0.05	0.09	0.05	0.31	0.09	0.10	0.18	0.06	0.11	0.14	0.12	0.15	0.15	0.10	0.60	0.13	0.14
Total	84.88	82.42	79.49	82.44	83.23	79.21	84.65	86.14	75.88	86.29	75.70	78.26	84.41	82.70	83.20	62.78	67.57
Mg#	0.95	0.94	0.95	0.83	0.94	0.94	0.89	0.96	0.94	0.94	0.94	0.93	0.93	0.92	0.86	0.91	0.92

Annexe C: Table 1 Suite

Sample Name	15OS19	17OJ26	17OJ26	17OJ26	17OJ26	17OJ26	17OJ26	17OJ26
Microtexture	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix
Nature	Liz.							
SiO2	41.81	37.93	38.84	39.84	34.72	40.38	35.40	36.11
TiO2	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01
Al2O3	0.02	0.03	0.01	0.04	0.10	0.04	0.01	0.01
FeO	5.77	5.67	6.53	7.26	5.82	7.22	13.13	9.88
MgO	38.37	34.91	34.27	33.93	27.61	35.81	33.42	36.12
MnO	0.09	0.08	0.07	0.06	0.08	0.07	0.16	0.16
CaO	0.03	0.05	0.02	0.08	0.12	0.08	0.04	0.02
Na2O	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.01	0.02	0.01
K2O	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.27	0.37	0.31	0.30	0.30	0.31	0.41	0.27
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.03
SO2	0.02	0.07	0.00	0.00	0.00	0.09	0.07	0.04
Cl	0.17	0.11	0.10	0.18	0.14	0.17	0.14	0.29
Total	86.55	79.25	80.17	81.69	68.95	84.18	82.84	82.96
Mg#	0.92	0.92	0.90	0.89	0.89	0.90	0.82	0.87



Annexe C: Table 2 Composition isotopique in-situ en oxygène (SMOW) déterminées à la SHRIMP-SI et températures calculées (à l'aide des équations de Zheng, 1993; Früh-Green et al., 1996; en utilisant  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}=0$ ) des serpentines des dunites de Batin.

Mount	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Sample Name	15OS19	15OS19	15OS19	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS12	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19
Microstructure	vein	vein	vein	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix
Nature	Ctl.	Ctl.	Ctl.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	7.75	7.56	6.53	6.17	4.83	6.13	5.39	-0.02	-0.06	1.56	4.55	6.75	6.54	6.81	4.29	4.44	6.85
2 $\sigma$ error	0.09	0.08	0.09	0.09	0.09	0.08	0.08	0.09	0.09	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.07	0.09	0.09
Bias corr	-0.76	-0.76	-0.76	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW corr}}$	8.51	8.32	7.29	6.26	4.91	6.22	5.47	0.07	0.02	1.64	4.63	6.83	6.63	6.90	4.37	4.53	6.94
2 $\sigma$ error	0.66	0.66	0.66	0.19	0.19	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.19	0.18	0.18	0.19	0.19
T°C (Zheng, 1993)	108.02	110.14	122.84	137.22	159.20	137.78	149.53	315.62	318.79	241.34	164.43	128.99	131.86	128.08	169.43	166.46	127.55
T°C (Früh-Green et al., 1996)	66.63	69.05	83.67	100.32	125.87	100.97	114.61	297.39	300.43	219.92	131.95	90.78	94.10	89.73	137.77	134.31	89.11
<b>SEM analyses</b>																	
O	69.34	69.88	68.01	69.89	67.86	69.12	69.39	68.91	68.06	68.95	68.21	69.19	70.43	67.69	69.41	68.79	69.20
Mg	17.92	17.85	17.90	17.43	18.27	17.84	17.58	18.44	18.64	18.53	17.04	18.38	16.90	16.49	17.39	18.30	17.96
Si	11.56	10.99	12.58	11.74	12.04	11.95	12.03	11.58	12.01	11.50	11.78	11.32	10.30	13.87	12.25	11.82	11.70
Ca	0.02	0.00	0.01	0.04	0.10	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.04	0.00	0.01	0.03
Fe	1.05	1.23	1.49	0.90	1.60	0.97	0.96	1.05	1.21	1.02	2.90	1.11	2.31	1.85	0.92	1.03	1.03
Ni	0.12	0.05	0.01	0.00	0.14	0.12	0.00	0.00	0.08	0.00	0.04	0.00	0.06	0.05	0.04	0.06	0.09
Mg#	0.94	0.94	0.92	0.95	0.92	0.95	0.95	0.95	0.94	0.95	0.85	0.94	0.88	0.90	0.95	0.95	0.95
MgO	29.72	29.60	29.69	28.91	30.30	29.59	29.16	30.58	30.91	30.73	28.26	30.48	28.03	27.35	28.84	30.35	29.79

Annexe C: Table 2 Suite

Mount	1	1	3	3	3	3	3	3
Sample Name	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19	15OS19
Microstructure	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix	matrix
Nature	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.	Liz.
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	5.62	5.20	6.46	6.73	6.34	6.50	6.53	7.04
$2\sigma$ error	0.09	0.08	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.11
Bias corr	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW corr}}$	5.70	5.29	6.55	6.82	6.42	6.59	7.29	7.12
r $2\sigma$ error	0.19	0.18	0.19	0.20	0.19	0.19	0.66	0.20
T°C (Zheng, 1993)	145.77	152.67	132.97	129.16	134.81	132.41	122.84	125.04
T°C (Früh-Green et al., 1996)	110.24	118.27	95.39	90.98	97.52	94.74	83.67	86.21
<b>SEM analyses</b>								
O	68.86	68.92	67.74	69.66	69.05	68.88	68.01	69.51
Mg	18.90	18.72	18.19	17.97	18.31	18.27	17.90	17.71
Si	11.65	11.61	12.49	11.14	11.39	11.71	12.58	11.22
Ca	0.01	0.01	0.03	0.00	0.01	0.04	0.01	0.02
Fe	0.58	0.64	1.50	1.21	1.11	1.09	1.49	1.47
Ni	0.00	0.09	0.04	0.02	0.11	0.00	0.01	0.08
Mg#	0.97	0.97	0.92	0.94	0.94	0.94	0.92	0.92
MgO	31.34	31.05	30.17	29.80	30.37	30.30	29.69	29.37



---

## ANNEXE D

---

L'annexe D comprend toutes les données complémentaires, rattachées au chapitre VII.

## Supplementary material: Analytical Methods

### 1. Sample preparation

Thin section billets were cut, atop the twelve cores, 2-5 centimeters below and parallel to the weathered surface. 30  $\mu\text{m}$  and 100  $\mu\text{m}$  thick thin sections were realized on the same billet for petrographic description, EBSD and EPMA analyses and for LA-ICP-MS analyses, respectively. To optimize EBSD analyses, petrographic thin sections were polished using colloidal silica solution following the standard protocol described in Morales et al. (2013). EPMA analyses were realized, after EBSD analyses, on the same thin sections after carbon coating.

One sample, harzburgite 150S46 (Site B), was selected for HR-microtomography. Seven 1.7 mm diameter x 5 mm long mini-cores were drilled on the outer surface of the core with a special focus on transitions from carbonate veins to serpentinized harzburgites and analyzed at the ESRF.

Two harzburgites from Site A (150S-21,-24) and four harzburgites from Site B (150S-43, -44, -48, -55) were selected for “micro-bulk rock” carbon and oxygen isotope analyses. 8 zones in the serpentinized matrix (carbonates named Type 1; 6 mm diameter and 5 mm length) and 9 zones in the carbonate veins (named Type 2 and Type 3; 3.8 mm diameter and 5 mm length) were microdrilled into slabs cut parallel to thin section billets, then crushed in agate mortar. This “micro-bulk rock” approach was used in order to sample the different types of carbonates identified optically and to properly separate carbonate and noncarbonated areas (serpentine).

Seven harzburgites (150S-21, -25, -26, -44, -46, -55 and 170J06) were selected for in-situ isotopic analyses. Thin section billets, previously analyzed for major and trace elements, were cut in rectangular blocks (3 x 5 mm) then assembled in 25 mm diameter epoxy mounts. Each mount contained standards grains and four sample thin sections billets. Each mount was cut, polished using diamond paste (3 microns during 10 min and 4 times 1 micron during 2-3 min) and placed under vacuum at 60 °C during 3 days to evaporate water before being coated with ~8 nm of Al.

### 2. X-ray microtomography

High-resolution X-ray microtomography was performed at ID19 beamline, ESRF, Grenoble, France (experiment ES-277). ID19 is a high spatial and temporal resolution beamline devoted to 3D imaging. The beamline was at 19 KeV and 3D X-ray images were produced at 0.65  $\mu\text{m}$  resolution. X-ray microtomography corresponds to a series of radiographs repeated at different angle position (sinograms). Sinogram is repeated at different height. 3D images were reconstructed using pyHST (High Speed Tomography in python version, created by A. Hammersley and optimized by A. Mirone; Mirone et al., 2014) then



processed using Avizo® software (developed by FEI Visualization Sciences Group Burlington, MA) to perform the 3D visualization.

### **3. EBSD**

Texture and crystallographic orientation of carbonates were determined on 3 thin sections (sample 15OS21-26-44) by Electron Backscattered Diffraction (EBSD) using CamScan CrystalProbe X500FE SEM in Geosciences Montpellier, France. Analytical conditions are an accelerating voltage of 15 kV, a beam current of 3.5 nA, a working distance of 20 mm, under low vacuum conditions (2 Pa of gaseous Nitrogen). Electron beam interacts with thin section and is diffracted by crystallographic planes. Diffraction patterns produced are captured as a picture by Phototonic Science CoolView CCD camera and correspond to Kikuchi lines representing crystal lattice and crystallographic orientation. The picture is then processed by Oxford Instruments AZtec HKL Acquisition system and give a single point analysis / a single crystallographic orientation. Indexation rates range from 13 % to 37 % due to the proportion of serpentine (not indexed) in the EBSD images.

Olivine Crystallographic Preferred Orientation (CPO) was determined on 2 thin sections (sample 17OJ01-11) using Scanning Electron Microscope (SEM) JEOL JSM 5600 in Geosciences Montpellier, France. The operating conditions were set at 17 kV accelerating voltage and 0.5 nA beam current, a working distance of 24 mm and vacuum conditions of the order  $10^{-4}$  Pa. Areas of  $\sim 24 \times 18$  mm with a step size of 21  $\mu\text{m}$  (sample 17OJ01) and  $34 \times 19$  mm with a step size of 17  $\mu\text{m}$  (sample 17OJ11) were scanned.

EBSD images and microstructure data (CPO) were processed using CHANNEL5 software from Oxford Instruments HKL and using MTEX®, an open-source MatLab® toolbox (Mainprice et al., 2015).

### **4. EPMA**

Major elements in carbonates were analyzed on 8 thin sections using Cameca SX100 electron microprobe at the “Microsonde Sud” facility of the University of Montpellier. Analytical conditions are an acceleration voltage of 20 KeV, a beam current of 10 nA, a beam focalized of 1  $\mu\text{m}$  and a counting time of 20s for each analyzed element. Standards used are wollastonite for Si and Ca, forsterite for Mg, hematite for Fe, native metal for Mn. Repeated analyses on volatile-free minerals (pyroxenes and olivine) were used to check analytical repeatability and accuracy.

### **5. LA-ICPMS**

In situ trace element abundances in carbonates were determined on a subset of 6 thin sections by LA-ICP-MS (Thermo Scientific Element XR high resolution ICPMS coupled to a Geolas automated platform with a 193 nm Excimer Compex 102 laser from LambdaPhysik),

at the University of Montpellier, France. Analyzed trace elements and corresponding masses were:  $^7\text{Li}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{62}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{123}\text{Sb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{167}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{173}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{177}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{238}\text{U}$ . Measurements were performed using an in-house modified 30 cm<sup>3</sup> ablation cell with a helium gas to enhance sensitivity and reduce inter-element fractionation (Günther and Heinrich, 1999) and mixed with argon gas before entering the plasma. The laser energy was set to 12 mJ.cm<sup>-2</sup> at a frequency of 7 Hz and the beam size was set to 102 microns. Data were collected in time resolved acquisition mode (TRA), with 110 sec. dedicated to background signal followed by 40 sec. of sample ablation. A pre-ablation of 122 microns was realized and a special care was taken to wait about > 2 min between each analysis to ensure no cross-contamination between samples.

Data were processed using Glitter Software (Griffin et al., 2008) to select the background and signal and verify the homogeneity of the analyzed carbonate phase. We use linear fit to ratio method. Data were filtered for spikes. The concentrations were calibrated using standard synthetic NIST612 glass (Pearce et al., 1997) and internal standardization relative to EPMA values of Ca<sup>43</sup>. Detection limits were <7 ppb for most incompatible elements (REE) except Nd (<9 ppb), Gd (<17 ppb), Pb (< 11 ppb), Sr (<35 ppb) and Ba (< 36 ppb). They were < 0.2 ppm for transition elements (V, Sc, Mn, Cu, Co, Zn) except for Cr (< 0.3 ppm), Ti (< 4.4 ppm) and Ni (< 2.6 ppm). Values within 1 $\sigma$  of the detection limit and have standard deviations larger than the average value were excluded from dataset.

Instrument sensitivity was determined from an average of all NIST 612 glass measurements. We can separate NIST 612 measurements relative to the day of analyze. NIST 612 glass measurements and instrument sensitivity are reported in the Table S1.1.

Repeated analyzes of international reference material basalt BIR 1-G were used to assess the reproducibility and accuracy, reported in the Table S1.2. A good concordance was found with accepted values (Jochum et al., 2016). Type 1 carbonates are difficult to analyze with LA-ICP-MS due to the size of veinlets and cores. Si<sup>29</sup> was monitored for contamination. Analyses containing more than 2.5 wt% of SiO<sub>2</sub> and more than 6 wt% of SiO<sub>2</sub> for Type 1 carbonate core were deleted. Reproducibility was better than 15% for most elements except for Er (17 %), Gd (21%), Hf (24%), U (30%) and Ti (31%).

Table S1.1: instrument sensitivity of NIST 612 glass measurements of each day.

27/10/ 2016	Average N=12	Std Dev	08/12/ 2016	Average N=5	Std Dev	16/03/ 2017	Average N=3	Std Dev	29/03/ 2017	Average N=13	Std Dev
Sc45	2730	1102	Sc45	11078	889	Sc45	29710	1499	Sc45	16522	9519
Ti47	237	99	Ti47	1082	83	Ti47	2455	120	Ti47	1403	764
V51	2992	1255	V51	14287	1089	V51	28137	1635	V51	16495	9342
Cr52	2262	1000	Cr52	10983	515	Cr52	22081	1830	Cr52	13690	8563
Mn55	2842	1335	Mn55	12545	1123	Mn55	29406	2705	Mn55	16965	11363
Co59	3154	1500	Co59	14646	1179	Co59	31980	2433	Co59	18475	12107
Ni62	105	48	Ni62	517	46	Ni62	1111	109	Ni62	652	437
Cu63	1965	964	Cu63	9321	698	Cu63	20774	1353	Cu63	11719	7909
Zn66	480	232	Zn66	2821	239	Zn66	6209	395	Zn66	3151	2053
Rb85	3038	1228	Rb85	13502	1023	Rb85	38375	2596	Rb85	16288	10608
Sr88	7858	2884	Sr88	30019	2385	Sr88	97472	7113	Sr88	40086	24741
Y89	3306	1058	Y89	10860	897	Y89	41313	2533	Y89	16224	7871
Zr90	1618	486	Zr90	5219	443	Zr90	18919	1053	Zr90	7682	3516
Nb93	3559	1177	Nb93	12018	918	Nb93	38163	2325	Nb93	17039	8557
Sb123	1144	449	Sb123	5787	505	Sb123			Sb123	6267	4201
Ba137	601	195	Ba137	2010	154	Ba137	8454	734	Ba137	2602	1621
La139	3866	967	La139	10921	817	La139	51259	3235	La139	14877	6379
Ce140	4215	1180	Ce140	13227	1043	Ce140	55199	3758	Ce140	15947	7445
Pr141	5037	1465	Pr141	15533	1133	Pr141	69355	6139	Pr141	20198	10679
Nd146	754	232	Nd146	2182	165	Nd146	10640	1014	Nd146	3073	1673
Sm147	657	196	Sm147	1874	145	Sm147	9146	959	Sm147	2687	1496
Eu151	2199	698	Eu151	6515	532	Eu151	30200	3453	Eu151	9093	5562
Gd157	604	206	Gd157	1641	145	Gd157	7998	1044	Gd157	2769	2135
Tb159	3592	1039	Tb159	9148	725	Tb159	46947	5640	Tb159	19436	10251
Dy163	1084	321	Dy163	2975	237	Dy163	10557	1366	Dy163	4374	2321
Ho165	4364	1269	Ho165	11731	875	Ho165	42037	5371	Ho165	17387	9094
Er167	982	277	Er167	2627	190	Er167	9469	1285	Er167	3898	2057
Tm169	4216	1200	Tm169	11255	869	Tm169	40106	5442	Tm169	16652	8836
Yb173	720	213	Yb173	1916	142	Yb173	6689	1004	Yb173	2856	1648
Lu175	3914	1125	Lu175	10233	804	Lu175	36065	5210	Lu175	15204	8060
Hf177	690	179	Hf177	1743	145	Hf177	6298	902	Hf177	2559	1227
Ta181	3472	955	Ta181	7931	635	Ta181	46862	5581	Ta181	12421	6271
Pb208	2191	680	Pb208	6525	473	Pb208	27264	4559	Pb208	11165	7296
Th232	4566	1041	Th232	9939	615	Th232	32239	5168	Th232	12259	4502
U238	5688	1595	U238	15522	979	U238	63195	9624	U238	16130	8325

Table S1.2: Trace element compositions (ppm) of international reference material basalt BIR 1-G measurements and reproducibility calculations.

<b>N°</b>	<b>ga_BIR1</b>	<b>ga_BIR2</b>	<b>gb_BIR1</b>	<b>gb_BIR2</b>	<b>gc_BIR1</b>	<b>gc_BIR2</b>	<b>nc_BIR1</b>	<b>nc_BIR2</b>	<b>nc_BIR3</b>	<b>nc_BIR4</b>
<b>Date</b>	27/10/16	27/10/16	27/10/16	27/10/16	27/10/16	27/10/16	08/12/16	08/12/16	08/12/16	08/12/16
<b>Sc</b>	38.0	42.7	39.3	39.9	40.3	41.4	45.1	44.6	45.0	45.1
<b>Ti</b>	6969	7102	7006	7155	7503	5825	7444	7466	7589	7418
<b>V</b>	361	332	330	345	352	342	329	324	333	328
<b>Cr</b>	436	448	411	399	412	442	422	419	419	431
<b>Mn</b>	1400	1335	1354	1365	1390	1423	1430	1384	1454	1432
<b>Co</b>	57.3	53.9	54.6	55.7	55.6	57.1	52.0	51.0	51.0	52.1
<b>Ni</b>	192	172	186	210	190	174	169	162	160	166
<b>Cu</b>	106	110	121	124	122	122	117	113	111	112
<b>Zn</b>	84.2	72.2	77.3	76.5	80.3	79.4	77.0	75.4	75.6	76.1
<b>Rb</b>	0.21	0.20	0.20	0.29	0.23	0.23	0.22	0.23	0.27	0.22
<b>Sr</b>	98.3	106.1	103.2	103.0	104.8	103.6	102.8	100.7	102.9	103.6
<b>Y</b>	10.75	13.36	11.56	11.57	12.04	12.17	12.75	12.70	13.06	12.98
<b>Zr</b>	10.63	12.78	10.97	11.21	11.56	11.21	12.05	11.85	12.35	12.36
<b>Nb</b>	0.57	0.58	0.48	0.45	0.56	0.46	0.53	0.51	0.55	0.54
<b>Sb</b>	0.52	0.55	0.53	0.48	0.53	0.63	0.59	0.50	0.56	0.56
<b>Ba</b>	6.20	6.58	5.94	6.35	6.28	6.00	5.75	5.92	6.09	5.79
<b>La</b>	0.580	0.560	0.600	0.543	0.581	0.587	0.541	0.581	0.575	0.552
<b>Ce</b>	1.880	1.950	1.845	1.880	1.736	1.768	1.727	1.689	1.770	1.737
<b>Pr</b>	0.370	0.410	0.316	0.376	0.351	0.338	0.358	0.351	0.332	0.351
<b>Nd</b>	2.170	2.340	2.170	2.300	2.290	2.250	2.100	2.190	2.120	2.230
<b>Sm</b>	1.080	1.020	1.014	0.941	0.831	0.899	0.923	0.984	0.982	1.018
<b>Eu</b>	0.516	0.610	0.503	0.417	0.478	0.503	0.467	0.458	0.527	0.540
<b>Gd</b>	1.329	1.350	1.342	1.626	1.613	1.640	1.591	1.442	1.408	1.553
<b>Tb</b>	0.291	0.295	0.273	0.274	0.290	0.309	0.322	0.304	0.284	0.301
<b>Dy</b>	2.140	2.460	2.037	2.139	2.320	2.140	2.252	2.226	2.377	2.360
<b>Ho</b>	0.412	0.530	0.423	0.464	0.446	0.454	0.504	0.473	0.517	0.507
<b>Er</b>	1.290	1.530	1.276	1.303	1.338	1.318	1.515	1.371	1.473	1.481
<b>Tm</b>	0.179	0.227	0.183	0.199	0.196	0.211	0.208	0.225	0.226	0.231
<b>Yb</b>	1.350	1.820	1.406	1.361	1.541	1.453	1.612	1.563	1.551	1.634
<b>Lu</b>	0.173	0.257	0.196	0.191	0.215	0.237	0.212	0.228	0.223	0.219
<b>Hf</b>	0.345	0.500	0.447	0.477	0.442	0.399	0.445	0.432	0.453	0.446
<b>Ta</b>	0.030	0.044	0.036	0.029	0.029	0.025	0.045	0.033	0.040	0.035
<b>Pb</b>	3.960	4.250	3.990	5.000	4.000	4.620	4.770	4.460	5.300	3.990
<b>Th</b>	0.018	0.028	0.031	0.021	0.046	0.020	0.029	0.028	0.024	0.029
<b>U</b>	0.016	0.016	0.023	0.014	0.012	0.018	0.011	0.015	0.017	0.013

Table S1.2: Continued

<b>N°</b>	<b>bb_BIR1</b>	<b>bb_BIR2</b>	<b>na_BIR1</b>	<b>na_BIR2</b>	<b>nb_BIR1</b>	<b>nb_BIR2</b>	<b>nc_BIR1</b>	<b>nc_BIR2</b>	<b>ne_BIR1</b>
<b>Date</b>	16/03/17	16/03/17	29/03/17	29/03/17	29/03/17	29/03/17	29/03/17	29/03/17	29/03/17
<b>Sc</b>	46.0	46.1	40.4	39.8	42.7	43.8	43.2	44.8	44.1
<b>Ti</b>	7125	6849	7394	7250	6868	6977	6805	6789	6527
<b>V</b>	357	352	387	361	342	345	334	339	338
<b>Cr</b>	444	450	509	440	438	418	414	403	414
<b>Mn</b>	1495	1437	1500	1488	1494	1546	1435	1483	1503
<b>Co</b>	56.9	54.8	58.2	58.9	55.2	57.1	55.0	56.3	55.3
<b>Ni</b>	185	182	191	185	177	184	175	184	185
<b>Cu</b>	118	113	124	123	115	120	118	123	118
<b>Zn</b>	84.7	84.3	88.3	86.2	80.5	81.3	81.8	81.9	85.9
<b>Rb</b>	0.24	0.22	0.22	0.21	0.20	0.22	0.19	0.23	0.19
<b>Sr</b>	104.6	105.6	106.1	102.3	101.0	105.5	104.1	103.5	105.9
<b>Y</b>	13.60	13.52	11.89	11.48	12.81	13.19	12.69	13.65	13.29
<b>Zr</b>	12.54	12.49	11.58	10.62	11.67	12.20	11.79	12.46	12.59
<b>Nb</b>	0.54	0.53	0.59	0.57	0.52	0.55	0.54	0.52	0.50
<b>Sb</b>			0.60	0.62	0.59	0.56	0.58	0.60	0.60
<b>Ba</b>	6.17	6.21	6.34	6.14	6.17	5.96	5.71	6.29	6.04
<b>La</b>	0.587	0.598	0.585	0.562	0.552	0.610	0.586	0.573	0.580
<b>Ce</b>	1.860	1.860	1.955	1.796	1.784	1.795	1.772	1.838	1.865
<b>Pr</b>	0.339	0.347	0.344	0.328	0.335	0.325	0.338	0.331	0.341
<b>Nd</b>	2.220	2.220	2.114	2.059	2.075	2.171	2.208	1.921	2.191
<b>Sm</b>	1.027	1.001	1.040	0.963	0.930	0.926	1.053	1.008	0.938
<b>Eu</b>	0.484	0.506	0.485	0.477	0.481	0.473	0.492	0.473	0.560
<b>Gd</b>	1.468	1.590	1.036	1.220	1.373	1.530	1.561	1.614	1.572
<b>Tb</b>	0.295	0.313	0.281	0.267	0.290	0.318	0.316	0.330	0.309
<b>Dy</b>	2.220	2.340	2.088	2.000	2.283	2.313	2.370	2.350	2.415
<b>Ho</b>	0.485	0.508	0.437	0.444	0.490	0.506	0.490	0.518	0.524
<b>Er</b>	1.421	1.460	1.318	1.277	1.399	1.446	1.530	1.623	1.399
<b>Tm</b>	0.213	0.226	0.194	0.202	0.214	0.225	0.200	0.222	0.224
<b>Yb</b>	1.530	1.620	1.406	1.445	1.446	1.594	1.410	1.625	1.503
<b>Lu</b>	0.206	0.225	0.198	0.197	0.206	0.208	0.212	0.235	0.230
<b>Hf</b>	0.440	0.465	0.401	0.359	0.441	0.434	0.476	0.417	0.450
<b>Ta</b>	0.032	0.037	0.036	0.036	0.040	0.033	0.038	0.032	0.037
<b>Pb</b>	4.000	4.890	3.760	3.800	3.730	3.830	3.900	3.760	3.660
<b>Th</b>	0.024	0.028	0.024	0.028	0.020	0.032	0.024	0.023	0.024
<b>U</b>	0.017	0.017	0.015	0.019	0.018	0.013	0.015	0.018	0.017



Table S1.2: Continued

	Average N=19	$\sigma$	Std Dev	RSD %	Accuracy %	X	$\sigma$
<b>Sc</b>	42.7	2.5	2.1	5.0	-0.6	43.0	3.0
<b>Ti</b>	7055.9	416.6	303.9	4.3	30.7	5400.0	200.0
<b>V</b>	343.7	15.2	11.4	3.3	5.4	326.0	32.0
<b>Cr</b>	429.9	24.5	17.7	4.1	9.7	392.0	24.0
<b>Mn</b>	1439.3	58.1	47.1	3.3	-2.2	1471.8	77.5
<b>Co</b>	55.2	2.3	1.8	3.2	6.1	52.0	5.0
<b>Ni</b>	180.4	12.0	9.3	5.2	1.4	178.0	18.0
<b>Cu</b>	117.3	5.3	4.4	3.7	-1.4	119.0	12.0
<b>Zn</b>	80.5	4.4	3.6	4.5	3.2	78.0	17.0
<b>Rb</b>	0.2	0.0	0.0	7.8	12.9	0.20	0.007
<b>Sr</b>	103.5	2.0	1.5	1.5	-5.0	109.0	2.00
<b>Y</b>	12.6	0.8	0.7	5.5	-12.0	14.3	1.40
<b>Zr</b>	11.8	0.7	0.6	4.7	-15.4	14.0	1.20
<b>Nb</b>	0.5	0.0	0.0	5.5	1.7	0.52	0.040
<b>Sb</b>	0.6	0.0	0.0	6.2	0.9	0.56	0.090
<b>Ba</b>	6.1	0.2	0.2	3.0	-6.1	6.50	0.070
<b>La</b>	0.6	0.0	0.0	2.7	-5.5	0.61	0.020
<b>Ce</b>	1.8	0.1	0.1	3.4	-3.9	1.89	0.040
<b>Pr</b>	0.3	0.0	0.0	4.3	-6.4	0.37	0.020
<b>Nd</b>	2.2	0.1	0.1	3.3	-8.2	2.37	0.030
<b>Sm</b>	1.0	0.1	0.0	5.1	-10.3	1.09	0.020
<b>Eu</b>	0.5	0.0	0.0	6.1	-3.8	0.52	0.005
<b>Gd</b>	1.5	0.2	0.1	8.8	-20.7	1.85	0.020
<b>Tb</b>	0.3	0.0	0.0	4.9	-14.9	0.35	0.040
<b>Dy</b>	2.3	0.1	0.1	4.9	-11.6	2.55	0.020
<b>Ho</b>	0.5	0.0	0.0	6.4	-14.2	0.56	0.030
<b>Er</b>	1.4	0.1	0.1	6.0	-17.1	1.70	0.020
<b>Tm</b>	0.2	0.0	0.0	6.2	-12.2	0.24	0.030
<b>Yb</b>	1.5	0.1	0.1	6.2	-7.3	1.64	0.030
<b>Lu</b>	0.2	0.0	0.0	7.0	-13.7	0.25	0.009
<b>Hf</b>	0.4	0.0	0.0	6.3	-23.6	0.57	0.030
<b>Ta</b>	0.0	0.0	0.0	11.1	-2.9	0.04	0.006
<b>Pb</b>	4.2	0.5	0.4	9.9	13.3	3.70	0.300
<b>Th</b>	0.0	0.0	0.0	16.6	-12.3	0.03	0.002
<b>U</b>	0.0	0.0	0.0	14.0	-30.3	0.02	0.006

## 6. Oxygen and carbon isotopic measurements

### 6.1 Micro-bulk-rock oxygen and carbon isotopic method

“Micro-bulk-rock” oxygen and carbon isotope compositions in carbonates were measured using a Thermo-Fisher GasBench on-line preparation and introduction system coupled with a Delta V mass spectrometer at IPGP (France). From 0.5 to 0.7 mg of carbonate vein powder and 2 to 15 mg of carbonated matrix powder were put in vials. After an ultra-pure He flushing, orthophosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) was introduced in each vials. Calcite is decomposing after 4h at ambient temperature and  $\text{CO}_2$  released is measured by mass spectrometer. After a second ultra-pure He flushing to eliminate  $\text{CO}_2$  release after calcite decomposition, dolomite is decomposing after 4h at  $90^\circ\text{C}$  and  $\text{CO}_2$  released is measured by the mass spectrometer. To improve data precision and reliability, each measurement was repeated six times and samples were analyzed twice to thrice. Six internal standards of pure calcite (RII, A, M) and pure dolomite (Cri, MI, T) were used to calibrate isotopic composition. Data were corrected using standard linearity mass equation and standard real value correction. The mean accuracy of this method is 0.058‰ for  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  and 0.075‰ for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ . Micro-bulk-rock isotopic compositions are reported in Table 3 and Electronic Appendix F using conventional delta notation ( $\delta$ ) in ‰ versus SMOW for oxygen isotope and PDB for carbon isotope.

### 6.2 In situ oxygen and carbon isotopic method

In situ oxygen and carbon isotopes compositions of carbonates were analyzed using SHRIMP SI at the Australian National University (Australia). SHRIMP-SI is a secondary ion mass spectrometer with a multiple collector designed specifically for light stable isotope analysis (Ireland et al., 2008). Carbon and oxygen isotope analyses ( $\delta^{13}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) were conducted on the same or very similar spot locations on thin section pieces over two separate sessions. Measurements were conducted with a  $3.5 \text{ Cs}^+$  primary beam and a spot size of 25-30  $\mu\text{m}$ . An electron gun was used to provide a defocused electron beam to minimize charging of the insulating target surface. Helmholtz coils were used to minimize isotopic dispersion during ion transport due to stray magnetic fields. Multi-collector isotope ratio measurements were conducted using two Faraday cups on moving heads. The voltage on the low-mass Faraday is approximately 6.5-7V for the calcite reference material. Two calcite standards NBS18 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 7.10\text{‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -5.01\text{‰}$ ; Verkouteren and Klinedinst, 2004) and NBS19 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 28.65\text{‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 1.95\text{‰}$ ; Verkouteren and Klinedinst, 2004) and one dolomite standard (Hammerfall Dolomitt AS Quarry, Sørfold, Nordland, Norway;  $67^\circ 23' 29''$  North,  $15^\circ 32' 17''$  East;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 20.09\text{‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -0.25\text{‰}$ ) measured during these sessions. NBS19 and NBS18 were used as a principal reference material for oxygen measurements and carbon measurements respectively. Data were reduced using POXI-MC software (developed specifically for reduction of SHRIMP data by Peter Lanc, ANU). Reduction included background subtraction, correction for Electron-Induced Secondary Ion

Emission (EISIE; correction only relevant for oxygen isotope measurements: see Ickert et al., 2008) standardization and correction for IMF drift within the session. 8 measurements were rejected due to mixing carbonates phases and serpentine contamination.

Means of measured  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  values were 28.54‰ for principal reference material NBS19 and 7.37‰ and 12.27‰ for the secondary reference materials NBS18 and DOL respectively. Means of measured  $\delta^{13}\text{C}_{\text{pdb}}$  values were -5.07‰ for principal reference material NBS18 and 3.62‰ and -1.52‰ for the secondary reference materials NBS19 and DOL respectively. NBS19 exhibited a repeatability of  $\pm 0.087\%$  (2 standard error, 2SE) and  $\pm 0.90\%$  (2 standard deviation, 2SD) for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  and  $\pm 0.56\%$  (2SE) and  $\pm 0.61\%$  (2SD) for  $\delta^{13}\text{C}_{\text{pdb}}$ . NBS18 exhibited a repeatability of  $\pm 0.088\%$  (2SE) and  $\pm 0.92\%$  (2SD) for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  and  $\pm 0.45\%$  (2SE) and  $\pm 1.79\%$  (2SD) for  $\delta^{13}\text{C}_{\text{pdb}}$ .

The measured  $\delta^{18}\text{O}$  of the dolomite reference material (Hammerfall dolomite) exhibited a mean of measured  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  values 12.27‰ and a measured bias of +7.8 ‰ (difference between measured and reference value of 20.09‰  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ), slightly higher than the matrix bias calibration of C. Kooyman (of +6 ‰ relative to calcite, following the equation:  $-0.283\% \cdot \text{wt.}\% \text{ MgO} + 0.2485\%$ ). Matrix effect correction for  $\delta^{18}\text{O}$  between calcite and dolomite was applied using Kooyman's correction (a matrix bias relative to calcite of:  $-0.283\% \cdot \text{wt.}\% \text{ MgO} + 0.2485\%$ ; personal communication from I. Williams). This calcite-dolomite bias represents a correction between +0.3 to -5.6‰ (Table E). It is similar to bias for SIMS instrumental mass fractionation ( $-0.26\%/\text{wt}\% \text{ MgO}$ ; Rollion-Bard and Marin-Carbonne, 2011). Measured and corrected in-situ isotopic compositions are reported in Table E and Electronic Appendix G.

Annexe D: Table A Localisation et description des échantillons

Sample	Site	UTM		lat	long	Rock type	Sample Type	Drill orientation		Alteration	Carbonate abundance	Carbonates veins		
		N	E					$\alpha$	Direction			Type 1	Type 2	Type 3
15OS21	A	2542314	663331	22°58'51.96"N	58°35'36.20"E	Harzburgite	Core	83.5°	N13	highly	medium	Y	Y	Y
15OS24	A	2542316	663321	22°58'52.03"N	58°35'35.88"E	Harzburgite	Core	/	/	highly	highly	Y	N	Y
15OS25	A	2542315	663319	22°58'52.00"N	58°35'35.81"E	Harzburgite	Core	88°	/	highly	highly	Y	N	Y
15OS26	A	2542315	663319	22°58'52.00"N	58°35'35.81"E	Harzburgite	Core	87°	N174	highly	medium	Y	N	Y
15OS43	B	2542018	663389	22°58'42.31"N	58°35'38.15"E	Harzburgite	Core	71°	N230	highly	highly	Y	Y	N
15OS44	B	2542018	663389	22°58'42.31"N	58°35'38.15"E	Harzburgite	Core	71°	N242	highly	medium	Y	Y	N
15OS46	B	2542022	663389	22°58'42.42"N	58°35'38.15"E	Harzburgite	Core	71,5°	N31	highly	highly	Y	Y	Y
15OS47	B	2542022	663389	22°58'42.42"N	58°35'38.15"E	Harzburgite	Core	81°	N286	highly	highly	Y	Y	Y
15OS48	B	2542022	663389	22°58'42.42"N	58°35'38.15"E	Harzburgite	Core	76,5°	N315	highly	highly	Y	Y	Y
15OS51	B	2542025	663396	22°58'42.53"N	58°35'38.40"E	Harzburgite	Core	65°	N296	highly	highly	Y	Y	Y
15OS55	B	2542003	663387	22°58'41.88"N	58°35'38.11"E	Harzburgite	Core	74°	N281	highly	medium	Y	Y	N
17OJ01	A	2542276	663371	22° 58' 50.7"N	58° 35' 37.3"E	Harzburgite	Core	88°	N88	fresh	no	N	N	N
17OJ06	A	2542204	663322	22° 58' 51.8"N	58° 35' 35.8"E	Harzburgite	Core	89.5°	N114	highly	medium	Y	N	Y
17OJ11	B	2541981	663400	22° 58' 41.7"N	58° 35' 38"E	Harzburgite	Core	86°	N48	fresh	no	N	N	N

Annexe D: Table B Compositions in-situ des éléments majeurs (wt%) des carbonates dans les harzburgites de Wadi Dima

Sample Name	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44	15OS46	15OS46	15OS46	15OS46	15OS46	15OS46	15OS21
Carbonate Type	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1
Microtexture	Core	Core	Core	Core	Core	Core	Core	Core	Core	Core	Core	Core	Core	Core	Core	Core	Veinlet
SiO2	0.06	0.06	0.03	0.80	0.61	0.03	0.24	0.03	0.11	0.13	0.08	0.10	0.06	0.09	0.04	0.28	0.06
FeO	0.06	0.33	0.31	0.79	0.47	0.39	0.61	0.25	0.44	0.41	0.22	0.11	0.20	0.25	0.08	4.08	0.06
MnO	0.05	0.06	0.09	0.07	0.02	0.00	0.31	0.00	0.11	0.02	0.13	0.05	0.37	0.04	0.11	0.02	0.10
MgO	0.04	0.48	0.38	1.04	2.53	11.99	1.51	6.61	0.81	17.90	0.24	0.35	0.86	0.01	0.16	1.14	0.85
CaO	60.14	57.45	52.08	56.37	58.14	35.27	55.82	30.86	52.42	35.87	57.74	57.52	56.75	57.71	57.02	53.52	56.38
Total	60.35	58.37	52.90	59.07	61.77	47.68	58.48	37.75	53.89	54.33	58.42	58.12	58.24	58.10	57.41	59.05	57.45
<b>Recalculated numbers of ions on the basis of 6Ox</b>																	
Fe	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.11	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.02	0.02	0.05	0.11	0.64	0.07	0.46	0.04	0.82	0.01	0.02	0.04	0.00	0.01	0.05	0.04
Ca	2.00	1.97	1.97	1.93	1.87	1.35	1.90	1.53	1.94	1.17	1.98	1.98	1.94	1.99	1.99	1.84	1.95
Total	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Mg/Ca	0.00	0.01	0.01	0.03	0.06	0.47	0.04	0.30	0.02	0.69	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.03	0.02

Annexe D: Table B Suite

Sample Name	15OS21	15OS21	15OS21	15OS25	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44	15OS46	15OS46	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS44	15OS44	15OS44
Carbonate Type	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2
Microtexture	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Large crystal
SiO2	0.08	0.14	0.06	0.03	0.08	0.04	0.16	0.11	0.13	0.93	0.20	0.02	0.11	0.33	0.06	0.00	0.06
FeO	0.16	0.05	0.17	0.19	0.20	0.15	0.09	0.18	0.05	0.72	0.05	0.03	0.04	0.06	0.05	0.00	0.06
MnO	0.02	0.03	0.08	0.16	0.05	0.29	0.59	0.02	0.07	0.14	0.02	0.07	0.03	0.03	0.01	0.01	0.00
MgO	0.02	0.92	0.01	11.30	0.63	0.41	1.27	0.00	0.45	1.11	0.21	0.30	0.12	0.50	2.41	3.36	0.76
CaO	58.54	55.67	48.13	37.18	56.77	52.53	56.20	58.45	57.86	56.38	58.83	58.30	60.09	57.70	41.56	46.72	57.74
Total	58.82	56.81	48.44	48.86	57.73	53.41	58.31	58.76	58.55	59.27	59.31	58.72	60.38	58.62	44.09	50.08	58.62
<b>Recalculated numbers of ions on the basis of 6Ox</b>																	
Fe	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.04	0.00	0.59	0.03	0.02	0.06	0.00	0.02	0.05	0.01	0.01	0.01	0.02	0.15	0.18	0.04
Ca	1.99	1.95	1.99	1.40	1.96	1.97	1.92	1.99	1.98	1.92	1.99	1.98	1.99	1.97	1.85	1.82	1.96
Total	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Mg/Ca	0.00	0.02	0.00	0.42	0.02	0.01	0.03	0.00	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.08	0.10	0.02



Annexe D: Table B Suite

Sample Name	15OS44	15OS44	15OS44	15OS21	15OS21	15OS21	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44
Carbonate Type	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2
Microtexture	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals
SiO <sub>2</sub>	0.26	0.06	0.00	0.04	0.03	0.18	0.03	0.04	0.00	0.04	0.04	0.05	0.11	0.02	0.11	0.02	0.00
FeO	0.04	0.02	0.02	0.01	0.00	0.10	0.02	0.03	0.01	0.03	0.00	0.01	0.04	0.00	0.01	0.02	0.01
MnO	0.00	0.03	0.05	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.04	0.03	0.01	0.01
MgO	2.71	0.46	0.08	19.12	20.28	0.69	1.22	1.00	1.02	0.90	2.92	3.92	2.82	1.05	7.53	0.72	0.18
CaO	54.47	57.65	35.51	36.40	38.16	56.87	45.85	54.11	41.39	49.73	46.22	46.71	50.39	38.33	35.53	37.24	35.29
Total	57.48	58.22	35.66	55.58	58.48	57.84	47.13	55.20	42.43	50.69	49.19	50.69	53.37	39.44	43.21	38.00	35.49
Recalculated numbers of ions on the basis of 6Ox																	
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.13	0.02	0.01	0.84	0.85	0.03	0.07	0.05	0.07	0.05	0.16	0.21	0.14	0.07	0.45	0.05	0.01
Ca	1.87	1.98	1.99	1.16	1.15	1.96	1.93	1.95	1.93	1.95	1.84	1.79	1.85	1.93	1.54	1.95	1.99
Total	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Mg/Ca	0.07	0.01	0.00	0.73	0.74	0.02	0.04	0.03	0.03	0.03	0.09	0.12	0.08	0.04	0.29	0.03	0.01

Annexe D: Table B Suite

Sample Name	15OS46	15OS46	15OS46	15OS46	15OS51	15OS51	15OS51	15OS51	15OS26	15OS26	15OS26	15OS26	15OS47	15OS25	15OS26	15OS26	15OS26
Carbonate Type	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3
Microtexture	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals
SiO <sub>2</sub>	0.06	0.07	0.01	0.00	0.46	0.53	0.03	0.02	0.18	0.10	0.05	0.05	0.01	0.15	0.09	0.38	0.65
FeO	0.09	0.02	0.11	0.04	0.08	0.09	0.01	0.05	0.01	0.01	0.02	0.03	0.00	0.03	0.02	0.05	0.03
MnO	0.00	0.03	0.09	0.03	0.02	0.13	0.02	0.00	0.31	0.37	0.02	0.00	0.02	0.01	0.05	0.02	0.06
MgO	17.53	20.06	15.42	18.10	4.00	17.42	19.93	16.47	0.07	0.49	0.72	0.41	1.19	20.52	1.21	20.50	11.22
CaO	38.44	35.42	35.72	36.18	54.53	39.10	37.15	37.60	43.88	56.01	57.35	56.94	55.60	33.26	58.19	35.37	32.42
Total	56.12	55.60	51.35	54.34	59.09	57.27	57.15	54.14	44.45	56.99	58.15	57.43	56.82	53.98	59.56	56.33	44.39
Recalculated numbers of ions on the basis of 6Ox																	
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.78	0.88	0.75	0.82	0.18	0.76	0.85	0.76	0.00	0.02	0.03	0.02	0.06	0.92	0.06	0.89	0.65
Ca	1.22	1.12	1.25	1.18	1.81	1.23	1.14	1.24	1.98	1.97	1.96	1.98	1.94	1.08	1.94	1.11	1.35
Total	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Mg/Ca	0.63	0.79	0.60	0.70	0.10	0.62	0.75	0.61	0.00	0.01	0.02	0.01	0.03	0.86	0.03	0.81	0.48

Annexe D: Table B Suite

Sample Name	15OS26	15OS26	15OS26	15OS26	15OS26	15OS26	15OS26	15OS26	15OS26	15OS47	15OS47	17OJ06	17OJ06	17OJ06	17OJ06	17OJ06
Carbonate Type	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3
Microtexture	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals
SiO <sub>2</sub>	0.02	0.15	0.82	0.18	0.47	0.11	0.06	0.35	0.04	0.00	0.10	0.06	0.50	0.60	0.04	0.03
FeO	0.03	0.04	0.05	0.00	0.09	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.09	0.01	0.01
MnO	0.05	0.03	0.04	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
MgO	7.73	7.13	13.09	1.15	0.67	14.02	18.72	2.60	17.93	0.39	11.26	14.95	15.97	17.82	9.75	9.72
CaO	31.98	33.01	34.88	56.24	32.03	37.20	36.54	52.64	34.51	55.61	33.86	35.34	35.17	32.30	35.57	34.14
Total	39.81	40.35	48.88	57.59	33.28	51.37	55.35	55.60	52.47	56.02	45.25	50.36	51.64	50.82	45.36	43.89
<b>Recalculated numbers of ions on the basis of 6Ox</b>																
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.50	0.46	0.69	0.06	0.06	0.69	0.83	0.13	0.84	0.02	0.63	0.74	0.77	0.87	0.55	0.57
Ca	1.49	1.54	1.31	1.94	1.94	1.31	1.17	1.87	1.16	1.98	1.37	1.26	1.23	1.13	1.45	1.43
Total	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Mg/Ca	0.34	0.30	0.52	0.03	0.03	0.52	0.71	0.07	0.72	0.01	0.46	0.59	0.63	0.77	0.38	0.40

Annexe D: Table C Compositions in-situ en éléments en trace (ppm) et erreur à 1 sigma des analyses des carbonates des harzburgites de Wadi Dima.

Sample Name	150S21	150S21	150S21	150S21	150S25	150S25	150S25	150S44	150S44	150S46	150S21	150S21	150S21	150S44	150S44
Carbonate Type	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2
Microtexture	Core	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Large	Large	Large	Large	Large
N° analyze	gb_10	gb_4	na_1	na_10	nc_7	nc_8	nc_10	gc_8	ne_4	nb_4	ga_1	ga_5	na_3	gc_21	nc_1
SiO2 (wt%)	6.1	3.3	2.0	3.4	2.0	3.3	1.4	0.5	0.3	1.2	0.02	0.04	0.1	0.1	0.1
Sc	1.53	0.83	0.70	1.49	0.90	1.35	1.07	b.d.	0.05	0.40	b.d.	b.d.	0.08	b.d.	b.d.
Ti	29.92	12.59	3.13	4.34	1.64	2.53	7.57	17.78	11.69	18.84	3.43	7.83	0.29	7.65	0.90
V	20.66	7.37	2.48	3.46	2.54	4.08	0.83	0.34	0.53	1.75	b.d.	b.d.	0.02	0.12	0.15
Cr	90.6	11.2	6.7	10.4	9.3	19.0	9.7	6.5	6.4	10.2	3.1	8.0	8.3	5.8	4.7
Mn	487	363	359	423	64	122	258	803	2273	255	158	136	30	48	327
Co	17.94	41.86	11.75	44.43	5.69	6.50	3.85	4.65	1.40	13.23	0.98	4.39	1.46	1.58	0.37
Ni	623.8	162.4	105.7	242.1	143.3	193.6	79.5	41.7	12.3	59.9	b.d.	b.d.	3.8	2.6	1.3
Cu	13.96	4.62	1.69	2.05	2.55	2.39	2.00	0.60	0.93	1.40	b.d.	0.13	0.44	0.54	0.25
Zn	17.81	2.66	2.14	6.10	6.48	5.77	4.83	1.09	0.94	2.16	0.18	1.18	1.47	0.83	0.15
Rb	b.d.	0.149	0.035	0.086	0.080	0.144	0.075	b.d.	0.084	0.226	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Sr	310	1023	681	766	243	320	380	930	307	1941	50	1238	1213	505	504
Y	0.032	0.149	0.122	0.173	0.252	0.210	0.196	0.479	0.538	0.471	0.041	0.187	0.136	0.108	0.049
Zr	0.012	0.458	0.038	0.136	0.003	0.027	0.483	0.781	0.270	0.383	b.d.	b.d.	0.022	0.255	0.017
Nb	0.002	0.003	0.002	0.005	b.d.	0.001	0.017	0.005	0.032	0.025	b.d.	0.005	0.004	b.d.	b.d.
Sb	0.295	b.d.	b.d.	0.006	0.011	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.008	b.d.	0.003	b.d.	b.d.
Ba	10.08	12.81	12.77	7.77	18.72	12.72	10.37	25.47	10.86	32.37	0.65	26.88	19.48	36.02	13.71
La	0.041	0.149	0.107	0.111	0.080	0.049	0.088	0.242	0.113	0.329	0.049	0.255	0.148	0.014	0.017
Ce	0.022	0.115	0.072	0.282	0.030	0.038	0.113	0.277	0.235	0.556	0.024	0.057	0.030	0.026	0.024
Pr	b.d.	0.021	0.022	0.021	0.014	0.012	0.017	0.058	0.028	0.074	0.006	0.043	0.026	0.005	0.002
Nd	0.016	0.099	0.087	0.122	0.067	0.063	0.044	0.224	0.132	0.259	0.012	0.167	0.101	0.027	0.011
Sm	b.d.	b.d.	0.011	0.017	0.010	b.d.	b.d.	0.039	0.017	0.055	b.d.	b.d.	0.019	b.d.	b.d.
Eu	b.d.	b.d.	0.003	0.004	0.001	0.004	0.002	0.014	0.003	0.007	b.d.	b.d.	0.005	b.d.	b.d.
Gd	0.022	0.011	0.018	0.019	0.016	b.d.	b.d.	0.076	0.042	0.052	b.d.	0.057	0.022	b.d.	0.018
Tb	b.d.	0.002	0.003	0.004	0.002	0.003	0.003	0.012	0.007	0.009	b.d.	b.d.	0.003	b.d.	b.d.
Dy	b.d.	0.016	0.015	0.025	0.032	0.021	0.026	0.068	0.052	0.040	b.d.	0.032	0.022	0.018	0.004
Ho	b.d.	0.003	0.003	0.003	0.007	0.005	0.004	0.008	0.013	0.010	b.d.	0.004	0.003	0.003	0.001
Er	b.d.	0.009	0.010	0.013	0.015	0.026	0.017	0.044	0.034	0.033	b.d.	0.010	0.008	0.007	0.003
Tm	b.d.	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.002	0.003	0.006	0.004	b.d.	b.d.	0.001	b.d.	b.d.
Yb	b.d.	0.010	0.010	0.010	0.016	0.030	0.020	b.d.	0.037	0.032	b.d.	b.d.	0.009	b.d.	b.d.
Lu	0.004	b.d.	0.002	0.001	0.003	0.004	0.004	0.004	0.006	0.006	b.d.	b.d.	0.001	0.002	b.d.
Hf	b.d.	0.006	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.009	b.d.	0.011	0.013	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ta	b.d.	b.d.	b.d.	0.001	b.d.	b.d.	0.011	b.d.	0.002	0.003	b.d.	b.d.	0.001	b.d.	b.d.
Pb	5.150	0.075	0.019	0.066	0.081	0.073	0.066	0.053	0.039	0.320	b.d.	0.016	0.021	0.052	0.028
Th	0.006	0.024	0.005	0.030	0.013	0.007	0.030	0.010	0.032	0.031	b.d.	b.d.	0.002	b.d.	0.001
U	0.058	0.023	0.018	0.025	0.018	0.022	0.014	0.020	0.034	0.032	b.d.	b.d.	0.000	0.006	0.002

Annexe D: Table C Suite- 1 $\sigma$  error

Sample Name	150S21	150S21	150S21	150S21	150S25	150S25	150S25	150S44	150S44	150S46	150S21	150S21	150S21	150S44	150S44
Carbonate Type	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2
Microtexture	Core	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Large	Large	Large	Large	Large
N° analyze	gb 10	gb 4	na 1	na 10	nc 7	nc 8	nc 10	gc 8	ne 4	nb 4	ga 1	ga 5	na 3	gc 21	nc 1
Sc	0.089	0.052	0.028	0.079	0.034	0.05	0.04	0.021	0.009	0.018	0.057	0.025	0.006	0.021	0.007
Ti	3.76	2.11	0.15	0.24	0.36	0.44	0.57	3.98	0.53	0.85	1.26	2.3	0.1	2.51	0.22
V	2.08	0.52	0.092	0.15	0.1	0.16	0.037	0.023	0.02	0.063	0.005	0.008	0.002	0.012	0.007
Cr	4.22	0.47	0.24	0.42	0.67	1.41	0.79	0.39	0.27	0.38	0.21	0.52	0.3	0.48	0.46
Mn	16.67	12.03	12.95	19.16	2.1	4.03	8.58	30.62	74.47	8.79	8.9	8.96	1.11	2.21	12.66
Co	0.84	1.61	0.39	1.68	0.19	0.22	0.13	0.21	0.049	0.42	0.059	0.3	0.05	0.1	0.016
Ni	44.37	8.14	4.5	15.43	5.73	7.88	3.42	3.51	0.53	2.45	0.74	0.96	0.19	0.97	0.21
Cu	0.49	0.17	0.063	0.1	0.1	0.1	0.088	0.049	0.04	0.054	0.027	0.041	0.018	0.045	0.014
Zn	1.28	0.19	0.085	0.28	0.3	0.27	0.24	0.14	0.049	0.14	0.065	0.19	0.06	0.12	0.016
Rb	0.014	0.014	0.002	0.004	0.005	0.008	0.005	0.008	0.005	0.01	0.008	0.009	0.001	0.007	0.002
Sr	10.05	32.17	23.01	31.11	10.06	13.54	16.9	41.76	10.5	62.36	2.11	57.92	41.55	30.51	17.37
Y	0.007	0.01	0.005	0.007	0.011	0.01	0.01	0.024	0.019	0.018	0.008	0.036	0.006	0.009	0.003
Zr	0.004	0.024	0.003	0.007	0.001	0.004	0.023	0.04	0.012	0.018	0.001	0.001	0.002	0.018	0.004
Nb	0.001	0.001	0	0.001	<0.00	0	0.002	0.002	0.003	0.002	0	0.002	0.001	0.001	0
Sb	0.027	0.003	0.001	0.002	0.003	0.001	0.002	0.007	0.001	0.002	0.003	0.003	0.001	0.004	0.001
Ba	0.46	0.49	0.49	0.42	0.6	0.42	0.35	0.9	0.36	1.03	0.052	1.88	0.77	1.38	0.45
La	0.005	0.009	0.005	0.005	0.005	0.004	0.006	0.014	0.006	0.013	0.009	0.053	0.006	0.002	0.002
Ce	0.003	0.008	0.003	0.012	0.003	0.003	0.007	0.015	0.01	0.021	0.003	0.008	0.002	0.003	0.002
Pr	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.005	0.002	0.004	0.001	0.009	0.001	0.001	0.001
Nd	0.006	0.013	0.006	0.009	0.008	0.009	0.007	0.026	0.011	0.017	0.004	0.035	0.006	0.008	0.004
Sm	<0.00	<0.00	0.002	0.003	0.003	<0.00	0.002	0.01	0.004	0.008	<0.00	0.005	0.003	<0.00	0.002
Eu	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.001	0.001	0	0.001	0.001	0.001	0.001
Gd	0.01	0.005	0.003	0.004	0.005	0.004	<0.00	0.016	0.007	0.009	0.004	0.012	0.003	0.009	0.005
Tb	0.001	0.001	0	0	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0	0.001	0	0.001	0.001
Dy	<0.00	0.004	0.002	0.003	0.004	0.004	0.004	0.01	0.005	0.005	0	0.009	0.002	0.005	0.002
Ho	0.001	0.001	0	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	<0.00	0.002	0	0.001	0
Er	<0.00	0.003	0.002	0.002	0.003	0.004	0.004	0.008	0.004	0.004	0.001	0.004	0.001	0.003	0.001
Tm	0.001	0	0	0	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	<0.00	0.001	0	0.001	0
Yb	0.004	0.004	0.002	0.002	0.004	0.006	0.005	0.003	0.005	0.005	<0.00	0.003	0.002	0.003	0.002
Lu	0.001	0.001	0	0	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0	0.001	0
Hf	0.003	0.003	<0.00	0.001	<0.00	<0.00	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.001	<0.00	0.003	0.001
Ta	0.001	0.001	0	0	0	0	0.002	0.001	0.001	0.001	0	0	0	0.001	0.001
Pb	0.17	0.008	0.001	0.006	0.006	0.006	0.005	0.007	0.003	0.014	0.004	0.007	0.002	0.006	0.003
Th	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.003	<0.00	<0.00	0	0	0
U	0.004	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	<0.00	<0.00	0	0.001	0

## Annexe D: Table C Suite - Compositions

Sample Name	150S44	150S44	150S44	150S44	150S44	150S44	150S44	150S46	150S46	150S25	150S25	150S26	150S26	150S26	150S26
Carbonate Type	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3
Microtexture	Large	Large	Large	Micro-	Micro-	Micro-	Micro-	Micro-	Micro-	Large	Large	Micro-	Micro-	Micro-	Micro-
N° analyze	nc_3	ne_6	ne_8	gc_2	gc_5	nc_4	ne_7	nb_1	nb_2	nc_1	nc_3	bb_1	bb_5	bb_7	bb_10
SiO2 (wt%)	0.0	0.1	0.1	0.4	0.5	0.4	0.4	0.9	1.1	0.9	1.9	1.2	1.5	0.7	2.0
Sc	0.02	b.d.	b.d.	0.14	0.10	0.22	0.11	0.24	0.70	0.58	1.11	0.03	0.09	0.28	0.29
Ti	1.39	13.73	1.65	43.85	10.00	30.04	13.49	9.26	54.32	3.01	10.26	4.64	1.07	3.27	11.45
V	0.18	0.15	0.09	0.79	0.30	0.85	0.48	0.89	2.53	0.54	3.11	1.12	1.11	0.91	1.43
Cr	5.8	10.2	7.1	18.0	8.8	15.6	11.3	8.6	18.7	12.3	19.5	7.0	6.2	6.6	10.1
Mn	232	18	113	331	84	72	36	261	535	68	383	997	1228	95	262
Co	0.19	0.59	0.35	3.72	1.90	1.32	1.48	11.32	7.01	1.47	7.56	3.78	1.87	2.95	2.32
Ni	0.5	2.6	b.d.	17.5	15.3	10.1	9.7	69.9	48.1	54.2	116.7	82.3	102.7	49.1	110.4
Cu	0.14	1.22	0.48	2.27	1.47	1.44	3.14	1.71	2.98	2.00	2.83	0.85	1.11	1.14	1.77
Zn	0.14	0.48	0.16	2.68	1.67	1.25	0.93	3.72	5.02	11.92	9.29	1.09	1.22	1.63	4.00
Rb	0.012	0.076	b.d.	0.300	0.071	0.376	0.233	0.100	1.065	0.040	0.091	0.114	0.127	0.057	0.195
Sr	456	507	618	1351	656	575	654	1770	1541	1340	785	431	416	200	401
Y	0.445	0.434	0.516	2.840	1.103	0.995	2.007	0.711	0.928	1.160	0.660	0.071	0.081	0.080	0.241
Zr	0.017	0.109	b.d.	0.669	0.716	0.914	0.260	0.161	1.509	0.071	0.177	0.025	0.015	0.144	0.148
Nb	0.001	0.045	b.d.	0.084	0.018	0.079	0.030	0.016	0.152	b.d.	0.012	0.014	0.002	0.004	0.018
Sb	b.d.	0.013	b.d.	0.019	b.d.	0.009	0.022	b.d.	0.010	b.d.	0.008	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ba	17.53	39.29	30.43	59.59	53.60	39.17	42.25	45.66	57.57	22.13	17.96	12.42	10.62	3.00	15.19
La	0.040	0.050	0.042	0.460	0.331	0.355	0.134	0.539	0.776	1.038	0.705	0.088	0.088	0.134	0.278
Ce	0.065	0.099	0.051	0.822	0.594	0.662	0.395	0.927	1.310	0.623	0.631	0.240	0.269	0.222	0.373
Pr	0.013	0.008	0.009	0.129	0.073	0.088	0.040	0.124	0.160	0.225	0.156	0.018	0.019	0.028	0.062
Nd	0.080	0.028	0.058	0.610	0.378	0.381	0.185	0.477	0.645	0.951	0.637	0.075	0.078	0.122	0.246
Sm	0.022	b.d.	0.009	0.161	0.099	0.092	0.058	0.098	0.158	0.194	0.085	0.013	0.017	0.021	0.041
Eu	0.007	0.001	b.d.	0.031	0.042	0.024	0.014	0.017	0.036	0.048	0.038	0.003	0.004	0.005	0.008
Gd	0.060	0.012	0.017	0.233	0.137	0.159	0.074	0.114	0.156	0.258	0.115	0.014	0.015	0.022	0.037
Tb	0.006	0.003	0.003	0.040	0.018	0.017	0.016	0.015	0.024	0.027	0.015	0.002	0.002	0.003	0.005
Dy	0.045	0.013	0.049	0.284	0.153	0.132	0.139	0.100	0.162	0.208	0.096	0.011	0.011	0.014	0.033
Ho	0.008	0.006	0.009	0.064	0.028	0.027	0.036	0.019	0.033	0.041	0.022	0.002	0.003	0.003	0.007
Er	0.030	0.022	0.036	0.213	0.086	0.075	0.126	0.057	0.069	0.091	0.073	0.006	0.005	0.007	0.021
Tm	0.005	0.004	0.003	0.033	0.010	0.008	0.021	0.007	0.011	0.015	0.009	0.000	0.001	0.001	0.003
Yb	0.029	0.019	0.023	0.135	0.059	0.061	0.106	0.062	0.084	0.076	0.045	0.005	0.004	0.007	0.017
Lu	0.004	0.002	0.003	0.031	0.008	0.012	0.017	0.009	0.015	0.013	0.010	0.001	0.001	0.001	0.004
Hf	b.d.	b.d.	b.d.	0.025	0.025	0.026	b.d.	b.d.	0.047	b.d.	0.004	b.d.	b.d.	0.004	b.d.
Ta	b.d.	0.003	b.d.	0.003	0.002	0.006	0.002	0.001	0.011	b.d.	b.d.	0.000	b.d.	0.001	0.002
Pb	0.022	0.120	0.027	0.631	0.220	0.122	0.222	0.555	0.580	0.595	0.331	0.075	0.011	0.027	0.164
Th	0.004	0.010	0.001	0.095	0.074	0.103	0.040	0.027	0.171	0.005	0.080	b.d.	b.d.	0.039	0.028
U	0.030	0.005	0.006	0.030	0.014	0.035	0.010	0.017	0.056	0.011	0.020	0.011	0.011	0.011	0.014



Annexe D: Table C Suite - 1 $\sigma$  error

Sample Name	150S44	150S44	150S44	150S44	150S44	150S44	150S44	150S46	150S46	150S25	150S25	150S26	150S26	150S26	150S26
Carbonate Type	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3
Microtexture	Large	Large	Large	Micro-	Micro-	Micro-	Micro-	Micro-	Micro-	Large	Large	Micro-	Micro-	Micro-	Micro-
N° analyze	nc 3	ne 6	ne 8	gc 2	gc 5	nc 4	ne 7	nb 1	nb 2	nc 1	nc 3	bb 1	bb 5	bb 7	bb 10
Sc	0.006	0.01	0.007	0.025	0.018	0.012	0.009	0.013	0.026	0.027	0.042	0.004	0.005	0.014	0.016
Ti	0.21	0.65	0.35	8.23	2.52	1.51	0.6	0.47	2.19	0.46	0.63	0.22	0.076	0.18	0.67
V	0.008	0.009	0.006	0.04	0.019	0.031	0.019	0.032	0.089	0.023	0.12	0.044	0.045	0.041	0.069
Cr	0.57	0.45	0.33	0.9	0.47	1.54	0.5	0.32	0.67	0.7	1.12	0.32	0.3	0.38	0.63
Mn	9.06	0.58	3.76	12.17	3.12	2.82	1.2	8.89	18.27	2.23	12.48	46.64	61.49	5.59	17.31
Co	0.011	0.026	0.021	0.16	0.093	0.049	0.052	0.36	0.22	0.053	0.25	0.15	0.078	0.14	0.12
Ni	0.16	0.35	0.26	1.75	1.5	0.61	0.45	2.75	1.92	2.04	4.3	4.13	5.56	3.19	8.12
Cu	0.01	0.057	0.028	0.1	0.071	0.052	0.14	0.062	0.11	0.077	0.11	0.033	0.045	0.05	0.084
Zn	0.015	0.037	0.025	0.21	0.15	0.064	0.047	0.23	0.3	0.49	0.39	0.048	0.056	0.081	0.22
Rb	0.002	0.006	0.002	0.017	0.008	0.014	0.011	0.005	0.036	0.004	0.006	0.005	0.006	0.003	0.01
Sr	15.76	18.58	23.57	56.7	28.08	19.93	24.45	56.56	49.29	48.85	28.94	17.46	17.75	9.74	21.58
Y	0.018	0.016	0.019	0.11	0.046	0.037	0.066	0.025	0.032	0.042	0.026	0.003	0.004	0.004	0.013
Zr	0.004	0.007	0.001	0.034	0.035	0.037	0.012	0.009	0.059	0.006	0.011	0.002	0.001	0.007	0.008
Nb	0.001	0.003	<0.00	0.007	0.003	0.004	0.002	0.002	0.007	0	0.002	0.001	0	0	0.001
Sb	0.001	0.003	0.001	0.007	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.001	0.003	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ba	0.58	1.27	0.99	1.99	1.8	1.27	1.36	1.44	1.81	0.71	0.59	0.49	0.44	0.14	0.78
La	0.003	0.004	0.003	0.021	0.016	0.015	0.007	0.019	0.027	0.04	0.028	0.004	0.004	0.006	0.014
Ce	0.004	0.005	0.003	0.034	0.026	0.025	0.015	0.032	0.045	0.026	0.027	0.01	0.012	0.011	0.021
Pr	0.001	0.001	0.001	0.009	0.006	0.004	0.003	0.005	0.007	0.01	0.008	0.001	0.001	0.002	0.004
Nd	0.008	0.005	0.007	0.047	0.032	0.021	0.013	0.024	0.03	0.047	0.036	0.004	0.005	0.008	0.017
Sm	0.005	<0.00	0.003	0.019	0.014	0.009	0.007	0.01	0.013	0.018	0.012	0.001	0.002	0.002	0.004
Eu	0.001	0.001	0	0.005	0.005	0.002	0.002	0.002	0.003	0.005	0.004	0	0	0.001	0.001
Gd	0.008	0.004	0.005	0.023	0.017	0.012	0.009	0.011	0.014	0.022	0.015	0.002	0.002	0.002	0.004
Tb	0.001	0.001	0.001	0.004	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0	0	0	0.001
Dy	0.005	0.003	0.005	0.022	0.014	0.008	0.008	0.007	0.009	0.014	0.009	0.001	0.001	0.002	0.004
Ho	0.001	0.001	0.001	0.005	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0	0	0	0.001
Er	0.004	0.004	0.004	0.017	0.009	0.006	0.008	0.006	0.006	0.009	0.008	0.001	0.001	0.001	0.003
Tm	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0	0	0	0
Yb	0.005	0.004	0.004	0.015	0.009	0.006	0.009	0.007	0.008	0.009	0.007	0.001	0.001	0.001	0.003
Lu	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0	0	0	0.001
Hf	0.001	<0.00	<0.00	0.006	0.006	0.004	0.001	<0.00	0.006	<0.00	0.002	0	0	0.001	0
Ta	0	0.001	<0.00	0.001	0.001	0.001	0.001	0	0.001	0	0	0	0	0	0
Pb	0.002	0.007	0.003	0.029	0.013	0.007	0.01	0.021	0.022	0.025	0.016	0.005	0.001	0.003	0.02
Th	0.001	0.001	0	0.006	0.005	0.006	0.003	0.002	0.008	0.001	0.005	<0.00	0	0.004	0.004
U	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001	0.003	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002

Annexe D: Table D Compositions isotopiques micro-bulk-rock en oxygène et en carbone (V-PDB and SMOW) et températures calculées T<sub>Ca</sub> and T<sub>dol</sub> (à l'aide des équations de Friedman and O'Neil, 1977 et Matthews and Katz, 1976) des carbonates dans les harzburgites de Wadi Dima.

Sample Name	15OS21-S2	15OS21-S2	15OS21-S3	15OS21-S3	15OS24-S	15OS24-S	15OS43-S1	15OS43-S1	15OS43-S1	15OS43-S2	15OS43-S2	15OS43-S2	15OS48-S1	15OS48-S1	
Carbonate Type	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	
Masse (mg)	3.65	3.35	2.71	3.10	1.03	1.11	10.69	10.85	9.89	10.82	11.12	10.42	11.22	10.78	
$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
<b>CALCITE</b>	Ampl 44	13768	13555	11679	13371	4300	5214	10804	10438	8845	9836	8851	8057	5485	5101
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{v-pdb}}$	-7.08	-7.23	-7.23	-7.15	-7.27	-7.42	-6.89	-6.98	-6.67	-5.83	-5.82	-5.71	-7.21	-7.09
	std. dev.	0.118	0.081	0.042	0.079	0.033	0.019	0.029	0.038	0.038	0.037	0.052	0.021	0.033	0.014
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{v-pdb}}$	-1.23	-1.16	-2.49	-2.56	-2.27	-2.17	-4.24	-3.26	-3.35	-4.18	-3.57	-3.60	-3.08	-1.86
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	29.59	29.66	28.29	28.22	28.52	28.63	26.49	27.50	27.41	26.55	27.18	27.15	27.68	28.94
	std. dev.	0.037	0.034	0.034	0.029	0.029	0.027	0.039	0.029	0.042	0.044	0.012	0.013	0.025	0.026
	M calc (mg)	0.49	0.49	0.42	0.48	0.18	0.21	0.38	0.38	0.33	0.35	0.33	0.30	0.22	0.21
	% calc	13.5	14.5	15.6	15.5	17.3	18.8	3.6	3.5	3.3	3.2	3.0	2.9	1.9	1.9
T <sub>Ca</sub>	19	19	25	26	24	24	34	29	30	34	31	31	28	22	
<b>DOLOMITE</b>	Ampl 44	9157	9888	3517	4013	11394	8015	4334	3118	3575	4531	4218	4182	3191	2864
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{v-pdb}}$	-8.13	-8.62	-7.92	-7.72	-7.67	-7.63	-7.17	-7.32	-6.84	-6.71	-6.90	-6.49	-7.49	-7.07
	std. dev.	0.053	0.085	0.021	0.041	0.051	0.043	0.099	0.121	0.094	0.049	0.062	0.053	0.044	0.078
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{v-pdb}}$	-3.98	-3.94	-8.88	-8.37	0.06	-0.54	-11.13	-11.97	-11.86	-9.67	-10.51	-10.37	-11.41	-12.12
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	26.76	26.80	21.71	22.23	30.93	30.30	19.39	18.52	18.63	20.89	20.02	20.17	19.10	18.37
	std. dev.	0.141	0.082	0.052	0.047	0.821	0.283	0.126	0.218	0.167	0.043	0.069	0.056	0.043	0.067
	M dol (mg)	0.37	0.40	0.14	0.16	0.46	0.32	0.13	0.13	0.14	0.14	0.17	0.17	0.09	0.12
	% dol	3.6	3.7	1.4	1.4	44.3	28.9	1.2	1.2	1.5	1.3	1.5	1.6	0.8	1.1
T <sub>Dol</sub>	42	41	71	67	22	25	87	94	93	77	83	82	90	96	
<b>Total% carb</b>	17	18	17	17	62	48	5	5	5	5	4	5	3	3	

Annexe D: Table D Suite

Sample Name	15OS48-S1	15OS48-S2	15OS48-S2	15OS48-S2	15OS55-S	15OS55-S	15OS55-S	15OS21-C1	15OS21-C1	15OS43-C1	15OS43-C1	15OS43-C2	15OS43-C2	15OS44-C	
Carbonate Type	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	
Masse (mg)	10.96	11.10	11.59	10.70	12.40	16.02	15.77	0.57	0.61	0.66	0.57	0.66	0.62	0.55	
$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$	0	0	0	0	0	0	0	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	
<b>CALCITE</b>	Ampl 44	4857	9027	8796	8171	2245	2345	2381	10776	11650	14134	12484	13413	12522	11969
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{v-pdb}}$	-7.17	-7.24	-7.45	-7.47	-7.30	-7.62	-7.65	-7.25	-7.05	-7.16	-7.25	-7.62	-7.62	-7.39
	std. dev.	0.023	0.019	0.072	0.030	0.065	0.069	0.073	0.041	0.079	0.120	0.057	0.029	0.063	0.033
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{v-pdb}}$	-2.08	-2.58	-1.66	-2.01	-4.69	-2.64	-2.32	-1.17	-1.34	-1.36	-1.43	-1.69	-1.80	-1.26
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	28.72	28.20	29.15	28.79	26.02	28.14	28.47	29.65	29.48	29.46	29.38	29.12	29.00	29.56
	std. dev.	0.048	0.031	0.028	0.021	0.061	0.052	0.064	0.026	0.032	0.041	0.030	0.035	0.054	0.040
	M calc (mg)	0.20	0.33	0.33	0.31	0.12	0.11	0.12	0.38	0.41	0.48	0.43	0.46	0.43	0.42
	% calc	1.8	2.9	2.8	2.9	0.9	0.7	0.7	66.4	66.6	73.8	75.9	69.7	70.0	76.3
$T_{\text{Ca}}$	23	26	21	23	37	26	25	15	16	16	16	18	18	16	
<b>DOLOMITE</b>	Ampl 44	2996	3162	3465	3425	1807	2660	1951	4802	4846	2147	1756	3335	3081	2510
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{v-pdb}}$	-6.97	-7.67	-7.34	-7.34	-8.52	-8.42	-8.33	-10.06	-10.25	-7.39	-7.34	-8.51	-8.45	-7.33
	std. dev.	0.071	0.037	0.069	0.062	0.048	0.058	0.060	0.038	0.047	0.068	0.059	0.037	0.062	0.021
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{v-pdb}}$	-11.93	-12.48	-12.78	-13.11	-12.51	-11.87	-12.64	1.20	1.17	-3.80	-4.12	-0.44	-0.37	-0.20
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	18.56	17.99	17.68	17.35	17.96	18.62	17.83	32.10	32.07	26.95	26.62	30.41	30.48	30.66
	std. dev.	0.029	0.049	0.067	0.059	0.105	0.086	0.067	0.038	0.037	0.064	0.036	0.041	0.044	0.131
	M dol (mg)	0.12	0.09	0.14	0.14	0.05	0.11	0.08	0.15	0.15	0.06	0.04	0.10	0.09	0.07
	% dol	1.1	0.8	1.2	1.3	0.4	0.7	0.5	25.6	24.2	8.7	7.7	14.7	14.3	12.7
$T_{\text{Dol}}$	94	99	101	104	99	93	100	17	18	41	42	24	24	23	
<b>Total% carb</b>	3	4	4	4	1	1	1	92	91	83	84	84	84	89	

Annexe D: Table D Suite

Sample Name	15OS44-C	15OS48-C1	15OS48-C11	15OS55-C1	15OS55-C11	15OS21-C2	15OS21-C2	15OS24-C	15OS24-C	15OS48-C2	15OS48-C2	15OS48-C2	
Carbonate Type	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 2	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	
Masse (mg)	0.65	0.62	0.65	0.56	0.63	3.16	3.82	0.83	0.94	0.62	1.05	1.40	
$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	
CALCITE	Ampl 44	14570	4148	4328	12802	14792	4743	5463	1933	3399	4744	8510	
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{v-pdb}}$	-7.19	-7.87	-8.01	-6.19	-6.29	-7.65	-7.57	-6.66	-6.72	-7.16	-6.95	-7.04
	std. dev.	0.088	0.052	0.071	0.167	0.039	0.088	0.122	0.045	0.040	0.018	0.013	0.020
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{v-pdb}}$	-1.06	0.74	0.85	-1.18	-1.06	-1.82	-1.99	-0.82	-1.01	0.92	1.06	1.05
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	29.77	31.62	31.73	29.65	29.77	28.98	28.81	30.01	29.82	31.81	31.96	31.95
	std. dev.	0.032	0.041	0.047	0.024	0.033	0.127	0.098	0.073	0.071	0.026	0.044	0.035
	M calc (mg)	0.50	0.17	0.18	0.44	0.50	0.19	0.22	0.11	0.15	0.19	0.25	0.32
	% calc	76.5	28.1	27.8	78.7	80.2	6.1	5.7	12.8	16.1	31.4	24.1	22.8
$T_{\text{Ca}}$	15	7	7	15	15	18	19	14	14	6	6	6	
DOLOMITE	Ampl 44	2505	10482	10934	2003	2460	14678	11339	15504	18138	8788	12860	16096
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{v-pdb}}$	-7.61	-8.76	-8.78	-7.74	-7.77	-7.90	-7.82	-7.21	-7.00	-7.63	-7.63	-7.89
	std. dev.	0.056	0.036	0.013	0.100	0.065	0.047	0.014	0.037	0.062	0.017	0.062	0.052
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{v-pdb}}$	-0.24	1.72	1.75	-0.61	-0.42	-0.64	-0.82	1.70	1.82	1.18	1.52	1.47
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	30.61	32.63	32.66	30.23	30.43	30.20	30.01	32.61	32.73	32.08	32.42	32.38
	std. dev.	0.021	0.040	0.036	0.094	0.040	0.032	0.026	0.052	0.047	0.041	0.024	0.042
	M dol (mg)	0.07	0.34	0.35	0.05	0.07	0.48	0.37	0.51	0.60	0.28	0.52	0.65
	% dol	10.6	54.4	54.5	9.3	10.8	63.8	63.0	61.0	63.5	45.7	49.1	46.2
$T_{\text{Dol}}$	24	15	15	25	24	25	26	15	15	18	16	16	
Total% carb	87	83	82	88	91	70	69	74	80	77	73	69	

Annexe D: Table E.Composition isotopique in-situ en oxygène ( SMOW) et en carbone (V-PBD) déterminées à la SHRIMP-SI et températures calculées T<sub>ca/dol</sub> (à l'aide des équations de Friedman et O'Neil, 1977 et Matthews et Katz, 1976) des carbonates dans les harzburgites de Wadi Dima.

Mount	2	2	2	2	2	2	4	4	4	2	2	2	2	4	4	2
Sample Name	15OS21	15OS21	15OS21	15OS44	15OS44	15OS44	15OS46	15OS55	15OS55	15OS21	15OS21	15OS44	15OS44	15OS46	15OS46	15OS21
Type	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 1	Type 2
Microstructure	Core	Core	Core	Core	Core	Core	Core	Core	Core	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Veinlet	Large crystal
$\delta^{13}\text{C}_{\text{v-pdb}}$	-7.2	-12.2	-8.7	-10.5	-15.2	-4.6	-12.1	-6.0	-3.7	-11.9	-6.0	-9.9	-7.2	-6.7	-6.2	-8.7
2 $\sigma$ error	0.68	0.68	1.06	0.69	0.63	0.63	0.62	0.61	0.61	0.85	0.71	0.69	0.88	0.74	0.59	0.67
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	28.6	29.5	28.6	26.9	27.6	26.6	25.7	30.5	31.1	28.0	29.2	26.4	26.7	27.8	25.9	29.9
Kooymans corr	0.21	0.10	0.21	0.20	0.20	0.07	0.16	0.15	0.21	-0.15	0.23	-0.13	-0.09	0.04	-0.13	0.06
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW corr}}$	28.4	29.4	28.4	26.7	27.4	26.5	25.5	30.3	30.9	28.2	29.0	26.5	26.8	27.7	26.0	29.8
2 $\sigma$ error	0.12	0.11	0.12	0.12	0.13	0.11	0.11	0.12	0.13	0.11	0.13	0.11	0.11	0.12	0.11	0.12
$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T <sub>ca/dol</sub>	25	20	25	33	30	34	40	16	14	26	22	34	33	28	37	18
<b>SEM analyses</b>																
<b>O</b>	79.76	79.38	78.81	79.02	80.52	79.55	80.07	78.84	79.91	78.92	79.51	78.81	80.58	80.01	80.87	79.72
<b>Mg</b>	0.08	0.32	0.08	0.11	0.10	0.37	0.19	0.20	0.08	0.84	0.03	0.80	0.72	0.45	0.80	0.41
<b>Si</b>	0.00	0.09	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.04	0.04	0.54	0.09	0.02	0.02	0.03	0.05	0.01
<b>Ca</b>	20.05	20.15	20.94	20.74	19.31	20.02	19.58	20.57	19.31	19.57	20.34	20.35	18.63	19.42	18.17	19.85
<b>Fe</b>	0.08	0.06	0.06	0.08	0.07	0.06	0.11	0.26	0.61	0.14	0.00	0.02	0.04	0.01	0.11	0.00
<b>Ni</b>	0.03	0.01	0.09	0.02	0.00	0.00	0.06	0.09	0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	0.07	0.00	0.00
<b>MgO wt%</b>	0.13	0.53	0.13	0.18	0.17	0.61	0.32	0.33	0.13	1.39	0.05	1.33	1.19	0.75	1.33	0.68



Annexe D: Table E Suite

Mount	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	2	2	2	3	3	3	3
Sample Name	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS21	15OS44	15OS44	15OS44	15OS21	15OS21	15OS21	15OS44	15OS44	15OS44	15OS44
Type	Type2	Type2	Type2	Type2	Type2	Type2	Type2	Type2	Type2	Type2	Type2	Type2	Type2	Type2	Type2	Type2	Type2
Microstructure	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Large crystal	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals
$\delta^{13}\text{C}_{\text{v-pdb}}$	-6.2	-7.3	-4.8	-4.0	-9.1	-5.0	-9.3	-7.2	-7.3	-6.4	-7.1	-12.6	-10.4	-6.8	-6.9	-8.0	-7.5
<b>2<math>\sigma</math> error</b>	0.64	0.62	0.75	0.70	0.66	0.59	0.62	0.59	0.70	0.71	0.64	0.61	0.79	0.62	0.65	0.64	0.65
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	29.9	29.5	26.2	28.4	28.3	27.5	28.6	25.1	26.0	27.5	22.9	22.5	24.3	26.3	26.6	27.8	27.8
<b>Kooymans corr</b>	-0.05	0.01	0.14	0.20	0.13	0.05	0.22	-1.17	-2.07	-1.84	-5.14	-5.14	-5.14	-1.43	-1.38	-2.42	-1.93
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW corr}}$	30.0	29.5	26.1	28.2	28.1	27.5	28.4	26.3	28.1	29.3	28.0	27.7	29.4	27.8	27.9	30.3	29.7
<b>2<math>\sigma</math> error</b>	0.13	0.11	0.12	0.12	0.11	0.13	0.12	0.12	0.12	0.13	0.12	0.11	0.11	0.11	0.12	0.11	0.11
$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9
$T_{\text{ca/dol}}$	18	20	36	26	26	30	25	36	27	21	35	37	29	24	23	25	15
<b>SEM analyses</b>																	
<b>O</b>	80.42	79.80	79.42	79.69	78.81	79.27	79.29	78.46	77.75	78.47	75.49	75.49	75.49	78.04	78.55	78.05	78.80
<b>Mg</b>	0.63	0.51	0.23	0.10	0.25	0.42	0.07	3.02	4.93	4.46	11.48	11.48	11.48	3.57	3.47	5.68	4.64
<b>Si</b>	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.25	0.01	0.02	1.41	1.41	1.41	0.02	0.30	0.00	0.00
<b>Ca</b>	18.94	19.67	20.33	20.20	20.79	20.27	20.63	18.21	17.18	17.06	11.39	11.39	11.39	18.28	17.63	16.27	16.52
<b>Fe</b>	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01	0.03	0.04	0.00	0.20	0.20	0.20	0.09	0.04	0.00	0.02
<b>Ni</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.02	0.09	0.00	0.03	0.03	0.03	0.01	0.00	0.00	0.02
<b>MgO wt%</b>	1.04	0.85	0.38	0.17	0.41	0.70	0.12	5.01	8.18	7.40	19.04	19.04	19.04	5.92	5.75	9.42	7.70

Annexe D: Table E Suite

Mount	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4
Sample Name	15OS44	17OJ06	17OJ06	17OJ06	17OJ06	17OJ06	15OS26	15OS26	15OS26	15OS26	15OS26	15OS26	15OS25
Type	Type2	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3	Type 3
Microstructure	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals	Micro-crystals
$\delta^{13}\text{C}_{\text{v-pdb}}$	-5.1	-5.8	-7.3	-7.0	-8.3	-7.0	-7.2	-7.3	-6.5	-7.8	-7.6	-7.0	-7.8
<b>2<math>\sigma</math> error</b>	0.73	0.70	0.75	0.67	0.62	0.67	0.78	0.59	0.72	0.71	0.72	0.68	0.73
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	27.9	26.2	25.8	26.2	26.7	25.3	24.8	24.9	24.0	24.4	25.1	24.0	25.0
<b>Kooymans corr</b>	0.18	-5.11	-5.05	-5.09	-5.57	-4.84	-4.79	-5.28	-4.83	-5.03	-4.86	-4.79	-5.16
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW corr}}$	27.8	31.3	30.8	31.3	32.2	30.2	29.6	30.1	28.8	29.4	29.9	28.8	30.2
<b>2<math>\sigma</math> error</b>	0.12	0.13	0.14	0.11	0.13	0.11	0.12	0.12	0.14	0.12	0.12	0.11	0.12
$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9
$T_{\text{ca/dol}}$	24	21	23	21	17	25	28	26	32	29	27	32	25
<b>SEM analyses</b>													
<b>O</b>	80.24	76.80	76.72	76.20	74.67	76.31	76.90	76.66	77.08	75.85	77.14	76.59	76.31
<b>Mg</b>	0.14	11.41	11.29	11.38	12.39	10.84	10.74	11.78	10.83	11.25	10.88	10.73	11.53
<b>Si</b>	0.08	0.31	0.66	0.25	3.08	0.11	0.06	0.06	0.02	0.21	0.22	0.14	0.02
<b>Ca</b>	19.47	11.46	11.32	12.16	9.83	12.70	12.30	11.46	12.00	12.65	11.69	12.54	12.10
<b>Fe</b>	0.04	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.05	0.06	0.03	0.05	0.00	0.02
<b>Ni</b>	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
<b>MgO wt%</b>	0.23	18.92	18.72	18.87	20.55	17.98	17.81	19.54	17.96	18.66	18.04	17.80	19.12





# Petro-structural and geochemical study of serpentinization and carbonatization processes in the Oman Ophiolite peridotites

Julie NOËL

Mantle rocks exposed in seafloor and/or directly in contact with atmosphere in ophiolite system are thermodynamically and chemically in disequilibrium. Mantle alteration is driven by serpentinization (hydration and oxidation-reduction reactions) and carbonatization reactions. These reactions play a major role in the chemical exchanges between the deep mantle and the outer envelopes, especially in the global mass budget of volatiles (C, H and O) via CO<sub>2</sub> mineralization, hydrogen production and formation of hydrocarbons and prebiotic molecules. Oman ophiolite is an ideal "natural laboratory" for studying alteration reactions in mantle rocks from ocean hydrothermalism to modern continental weathering.

This thesis presents the results of a multi-technical and multi-scale study on carbonate-hosted serpentinized peridotites in two sites, Wadi Dima and Batin (Wadi Tayin massif), considered representative of the alteration processes affecting the Oman ophiolite. This work combines (micro-) structural (EBSD,  $\mu$ -tomography), petro-mineralogical (Raman, Cathodoluminescence, (3D-)XANES), geochemical (EPMA, (LA)-ICPMS) and isotopic studies (O, C in situ and micro-bulk).

Studies in Wadi Dima harzburgites have highlighted successive episodes of serpentinization and carbonatization in Oman peridotites from oceanic lithosphere cooling to Oman Ophiolite emplacement. Serpentinization occurs in oceanic setting (REE depletion, negative Ce anomalies), probably during the onset of the oceanic lithosphere cooling and / or of the intra-oceanic detachment, at < 200-220°C, driven by the formation of lizardite veins constituting the mesh structure. Serpentinization continues at lower temperature with the formation of chrysotile in the center of the mesh structure, replacing olivine. The last stage of serpentinization is concurrent with early carbonatization and generates the complete peridotite alteration at < 100°C. In this rock-dominated system, fluid flow paths are controlled by nano-porosity (etch pits), by pore scale weakness and by local heterogeneity in permeability, generating local chemical heterogeneities (Ce anomalies variability and carbon isotope heterogeneity). Carbonatization continues at < 50°C during the transition in continental setting. Carbonate veins are formed during interaction with sediment-derived fluids during intra-oceanic detachment at the onset of obduction and with surface and sub-surface fluids during modern continental Ophiolite weathering. This process records the transition from oceanic diffuse-flow rock-dominated to cooler continental fluid-focused-flow fluid-dominated hydrothermal systems. Paradoxically, initial mantle structure controls orientation and distribution of carbonate veins.

Batin site is distinguished by its complex structure with the presence of abundant gabbros and pyroxenites dikes, evidence of magmatic impregnation peridotites. Serpentinization is characterized by the formation of an uncommon texture in rings ("fingerprint") at the expense of olivine, marked by chemically variation in Fe-Mg and redox at microscale and by disequilibrium oxygen isotopic composition. These features are interpreted as resulting from local disequilibrium in the transport-nucleation-reaction processes that may be related to several parameters: high temperature gradient, redox, fluid composition, and permeability.

This thesis brings new constraints on temporal and spatial relations between serpentinization and carbonatization reactions, on local chemical heterogeneities at micro-scale and on the global chemical budget of volatiles (C, H and O) in Oman peridotites. It has highlighted the possibility to store CO<sub>2</sub> and producing H<sub>2</sub> simultaneously during seafloor alteration.

**Key words:** mantle rocks, hydration reactions, CO<sub>2</sub> mineralization, fracturing, stable isotopes, X-ray microtomography



# Etude pétro-structurale et géochimique des processus de serpentinitisation et de carbonatation des péridotites de l'Ophiolite d'Oman

Julie NOËL

Les roches mantelliques exposées sur le plancher océanique et/ou en contact avec l'atmosphère au niveau d'une ophiolite, sont en déséquilibre et s'altèrent, via les réactions de serpentinitisation (i.e. d'hydratation et oxydo-réduction) et les réactions de carbonatation. Ces réactions d'altération jouent un rôle important dans les échanges chimiques entre la Terre profonde et les enveloppes externes, en particulier dans le cycle des volatils (C, H et O) via la minéralisation du CO<sub>2</sub> atmosphérique, la production d'hydrogène et la formation d'hydrocarbures et de molécules prébiotiques. L'ophiolite d'Oman est un « laboratoire naturel » idéal pour étudier ces réactions depuis l'hydrothermalisme océanique jusqu'à l'altération continentale actuelle.

Cette thèse présente les résultats d'une étude multi-technique et multi-échelle réalisée sur une série de péridotites serpentinitisées et carbonatées échantillonnées sur deux sites, Wadi Dima et Batin (Massif de Wadi Tayin), considérés comme représentatifs des processus d'altération affectant l'ophiolite d'Oman. Ces travaux combinent caractérisations (micro-)structurales (EBSD,  $\mu$ -tomographie), pétrographiques et minéralogiques (Raman, Cathodoluminescence, (3D-)XANES), et analyses géochimiques (EPMA, (LA)-ICPMS) et isotopiques (isotopes du O, C micro-bulk et in-situ).

L'étude des harzburgites de Wadi Dima a permis d'identifier la succession des épisodes de serpentinitisation et de carbonatation qui ont affecté les péridotites lors du refroidissement de la lithosphère jusqu'à la mise en place de l'Ophiolite d'Oman. La serpentinitisation commence en domaine océanique (appauvrissement en REE, anomalie négative en Ce) durant le refroidissement initial de la lithosphère océanique et/ou au début du détachement intra-océanique à < 200-220°C, par la formation des veines de lizardite. Cette serpentinitisation continue avec la formation de chrysotile au centre de la structure maillée, remplaçant l'olivine. Le dernier stade de serpentinitisation a lieu simultanément au premier stade de carbonatation et engendre l'altération complète de la péridotite à < 100°C. Le système est contrôlé par des hétérogénéités locales (anomalies en Ce et variation de la composition isotopique en carbone). La carbonatation continue à < 50°C lors de la transition en domaine continental. Des veines de carbonates se forment par interaction avec des fluides issus des sédiments durant la convergence et avec des fluides de surface et de sub-surface durant l'altération actuelle de l'ophiolite. Ce processus marque le passage d'un régime hydrothermal océanique dont la chimie est dominée par la composition de la roche, à un régime hydrothermal continental dont la chimie est contrôlée par la composition du fluide dans des fractures. Paradoxalement, la structure initiale du manteau contrôle l'orientation et la distribution des veines de carbonate.

Le site de Batin se distingue par sa structure complexe avec la présence de nombreux filons de gabbros et de pyroxénites et des évidences d'imprégnation magmatique. La serpentinitisation y est marquée par la formation de textures atypiques en anneau ("fingerprint") caractérisées par des variations des teneurs en Fe-Mg et du redox à micro-échelle et par des compositions isotopiques en oxygène en déséquilibre. Ces caractéristiques sont interprétées comme résultant de déséquilibres locaux dans les processus de transport-nucléation-réaction pouvant être liés à plusieurs paramètres : forts gradients de température, redox, composition du fluide, et de perméabilité.

Cette thèse apporte de nouvelles données vis-à-vis des relations temporelles et spatiales entre les réactions de serpentinitisation et de carbonatation, les hétérogénéités chimiques à micro-échelle et l'impact de ces réactions d'altération sur les bilans globaux des volatils (C, H et O) en Oman. Elle met particulièrement en évidence la possibilité de stocker du CO<sub>2</sub> et de produire de l'H<sub>2</sub> simultanément lors de l'altération du plancher océanique.

**Mots clés** : roches mantelliques, réactions d'hydratation, minéralisation du CO<sub>2</sub>, fracturation, isotopes stables, microtomographie RX