N° d'ordre NNT : 2016LYSE1107

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale de Matériaux
N° accréditation: 34

Spécialité de doctorat : Sciences de la Terre

Soutenue publiquement le 11/07/2016, par :
Maria PENS

Etude expérimentale de l'altération hydrothermale des roches ultrabasiques

Devant le jury composé de :

REYNARD, Bruno	Directeur de Recherche CNRS	ENS de Lyon	Président
GODARD, Marguerite	Directeur de Recherche CNRS	Université de Montpellier	Rapportrice
BENEZETH, Pascale	Directeur de Recherche CNRS	Université de Toulouse	Rapportrice
AUZENDE, Anne-Line	Maître de Conférences	Université de Grenoble	Examinatrice
DANIEL, Isabelle	Professeur	Université Claude Bernard Lyon 1	Directrice de thèse
ANDREANI, Muriel	Maître de Conférences	Uni. Claude Bernard Lyon 1	Co-directrice de thèse

Aujourd'hui, je dédie la réalisation de ce travail à Dieu, pour le don de la vie, l'énergie positive qu'il me transmet toujours et pour éclairer le chemin vers l'accomplissement de mes nobles rêves.

Remerciements

Je remercie mes directrices de thèse Isabelle Daniel et Muriel Andreani de m'avoir permis travailler avec elles dans ce sujet de thèse très intéressant. Je les remercie également de m'avoir transmis leurs connaissances scientifiques/techniques de grande valeur.

Je remercie Mme Marguerite Godard et Mme Pascale Benezeth, les deux rapportrices de ce travail de thèse d'avoir accepté de juger et de lire ce manuscrit. Je remercie également Mme Anne-Line Auzende d'avoir été l'examinatrice de mon travail.

Je tiens à remercier Jean-Philippe Perillat pour ses conseils et les discussions très enrichissantes que nous avons eues dans la réalisation de ce travail. Je remercie Hervé Cardon et Gilles Montagnac pour leur aide très précieuse dans mes manips sur l'appareil Raman à l'ENS, et Emmanuelle Albalat pour son aide dans les analyses d'ICP-AES à l'ENS. Merci à Hervé, Jean-Philippe et mes directrices de thèse Isabelle et Muriel d'avoir travaillé avec moi dans la réalisation des expériences à hautes pression et température à l'ESRF. **Expérience inoubliable !**

Je tiens aussi à remercier le Centre de Diffractométrie Henri Longchambon à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA, Lyon, France) de m'avoir permis de faire les analyses de DRX et de préparer les poudres des minéraux. Je tiens à remercier tout particulièrement Ruben Vera pour les analyses de DRX, pour son soutien et pour les discussions enrichissantes dans la réalisation de ce travail. **Merci !** Je tiens à remercier James Leong de l'Arizona State University pour son aide sur la modélisation avec le logiciel EQ3/6 version 8.0a. **Thanks !**

À tous les chercheurs, ingénieurs, doctorants et post-doctorants du Laboratoire de Géologie de Lyon avec qui j'ai partagé la plus part du temps ces trois années. En ce qui concerne les chercheurs et ingénieurs je voudrais remercier spécialement Thierry Alboussiere, Véronique Gardien, Erick Debayle, Vincent Grossi, Benoît Tauzin, Philippe Fortin, Samuel Maillot, Vincent Langlois et J-E Martelat. Du côté de doctorants et post-doctorants, Stéphanie, Benjamin, Julia, Martina, Alice, Jezabel et Damien. Merci à Steve d'avoir partagé avec moi le bureau durant les deux dernières années et pour nos discussions qui m'ont permis de « changer d'air ». Abel pour m'avoir toujours soutenue et surtout pour son amitié. À ceux qui sont déjà partis : Baptiste, Sébastien, Ludovic, Léa, Loraine, Guilhen, Bertrand et CHed. **À tous un grand merci pour votre amitié et pour avoir été là !**

À mes amis «internationaux » avec qui j'ai partagé beaucoup de temps les week-ends et avec qui j'ai eu l'opportunité d'avoir des échanges culturels: Adriana, Elodie, Lis, Cristian, David, Hicham, Zere, Mateo, Pedro, William, Alfredo, José, Ana Carolina, Aaron, Elena, Sabina. **Excellents moments partagés !**

Je tiens à remercier énormément Agathe et Laurence. Agathe merci beaucoup m'avoir soutenue, pour ton aide et ton amitié pendant la réalisation de ce travail. Merci Laurence d'avoir toujours été présente et pour les échanges que nous avons eus lors ces deux dernières années. **Merci de votre amitié !**

Je tiens à remercier mon pays le *VENEZUELA* pour m'avoir donné l'opportunité de venir faire mon Doctorat dans cet intéressant et beau pays, la *FRANCE*. Mon séjour ici m'a permis non seulement de me former professionnellement, mais aussi de rencontrer d'excellentes personnes, et surtout d'évoluer personnellement. **Merci à la vie pour cette excellente opportunité transformée aujourd'hui en une grande expérience !**

Je tiens à remercier infiniment mes parents Rosa et José qui ont forgé en moi l'envie de me dépasser pour un avenir meilleur. A tous les deux, merci d'avoir toujours été à mes côtés. Merci pour votre grand soutien spirituel et l'apport fondamental de mon éducation et de mes principes, aussi bien pour votre amour et votre confiance. A ma sœur Elvira et mon beau-frère Carlos pour m'avoir aidé au début de ce chemin. A ma cousine Digna pour son soutien moral pendent la réalisation de ce travail. **Los amo !** Aussi, je tiens à remercier Laurence et Philippe pour leur soutien et leur aide à la fin de ce chemin. Merci également à Elena et Hubert pour leur amitié et leur soutien. **Merci beaucoup !**

Je tiens enfin à remercier à une personne qui a croisé ma vie, Ludovic, qui est devenu aujourd'hui une des personnes les plus importantes de ma vie. Merci beaucoup pour ton aide, ta patiente, ton affection et ta présence près de moi. **Te amo !**

Un grand merci à tous !
Gracias a todos !

Maria

Table des matières

Résumé 1
Abstract 3
Introduction générale 6
Chapitre 1 11
Etat de l'art 11
La réaction de serpentinisation : interaction eau/roche 12
1.1 La réaction de serpentinisation 13
1.2 Roches ultrabasiques 14
1.2.1 Composition des roches ultrabasiques 16
1.3 Serpentines et leurs structures 19
1.3.1 Structure des serpentines 22
1.3.2 Types de serpentine 24
Les contextes géologiques de la serpentinisation 29
2.1 Où la réaction de serpentinisation peut-elle avoir lieu ? 30
2.1.1 Dorsales océaniques 31
2.1.2 Séquences ophiolitiques 38
2.1.3 Zones de subduction 41
La serpentinisation en conditions expérimentales 43
3.1 Études expérimentales de la réaction de serpentinisation 44
3.2 Processus associés à la réaction de serpentinisation 61
3.3 Carbonatation 67
Chapitre 2 74
Méthodes expérimentales et analytiques 74
2.1 Réactifs 76
2.1.1 Préparation des poudres 76
2.1.2 Préparation des solutions aqueuses 78
2.2 Méthodes expérimentales 80
2.2.1 Réaction de serpentinisation à haute pression et haute température en cellule à enclume de diamant 80
2.2.2 Réaction de serpentinisation en flacons à basse température et pression ambiante 89
2.3 Méthode analytique in situ 92

2.3.1 Construction des graphes de cinétique 99
2.4 Méthodes analytiques ex situ 100
2.5 Modélisation à basse température avec les logiciels PHREEQC et EQ3/6 109
Chapitre 3 112
Effet contrasté de l'aluminium sur la cinétique de la réaction de serpentinisation de l'olivine et du pyroxène en conditions hydrothermales 112
Résumé de l'article 114
Article publié dans la revue Chemical Geology 115
Chapitre 4 125
Cinétique et mécanisme de la réaction de serpentinisation sous conditions hydrothermales alcalines 125
Résumé de l'article 127
Kinetics and mechanism of serpentinization under alkaline hydrothermal conditions 128
Abstract 128
1. Introduction 129
2. Experimental methods 132
3. Results 135
4. Discussion 141
5. Conclusions 151
Chapitre 5 170
Formation d'H_2 et de CH_4 au cours de la réaction de serpentinisation à 80 °C et pression ambiante 170
Introduction 171
Résultats et discussions 173
5.1. Phase solide 175
5.2. Phase aqueuse 183
5.3. Phase gazeuse 192
5.4. Modélisation des paramètres thermodynamiques avec les logiciels PHREEQC et EQ3/6 204
Conclusions générales et perspectives 225
Références bibliographiques 232
Annexes 249
Annexe A 250
Annexe B 264

Table des illustrations

Figure 1.1 : Enclave de péridotite, au sein d'un basalte, présentant les principaux minéraux constitutifs que sont l'olivine (Ol), l'orthopyroxène (Opx) et le clinopyroxène (Cpx). 15
Figure 1.2 : Diagramme ternaire de composition des péridotites océaniques. 16
Figure 1.3: Maille élémentaire de la forstérite ; le magnésium occupe deux sites octaédriques distincts M1 et M2. 17
Figure 1.4: Diagramme ternaire de composition des pyroxènes (a) diagramme correspondant au système Diopside-Hédenbergite-Enstatite-Ferrosilite et (b) diagramme correspondant au système (CaMgFe)-Na-Fe^{3+}. 18
Figure 1.5: Diagramme de pression-température-profondeur de stabilité des serpentines. 20
Figure 1.6 : Diagramme du système MgO-SiO_2-H_2O (MSH) qui montre les champs de stabilité du chrysotile et de l'antigorite. Les champs de stabilité dans ce système sont représentés dans la zone grise. 21
Figure 1.7: Structure de la serpentine. (a) représente les couches tétraédriques vue selon [001] et (b) représente les couches octaédriques constitutives des phyllosilicates dans le plan (001). 22
Figure 1.8: Structure cristallographique de la lizardite-1T. (a) vue selon la direction [001] et (b) vue selon la direction [001]. 25
Figure 1.9: Structure schématique de l'antigorite avec une projection a-c, où A est la longueur d'onde de la modulation. 26
Figure 1.10: Schéma qui représente la structure du chrysotile (a). Les deux modes d'enroulement des feuillets: (b) l'enroulement cylindrique et (c) l'enroulement en spirale. 27
Figure 1.11 : (a) Serpentine polygonale présentant une morphologie fibreuse et (b) serpentine polyhédrale présentant une morphologie pseudo-sphériques. 28
Figure 1.12: Schéma présentant les différents contextes géologiques où la réaction de serpentinisation peut avoir lieu. 30
Figure 1.13 : Représentation de la sortie du magma de l'asthénosphère à travers le rift et de son dépôt sur les deux côtés de celui-ci créant la croûte océanique. 31
Figure 1.14 : Schéma qui montre un modèle d'accrétion océanique proposé par Escartin and Canales, (2011) associé principalement aux détachements océaniques. 33
Figure 1.15 : Représentation de la circulation hydrothermale du fluide dans les dorsales océaniques. 34
Figure 1.16 : Représentation géographique des systèmes hydrothermaux répertoriés en domaine océanique par le NOAA.. 35
Figure 1.17: Sites hydrothermaux (a) Black Smokers et (b) type Lost City. 38
Figure 1.18 : (a) Géométrie de l'ophiolite d'Oman et ses principaux contacts lithologique et (b) l'eau hyperalcaline où figure sur la surface de l'eau la précipitation de $CaCO_3$ en raison de l'absorption du CO_2 atmosphérique. 39
Figure 1.19 : Etudes expérimentales de la réaction de serpentinisation dans des conditions hydrothermales à des hautes conditions de température entre $200 \leq T \leq 400$ °C et des

pressions comprises entre 1,6 ≤ P ≤ 300 MPa, les plus proches de celles utilisées dans cette étude. 45
Figure 1.20: Etudes expérimentales de la réaction de serpentinisation dans des conditions hydrothermales à basses températures (25 ≤ T ≤ 100 °C) et pression égale à 0,1 MPa. (a) nmol d'H_2 et (b) nmol de CH_4 produits par gramme de minéral ou de roche. 52
Figure 1.21 : Etudes expérimentales de la vitesse de dissolution de la forstérite, *r* vs pH. ... 58
Figure 1.22 : Diagramme de stabilité pour le stockage du CO_2. L'axe y représente la vitesse de carbonatation relative à 25 °C dans l'eau saturée avec CO_2 à 1 bar pour le taux de carbonatation d'olivine (lignes et symboles) et de serpentinisation (ligne noire, sans symboles) en fonction de la température et de la pression. 69
Figure 1.23 : Diagramme de phase du système CO_2-H_2O. Phase de vapeur CO_2 (V), liquide riche en eau (L1), liquide riche en CO_2 (L2), phase de l'hydrate de CO_2 (H), conditions critiques du CO_2 (C), équilibre quadruple entre H - V-L1 - L2 (Q1), point d'équilibre triple entre V - L1 - L2 - C (Q2)). 70
Figure 2.1: Evolution de la solubilité de l'$Al(OH)_3$ en fonction du pH. 79
Figure 2.2 : Principe de la cellule à enclume de diamant (CED) qui montre l'échantillon entre les deux diamants soumis à haute pression et qui peut être analysé par différents techniques analytiques. 81
Figure 2.3: Photographie de la lp-DAC qui se compose de trois parties: le cylindre, le piston et le capot. 82
Figure 2.4: Schéma représentant la lp-DAC avec une membrane de type Chervin. 83
Figure 2.5: Spectre de fluorescence du rubis qui montre le doublet correspondant aux pics de fluorescence R1 et R2 à deux pressions différentes et température ambiante. 84
Figure 2.6: Spectre de fluorescence du rubis qui montre l'effet de la température; lorsque la température augmente, l'intensité est multipliée, ce qui permet de faciliter la lecture. 85
Figure 2.7: Etapes du chargement de la lp-DAC. (1) mise en place du joint inerté à l'or sur la fenêtre en diamant, (2) remplissage du joint avec le minéral ou les minéraux, les microsphères de rubis et la solution aqueuse, (3) fermeture de la chambre avec le piston qui a l'enclume de diamant et enfin avec le capot (étape 4). 87
Figure 2.8: Flacon utilisé dans cette étude pour effectuer la réaction de serpentinisation à 80 °C et pression ambiante. 90
Figure 2.9: (a) flacon avec 5 g d'olivine en poudre et 10 g du fluide et (b) flacons reposant dans l'étuve à 80 °C et pression ambiante. 91
Figure 2.10: Principe de la diffraction des rayons X. 93
Figure 2.11 : Conversion de la plaque d'image (a) obtenue pour l'échantillon P3 à un instant de temps, t = 4 min et (b) diffractogramme I = f(2θ). 94
Figure 2.12: Schéma de l'ESRF qui montre son fonctionnement et la manière dont le rayonnement synchrotron. 96
Figure 2.13: Description de la ligne de lumière ID-27 à l'ESRF. 97
Figure 2.14: Montage expérimentale de l'étude in situ de la réaction de serpentinisation sur la ligne ID-27 à l'ESRF. 98
Figure 2.15: Ensemble des radiations pouvant être émises à partir de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. 101

Figure 2.16: (a) appareil de DRX modèle Gemini A Ultra de marque Oxford diffraction à l'ISA et (b) disposition de l'échantillon dans l'appareil de DRX. 102
Figure 2.17: Représentation graphique des niveaux d'énergie montrant les diffusions Rayleigh et Raman. 103
Figure 2.18: Représentation du micro-chromatographe de gaz constitué de quatre modules, d'un injecteur automatique et d'une colonne capillaire. 106
Figure 2.19: Micro-chromatographe de gaz (µ-CG) SRA Instruments à droite et l'échantillonnage de un flacon avec le µ-CG à gauche. 108
Figure 5.1 : Images de MEB des produits de la réaction de l'olivine avec un fluide en présence d'Al d'après (a) 1 mois (flacon 24) et (b) 24 mois (flacon 10) de réaction à pH_i 4. La serpentine, riche en aluminium, a été déterminée par EDX-SEM. La précipitation de l'amésite et de la brucite d'après 24 mois de réaction ont été aussi identifiées par l'analyse chimique EDX-SEM. 176
Figure 5.2 : Spectres Raman obtenus pour chaque temps de réaction avec un fluide composé de NaCl+$AlCl_3$ à pH_i 4. Ils mettent en évidence la transformation partielle de l'olivine en lizardite et brucite au cours du temps. 177
Figure 5.3 : Diffractogrammes des produits solides de réaction de l'olivine avec une solution aqueuse en présence d'Al à pHi 4. 178
Figure 5.4 : Images de MEB obtenues après un mois de réaction avec un fluide composé de (a) sans Al (flacon 4) et (b) avec Al (flacon 12). 179
Figure 5 .5 : Images de MEB obtenues de la réaction de l'olivine avec un fluide composé de (a) sans Al, mais avec $NaHCO_3$ (flacon 6) et (b) avec Al (flacon 14) après 24 mois. Sans Al, la formation de la magnésite et d'une zone riche en carbone sont observées et confirmées par les analyses chimiques EDX-SEM. Avec Al, la lizardite et le talc ont été identifiées par les analyses chimiques EDX-SEM. 180
Figure 5.6 : Spectres Raman qui mettent en évidence la transformation partielle de l'olivine en lizardite pour l'exemple de la réaction contenant de l'Al en solution à pH 4. 181
Figure 5.7 : Diffractogrammes des produits solides de réaction de l'olivine avec une solution aqueuse (a) sans Al à pH_i 9 et (b) avec Al à pH_i 4. 182
Figure 5.8 : Concentrations en magnésium et silicium dans des solutions aqueuses : a) et d) avec NaCl+$NaHCO_3$ pHi 9, b) et e) avec NaCl+$AlCl_3$ pHi 4, c) et f) avec NaCl+$NaHCO_3$+$AlCl_3$ pHi 4. 185
Figure 5.9 : Comparaison des concentrations en magnésium et silicium obtenues dans cette étude avec autres études dans des conditions de réaction similaires. 187
Figure 5.10 : Spectres Raman des fractions aqueuses. Ils montrent les bandes des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} formés pour les compositions de fluide (a) NaCl+$NaHCO_3$ (flacon 6, pH_i = 9) et (b) NaCl+$NaHCO_3$+$AlCl_3$ (flacon 14, pH_i = 4). 189
Figure 5.11 : Spectres Raman obtenus des phases aqueuses dont l'espèce prédominante est le $SiO(OH)_3^-$ à 718 cm^{-1} (a) NaCl+$NaHCO_3$ (flacon 6), (b) NaCl+$AlCl_3$ (flacon 10) et (c) NaCl+$NaHCO_3$+$AlCl_3$ (flacon 14). 191
Figure 5.12 : Composition des gaz mesurée dans des blancs (sans olivine) avec différentes compositions de fluide. 194
Figure 5.13 : Quantité d'H_2 et de CH_4 produite à partir des expériences avec différentes compositions de fluide. 198

Figure 5.14 : Quantité de CO et de CO_2 produite à partir des expériences avec différentes compositions de fluide. 200
Figure 5 .15 : Comparaison de la quantité d'H_2 et de CH_4 produite par gramme d'olivine à différentes valeurs de pH a) NaCl+$NaHCO_3$, b) NaCl+$NaHCO_3$+$AlCl_3$ et c) NaCl+$AlCl_3$. 202
Figure 5.16 : Variation de l'indice de saturation (SI) pour chacune des phases minérales qui peuvent précipiter à partir de la réaction de serpentinisation à 80 °C et pression ambiante, obtenue avec le logiciel PHREEQC. 205
Figure 5.17 : Variation des concentrations des phases minérales qui peuvent précipiter en fonction du rapport log eau/roche (log W/R ratio) obtenus avec le logiciel EQ3/6 version 8.0a (a) en présence d'Al à pH 4 et (b) en absence d'Al à pH 9 considérant la présence de ions bicarbonates. La ligne rouge représente la valeur du rapport eau/roche employée dans cette étude. 207
Figure 5.18 : Valeurs du pH, de l'alcalinité et du pe obtenus avec la modélisation PHREEQC pour la réaction de serpentinisation avec différentes compositions de fluide à 80 °C et pression ambiante. 209
Figure 5.19 : (a) $loga_{H+}$ et (b) $loga_{OH-}$ pour chaque composition du fluide obtenus avec le logiciel PHREEQC: (A) NaCl, (B) NaCl+$NaHCO_3$, (C) NaCl+$AlCl_3$ et (D) NaCl+$NaHCO_3$+$AlCl_3$. 210
Figure 5.20 : Variation des concentrations des ions dans le fluide à 25 °C, puis lorsque le système atteint à 80 °C, obtenues à partir de la modélisation avec le logiciel PHREEQC. Composition du fluide: (A) NaCl, (B) NaCl+$NaHCO_3$, (C) NaCl+$AlCl_3$ et (D) NaCl+$NaHCO_3$+$AlCl_3$. 211
Figure 5.21 : Variation des concentrations de différentes espèces en solution et du pH en fonction du rapport log eau/roche (log W/R ratio) obtenus avec le logiciel EQ3/6 version 8.0a (a) avec Al à pH 4 et (b) sans Al à pH 9. La ligne rouge représente la valeur du rapport eau/roche employée dans cette étude. 213
Figure 5.22 : log Q/K calculé à partir des données expérimentales avec le logiciel EQ3/6 version 8.0a pour les espèces qui ont le magnésium dans leur structure. 215
Figure 5.23 : Variation du log [Mg^{2+}] en fonction du pH pour la forstérite, la brucite et la serpentine. 216
Figure 5.24 : Rapport Al/Si obtenu avec le logiciel PHEEQC pour les solutions en présence d'Al. 218
Figure 5.25 : Espèces de silicium et d'aluminium pouvant être formées en solution dans les conditions de réaction utilisées dans cette étude (a) et (b) avec une composition de NaCl+$AlCl_3$, (c) et (d) avec une composition de NaCl+$NaHCO_3$+$AlCl_3$. 219
Figure 5.26 : Gaz formés à partir de la réaction de serpentinisation à 80 °C pression ambiante, données obtenues par le logiciel PHREEQC. (a) NaCl+$NaHCO_3$, (b) NaCl+$AlCl_3$ et (c) NaCl+$NaHCO_3$ +$AlCl_3$. 221

Liste des symboles et abréviations

Al	Aluminium	**CO_2**	Dioxyde de carbone
Å	Angström	**C_2H_6**	Ethane
$NaHCO_3$	Bicarbonate de sodium	**Fe**	Fer
Brc	Brucite	**GPa**	Gigapascal
CED	Cellule à enclume de diamant	**g**	Gramme
lp-DAC	Cellule à enclume de diamant dite de basse pression	**$Al(OH)_3$**	Hydroxyde d'aluminium
cm	Centimètre	**HCO_3^-**	Ion bicarbonate
$AlCl_3.6H_2O$	Chlorure d'aluminium hexa-hydraté	**CO_3^{2-}**	Ion carbonate
NaCl	Chlorure de sodium	**Cr^{3+}**	Ion chrome 3+
k	Constante de vitesse	**keV**	Kiloéléctronvolts
°C	Degrés Celsius	**kV**	Kilovolts
°C/min	Degrés Celsius par minute	**l/min**	Litres par minute
K	Degrés Kelvin	**λ**	Longueur d'onde
σ	Ecart-type	**psi**	Livres force pouce carré
DRX	Diffraction des rayons X	**Lz**	Lizardite
H_2	Dihydrogène	**Mg**	Magnésium

Mag	Magnétite	**nmol**	Nanomole
Mgs	Magnésite	**nmol/l**	Nanomole par litre
MPa	Mégapascal	**n**	Moyenne
MΩ	Mégaohm	**Ol**	Olivine
CH_4	Méthane	**Opx**	Orthopyroxène
$\mu g.l^{-1}$	Microgramme par litre	**Al_2O_3**	Oxyde d'aluminium
µm	Micromètre	***P-T***	Pression-température
μm^2	Micromètres carres	**C_3H_8**	Propene
MEB	Microscopie électronique à balaye	**ppm**	Parties par million
ml	Millilitre	**ppmV**	Parties par million en volume
mm	Millimètre	**pH_{PZC}**	pH du point de charge zéro
ms	Milliseconde	***p*co_2**	Pression partielle
mW	Milliwatt	**pds**	Pourcentage en poids
$mol.kg^{-1}$	Mol par kilogramme	**s**	Secondes
m	Molalité (mol/kg)	**Si**	Silicium
CO	Monoxyde de carbone	**Na**	Sodium
nm	Nanomètre	**T**	Température

Résumé

Les péridotites, roches du manteau terrestre, sont instables en présence d'eau et peuvent se transformer en un minéral hydraté la serpentine, qui a la capacité remarquable de générer de l'hydrogène H_2; cette réaction s'appelle la serpentinisation. Au niveau des dorsales médio-océaniques, la circulation d'eau dans ces roches conduit à la formation de larges systèmes hydrothermaux, et sur le continent à la formation de sources chaudes localisées. Ces différents systèmes montrent une grande variabilité de conditions de température et de pH des fluides, bien qu'ils conduisent tous à la formation abiotique d'H_2, de méthane CH_4 et éventuellement d'autres hydrocarbures légers par interaction entre le dioxyde de carbone CO_2 dissout dans l'eau et l'H_2 produit par la serpentinisation.

Cette thèse est dédiée à l'étude du rôle de la composition chimique du fluide hydrothermal sur la cinétique et les mécanismes de serpentinisation des roches ultrabasiques, et ce pour les différentes conditions de pression et température (*P*-*T*) représentatives des systèmes naturels océaniques et continentaux. Un intérêt particulier est porté à la capacité de cette réaction à produire de l'H_2 et à transformer le carbone oxydé dissout en carbone réduit ou en carbone minéral. Dans cette étude, l'interaction entre l'olivine et/ou l'orthopyroxène a été analysée avec une solution aqueuse simulant une eau de mer enrichie en aluminium et/ou en ions bicarbonates, à différents pH. Une première série d'expériences a été réalisée à 200 °C, 340 °C et 200 MPa en cellule à enclume de diamant dite de basse pression (lp-DAC) à l'ESRF à Grenoble (France) dans le but de simuler les conditions hydrothermales océaniques. Elle a permis de quantifier les paramètres cinétiques de réaction et de déterminer un effet opposé de l'aluminium sur la cinétique de serpentinisation de l'olivine qui est très fortement accélérée (~ un ordre de grandeur), par rapport à celle de l'orthopyroxène qui est ralentie (facteur ~ 4). Nous avons également déterminé que la serpentinisation de l'olivine est encore plus accélérée si les conditions sont alcalines. La présence de magnétite dans toutes les expériences contenant de l'olivine à 340 °C apporte une preuve indirecte de la production de

H_2, bien que l'absence de magnétite à 200 °C ne l'exclut pas dans la mesure où le Fe(III) peut également être intégré à la structure de la serpentine. La présence d'ions bicarbonates favorise la formation de magnésite. Une dernière série d'expériences a été réalisée à *P* ambiante et 80 °C en flacons de verre afin de simuler les conditions hydrothermales continentales typiques des ophiolites. Elles ont conduit, pour la première fois, à la formation de serpentine ainsi qu'à la formation d'H_2 et de CH_4 qui ont pu être directement mesurés par chromatographie gazeuse.

Ces résultats montrent que: 1) Une chimie plus complexe du fluide hydrothermal peut avoir un impact majeur sur la cinétique de la serpentinisation, et que l'aluminium et les ions bicarbonates modifient effectivement la réaction. Cela permet de l'accélérer pour la rendre éventuellement accessible à une échelle de temps industrielle. 2) La formation de minéraux carbonatés ($MgCO_3$) qui permet de stocker le CO_2 une forme minérale stable à long terme peut être conjointe à la production d'H_2. 3) Ces effets sont également observables à P ambiante et 80 °C, avec des cinétiques néanmoins bien plus lentes. Les vitesses de serpentinisation, et les flux élémentaires et gazeux qui en découlent, doivent donc être reconsidérés avec des chimies de fluide plus réalistes, en prenant notamment en compte des chimies d'eau de mer modifiées et le métasomatisme associé.

Mots clés: olivine, pyroxène, serpentinisation, altération hydrothermale, diffraction des rayons X, cinétique.

Abstract

Peridotites, Earth's mantle rocks, are unstable in the presence of water and can be transformed into a hydrated mineral, serpentine, which has the remarkable ability to generate hydrogen H_2; this reaction is called serpentinization. At the mid-ocean ridges, the circulation of water in these rocks leads to the formation of large hydrothermal systems, and on the continent to the formation of localized hot springs. These different systems show great variability of temperature and fluids'pH conditions, although they all lead to the abiotic formation of H_2, methane CH_4 and eventually other light hydrocarbons through the interaction between carbon dioxide CO_2 dissolved in water and H_2 formed from serpentinization.

This PhD thesis is dedicated to the study of the chemical composition role of the hydrothermal fluid on the kinetics and mechanisms of serpentinization of ultramafic rocks, for the different pressure and temperature conditions (*P-T*), which are representative of oceanic and continental natural systems. It focuses in particular on the ability of this reaction to produce H_2 and to convert the dissolved oxidized carbon in reduced carbon or mineral carbon. In this study, the interaction between olivine and/or orthopyroxene was analyzed with an aqueous solution to simulate sea water which is rich in aluminum and/or bicarbonate ions, with different pH values. A first series of experiments was carried out at 200 °C, 340 °C and 200 MPa in a low-pressure diamond anvil cell (lp-DAC) at the ESRF in Grenoble (France) in order to simulate the oceanic hydrothermal conditions. It was used to quantify the kinetic parameters of the reaction and to determine an opposite effect of aluminum on the kinetics of serpentinization of olivine, which is very greatly accelerated (~ one order of magnitude) whereas that of orthopyroxene is delayed (factor ~ 4). We also determined that the serpentinization of olivine is even more accelerated if the conditions are alkaline. The presence of magnetite in all experiments that contain olivine at 340 °C provides an indirect evidence of the production of H_2, although the absence of magnetite at 200 °C does not exclude it, as the Fe (III) may be incorporated equally into the serpentine structure. The

presence of bicarbonate ions promotes the formation of magnesite. A second series of experiments was performed in glass bottles at ambient pressure and 80 °C to simulate continental hydrothermal conditions at the ophiolite. They led, for the first time, to the formation of serpentine, as well as to the formation of H_2 and CH_4 that could be directly measured by gas chromatography.

These results primarily show that: 1) The slightly more complex chemistry of the hydrothermal fluid can have a major impact on the kinetics of serpentinization, and unexpected elements, such as aluminum and bicarbonate ions, have a key role in that. The reaction can thus be accelerated to make it suitable to match the industrial time scale. 2) The formation of carbonate minerals ($MgCO_3$) that can store CO_2 in a form of stable mineral a long-term can be added to production of H_2. 3) All these effects can also be observed at ambient pressure and 80 °C, but with much slower kinetic. The rate of serpentinization and the resulting elementary flows and gas must be reconsidered with fluid chemistry closer to reality, taking into account in particular the modified seawater chemistry and the metasomatism associated.

Keywords: olivine, pyroxene, serpentinization, hydrothermal alteration, X-rays, kinetics.

Introduction générale

Les péridotites, roches du manteau terrestre, affleurent parfois au fond de l'océan grâce au jeu extensif ou décrochant des plaques tectoniques. Ces roches sont instables et s'altèrent en présence d'eau. Elles se transforment principalement en un minéral hydraté, la serpentine, et présentent la remarquable capacité de générer de l'hydrogène (H_2) à partir de l'hydratation des silicates qui la composent (Schrenk et al., 2013). Cette réaction s'appelle la serpentinisation. Dans les dorsales médio-océaniques, la serpentinisation est associée à la circulation des fluides hydrothermaux. Au sein des systèmes hydrothermaux, on distingue différents types de fumeurs parmi lesquels les fumeurs noirs « Black Smokers » ou encore les fumeurs blancs comme par exemple le type « Lost City ». Ils se distinguent par des conditions de température et de pH différents et émettent du dihydrogène H_2, du méthane CH_4 et parfois des hydrocarbures légers (Charlou et al., 2002 ; Kelley et al., 2005). Parmi les systèmes hydrothermaux les plus connus, les sites Atlantique de Rainbow (36°14′ N), Logatchev (14°45′ N) et Ashadze (12°58′ N), sont caractérisés par des températures très hautes pouvant atteindre 400 °C et un pH acide ~ 2 – 3 tandis que les systèmes Saldanha (36°34' N) ou de Menez Hom (37°8′ N), à plus basse température, dépassent rarement les 90 °C et ont un pH basique entre 9 – 11 (Batuev et al., 1994; German et al., 1996; Kelley et al., 2001).

Au cours de la réaction de serpentinisation, l'H_2 est produit par la réduction de l'eau de mer corrélée à l'oxydation des ions ferreux Fe(II) présents dans des minéraux comme l'olivine et le pyroxène des roches mafiques et ultramafiques. L'H_2 peut alors réagir avec le dioxyde de carbone (CO_2) atmosphérique ou magmatique dissout dans les océans conduisant ainsi à la formation abiotique de méthane et d'autres hydrocarbures légers (McCollon and Seewald,

2001 ; Charlou et al., 2002 ; Proskurowski et al., 2008) via la synthèse de type Fisher-tropsch. L'hydrogène, le méthane et les courtes molécules organiques fournissent l'énergie métabolique nécessaire aux communautés microbiennes chimiosynthétiques qui peuvent ainsi se développer autour des sources hydrothermales et irriguer des écosystèmes complexes incluant des mollusques et/ou arthropodes. La réaction de serpentinisation abondante à l'heure actuelle sur Terre, était probablement déjà active dès l'Hadéen (4,55 – 3,9 Ga) dès lors que des roches ultramafiques telles que les komatiites entraient en contact avec l'eau de l'océan primitif possiblement apparu potentiellement aux alentours de 4,3 Ga. Cette réaction a donc éventuellement un rôle important dans l'émergence de la vie sur la Terre dont les traces les plus anciennes datent de 3,8 Ga (Rosing, 1999 ; Boyet et al., 2003 ; Bouvier et al., 2007). Cela soulève la question du taux de production abiotique d'H_2 et des facteurs physiques et chimiques qui contrôlent cette production.

Par ailleurs la serpentinisation dans les systèmes hydrothermaux ultramafiques conduit à la formation de dépôts massifs de carbonates sous forme de travertins ou d'ophicarbonates, y compris à basse température comme à Oman ou en nouvelle Calédonie (Barnes and O'Neil, 1969; Barnes et al., 1978). La réaction de serpentinisation peut donc également jouer un rôle important dans le stockage du carbone (Kelemen et al., 2011). La captation d'une partie du CO_2 d'origine anthropique et son injection dans des réservoirs de roches ultrabasiques permettrait de le stocker sous forme de minéral, comme par exemple la magnésite ($MgCO_3$) (Oelkers et al., 2008 ; Kelemen and Matter, 2008 ; Matter and Kelemen, 2009 ; Paukert et al., 2012). Le stockage de ce gaz à effet de serre, à l'échelle des temps géologiques, pourrait contribuer à limiter le réchauffement climatique (Solomon, 2007). Ainsi, il est nécessaire de trouver des conditions optimales qui contrôlent l'orientation de la réaction soit vers le stockage du CO_2 sous forme de carbonates, soit vers la voie de l'hydrogène et de la production abiotique d'hydrocarbures légers, et d'optimiser dans la mesure du possible chacune de ces voies.

La réaction de serpentinisation peut se produire sur une large gamme de paramètres physico-chimiques comme la température, la pression, le pH, le rapport volumique ou massique eau/roche, la composition chimique exacte du protolite et la composition chimique du fluide du milieu naturel. Ces différents paramètres vont conditionner le mécanisme des réactions chimiques, leur cinétique, leur rendement ainsi que la nature des produits. Compte tenu de la complexité des systèmes naturels considérés, une stratégie raisonnable est d'adopter une approche expérimentale qui permette de déterminer les paramètres appropriés pour la

production d'hydrogène dans les systèmes naturels et de prédire les conséquences de l'injection du stockage du CO_2 dans les réservoirs de roches basiques et ultrabasiques. Cela implique l'étude des interactions entre fluides de type eau de mer/eau de mer modifiée et minéraux/roches ultrabasiques.

Dans ce travail, nous avons plus spécifiquement envisagé le rôle de la composition chimique du fluide, peu étudiée jusqu'à présent (Martin and Fyfe, 1970; Wegner and Ernst, 1983; Marcaillou et al., 2011). Suite aux observations réalisées par Andreani et al., (2013) qui ont mis en évidence le rôle activateur de l'aluminium dans la réaction de serpentinisation, nombre d'expériences ont eu pour objectif de comprendre le mécanisme d'action de l'aluminium. L'interaction roche/fluide a été étudiée, entre l'olivine et/ou l'orthopyroxène et des solutions aqueuses de différentes compositions. J'ai évalué la cinétique de la réaction de serpentinisation à partir de l'olivine et de l'orthopyroxène par diffraction des rayons X, et caractérisé les produits à la fin de la réaction.

Les expériences ont été conduites en cellule à enclume de diamant dite de basse pression (lp-DAC), en présence d'olivine et/ou d'orthopyroxène et de fluides riches en aluminium et/ou en ions bicarbonate. Les conditions thermodynamiques ont été sélectionnées pour simuler des conditions hydrothermales de type fumeur noir, 200 °C, 340 °C à 200 MPa. Ces expériences ont été effectuées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble, France afin de suivre *in situ* la transformation minéralogique. A partir de ces données, j'ai évalué:

- L'effet contrasté de l'aluminium sur la cinétique de la réaction de serpentinisation de l'olivine et du pyroxène en conditions hydrothermales (Chapitre III).

- La cinétique et le mécanisme de la réaction de serpentinisation sous conditions hydrothermales alcalines (Chapitre IV).

En parallèle, j'ai réalisé des expériences de serpentinisation longues à basse température dans des conditions thermodynamiques où les études expérimentales sont rares du fait des cinétiques extrêmement longues. Les expériences ont été menées à 80 °C et pression ambiante, dans des flacons de verre entre 1 et 24 mois. Les grands volumes d'échantillons disponibles ont permis l'analyse de la phase gazeuse par chromatographie en phase gazeuse

(micro-GC). Ces expériences ont été effectuées au Laboratoire de Géologie de Lyon dans le but d'évaluer :

- La formation d'H_2 et de CH_4 au cours de la réaction de serpentinisation à basse température (80 °C) et pression ambiante (Chapitre V).

Chapitre 1

Etat de l'art

PARTIE 1

La réaction de serpentinisation : interaction eau/roche

1.1 La réaction de serpentinisation

Le manteau est la couche située entre la croûte (océanique ou continentale) et le noyau de la terre. Il est constitué d'un assemblage de minéraux appelé *péridotite*, essentiellement composé de l'olivine [$(Mg,Fe)_2SiO_4$] et du pyroxène [$(Mg,Fe)_2Si_2O_6$]. La réaction de serpentinisation a lieu lorsque l'eau rencontre les roches du manteau terrestre. L'olivine et le pyroxène réagissent alors avec l'eau pour former la serpentine [$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$] comme cela est décrit, par exemple, pour l'olivine dans la réaction [1.1].

$$\underset{\text{Olivine (Fo90)}}{Mg_{1.8}Fe_{0.2}SiO_4} + 1.37\ H_2O \longrightarrow 0.5\ \underset{\text{Serpentine}}{Mg_3Si_2O_5(OH)_4} + 0.3\underset{\text{Brucite}}{Mg(OH)_2} + 0.067\ \underset{\text{Magnetite}}{Fe_3O_4} + 0.067\ H_2 \quad [1.1]$$

La réaction de serpentinisation est exothermique (Lowell and Rona, 2002; Allen and Seyfried, 2004), la chaleur ainsi dégagée par la serpentinisation totale de 1 kg de péridotite est de 250 Joules, ce qui permet d'élever la température d'un litre d'eau d'environ 50 degrés dans des conditions de température et de pression ambiantes. Par ailleurs, la transformation minéralogique de la roche initiale en serpentine entraîne une modification des propriétés physiques comme la densité, la vitesse de propagation des ondes sismiques, les propriétés magnétiques et la rhéologie.

La génération d'H_2 pendant la serpentinisation résulte d'une réaction d'oxydoréduction entre l'eau de mer et le fer ferreux (Fe^{2+}) contenu principalement dans l'olivine et le pyroxène. Dans la réaction, l'ion Fe^{2+} est oxydé par l'eau en ion ferrique (Fe^{3+}), qui précipite généralement comme magnétite, alors que l'hydrogène de l'eau est réduit en dihydrogène (H_2). Le processus peut être représenté par les semi-réactions [1.2] et [1.3]:

$$Fe^{+2}_{(aq)} \longrightarrow Fe^{3+}_{(ac)} + e^- \qquad E^o_{oxi} = -0.77 \text{ volt} \quad [1.2]$$

$$2e^- + 2\ H_2O_{(l)} \longrightarrow H_{2\,(g)} + 2\ OH^-_{(aq)} \qquad E^o_{red} = -0.83 \text{ volt} \quad [1.3]$$

(milieu basique) $2\ Fe^{2+}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \rightleftarrows 2\ Fe^{3+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\ OH^-_{(aq)}$ $\Delta E^o = -1.60$ volt [1.4]

(milieu acide) $2\ Fe^{2+}_{(aq)} + 2\ H^+_{(aq)} \rightleftarrows 2\ Fe^{3+}_{(aq)} + H_{2(g)}$ [1.5]

La réaction d'oxydoréduction montre le transfert de deux électrons et peut avoir lieu en milieu basique [1.4] et en milieu acide [1.5]. A température ambiante, elle montre un potentiel standard net négatif et donc le $\Delta G^o > 0$ (+ 308,8 kJ), cela signifie que la réaction n'est pas spontanée dans ces conditions et que le sens spontané de la transformation est le sens inverse. La modification de certaines conditions physico-chimiques comme la température, la pression, le rapport eau/roche, la composition chimique du protolithe ou le pH du milieu sont nécessaires pour que la réaction puisse se produire.

L'H_2 produit dans la réaction de serpentinisation peut réagir avec le dioxyde de carbone (CO_2) éventuellement dissous dans l'eau (qui peut provenir de l'atmosphère ou du magmatisme) suivant le contexte. Dans ces conditions fortement réductrices cela peut conduire à la formation de méthane et d'autres composés organiques de poids moléculaire plus élevé à travers une synthèse de type Fischer-Tropsch (*FTT*) [réaction 1.6] (McCollom and Seewald, 2001 ; Charlou et al., 2002 ; Proskurowski et al., 2008 ; McCollom, 2013). Les détails de cette réaction sont présentés dans la partie trois de ce chapitre (Chapitre 1, § 3.2).

$$(3n+1)H_2 + nCO_{2\,(aq)} \rightarrow C_nH_{2n+2} + 2nH_2O \qquad [1.6]$$

L'eau enrichie en CO_2 peut aussi directement réagir avec l'olivine pour former des carbonates minéraux tels que la magnésite [1.7] ; ce processus de carbonatation est expliqué en détails dans la partie trois de ce chapitre (Chapitre 1, § 3.3).

$$\underset{\text{Mg-olivine}}{2\,Mg_2SiO_{4(s)}} + CO_{2(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} \rightarrow \underset{\text{Serpentine}}{Mg_3Si_2O_5(OH)_{4(s)}} + \underset{\text{Magnesite}}{MgCO_{3(s)}} \qquad [1.7]$$

1.2 Roches ultrabasiques

Les roches ultrabasiques (ou roches ultramafiques) sont des roches pauvres en silice et riches en minéraux ferromagnésiens. Ces roches constituent la majeure partie du manteau terrestre et

sont principalement des péridotites, composées en différents proportions d'olivine, orthopyroxène et clinopyroxène, ainsi qu'en moindre proportion de spinelles (chromite), grenats, et plagioclases (Fig. 1.1). La présence de ces derniers minéraux dépend principalement des conditions de pression et de température.

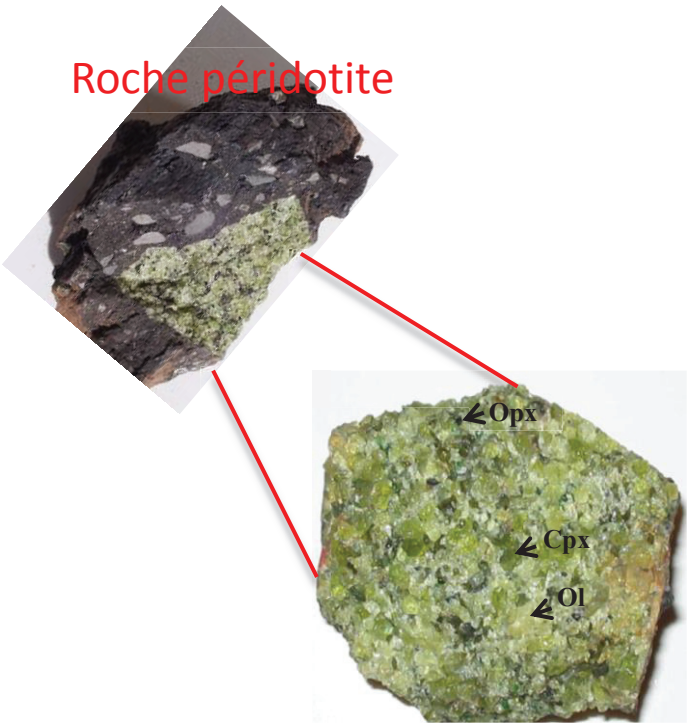


Figure 1.1 : *Enclave de péridotite, au sein d'un basalte, présentant les principaux minéraux constitutifs que sont l'olivine (Ol), l'orthopyroxène (Opx) et le clinopyroxène (Cpx) (source: http://geology.com).*

Les péridotites peuvent être principalement des dunites, harzburgites et lherzolites, dont la proportion d'olivine (Ol), d'orthopyroxène (Opx), et de clinopyroxène (Cpx) peut varier, comme le montre le diagramme ternaire suivant (Fig. 1.2).

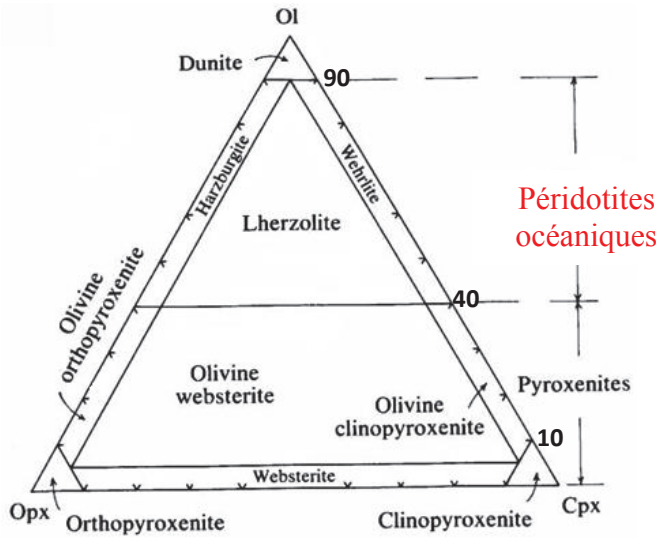


Figure 1.2 : *Diagramme ternaire de composition des péridotites océaniques (source : christian.free.fr).*

1.2.1 Composition des roches ultrabasiques

Olivine

L'olivine forme une solution solide $(Mg,Fe)_2SiO_4$ entre deux pôles purs que sont la forstérite Mg_2SiO_4 (Fo), magnésienne, et la fayalite Fe_2SiO_4 (Fa), ferreuse (Wood and Kleppa, 1981). Le fer (II), ayant la même charge et un rayon ionique très proche de l'ion magnésium, peut remplacer l'ion magnésium dans la structure de l'olivine. Les deux cristallisent dans le système orthorhombique avec des paramètres de maille où a = 4,75 Å, b = 10,20 Å et c = 5,98 Å pour la Fo et a = 4,79 Å, b = 10,39 Å et c = 6,06 Å pour la Fa.

La structure cristallographique de l'olivine est généralement décrite comme un empilement hexagonal compact. L'insertion de cations Si^{4+} dans les sites tétraédriques et de cations Mg^{2+} et Fe^{2+} dans les sites octaédriques cause la rupture des symétries de la structure hexagonale compacte en la distordant. Les cations occupent deux sites octaédriques différents, M1 et M2; les sites M2 sont plus grands et plus réguliers que les sites M1. Ces cations peuvent former des liaisons ioniques avec les anions de silicates (Fig. 1.3).

Dans la classification des silicates, l'olivine est un nésosilicate constitué de tétraèdres de silicate complètement isolés (non polymérisés), cela signifie qu'aucun atome d'oxygène n'est partagé par d'autres tétraèdres. La rupture des liaisons Mg-O cause la destruction complète de la structure en libérant les deux Mg et Si simultanément (Oelkers, 1999).

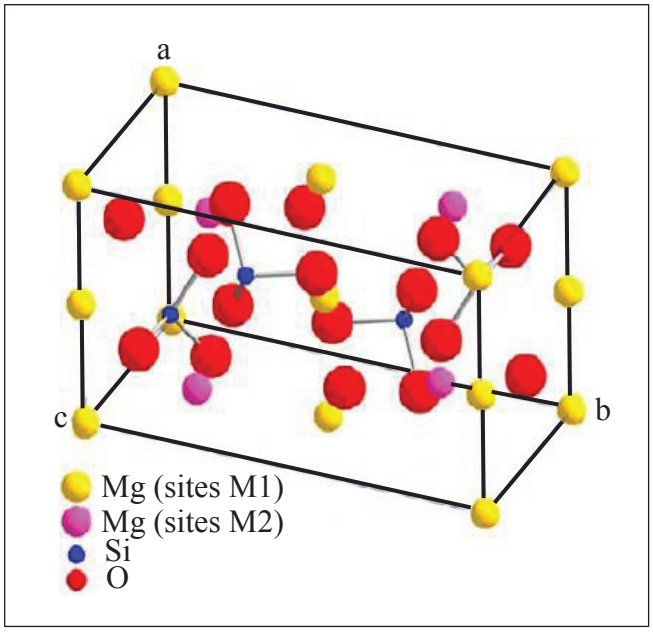


Figure 1.3: *Maille élémentaire de la forstérite ; le magnésium occupe deux sites octaédriques distincts M1 et M2 (source: Clenet, 2009).*

Pyroxènes

En fonction de leurs systèmes cristallins, les pyroxènes sont divisés en deux sous-groupes: les clinopyroxènes (Cpx, riches en Ca) ayant une structure monoclinique et les orthopyroxènes (Opx, pauvres en Ca) ayant une structure orthorhombique. Dans les systèmes ternaires, la composition chimique des orthopyroxènes se situe entre les pôles de l'enstatite et de la ferrosilite tandis que les clinopyroxènes ont une gamme de composition beaucoup plus variée, incluant des compositions avec du sodium.

Les pyroxènes sont des silicates à chaînes simples de SiO_4, faisant partie de la famille des inosilicates. Leur formule générale est $XYSi_2O_6$ où X représente les cations Na^+, Ca^{2+}, Mn^{2+},

Fe^{2+}, Mg^{2+} ou Li^{+} et Y les cations Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+} ou Ti^{3+}. Cependant, les ions présents principalement sont $Ca^{2+,}$ $Fe^{2+,}$ Mg^{2+} et Na^{+}. Dans les pyroxènes magmatiques les substitutions cationiques permettent de former le pôle wollastonite $Ca_2Si_2O_6$; les pyroxènes prépondérants se situent dans un quadrilatère délimité par les pôles diopside ($CaMgSi_2O_6$), hédenbergite ($CaFeSi_2O_6$), enstatite ($Mg_2Si_2O_6$) et ferrosilite ($Fe_2Si_2O_6$) (Fig. 1.4).

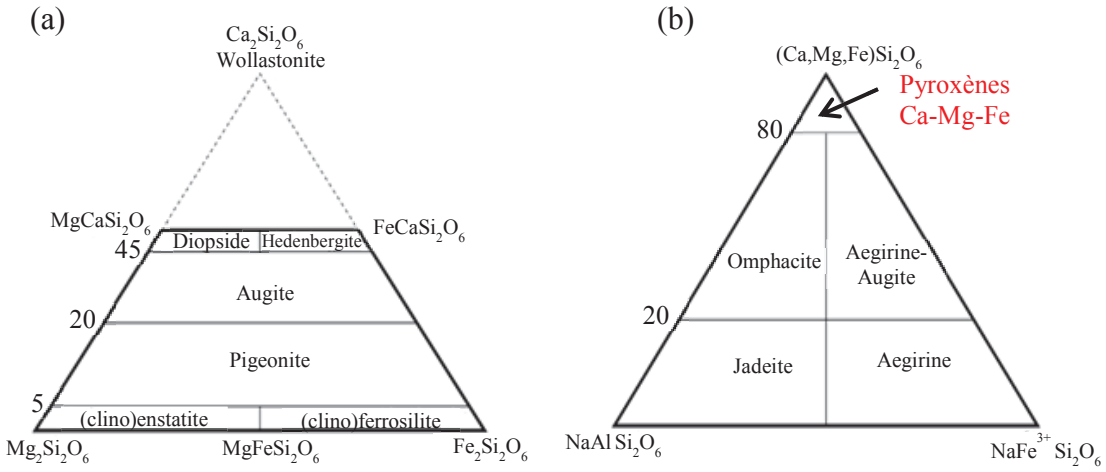


Figure 1.4: *Diagramme ternaire de composition des pyroxènes (a) diagramme correspondant au système Diopside-Hédenbergite-Enstatite-Ferrosilite et (b) diagramme correspondant au système (CaMgFe)-Na-Fe^{3+} (image modifiée d'après: pyrox_names.png).*

L'interaction de l'olivine et du pyroxène avec l'eau de mer entraîne l'hydratation de ces minéraux, ce qui conduit à la *réaction de serpentinisation*, qui peut avoir lieu dans différents contextes géologiques (Chapitre 1, § 2).

1.3 Serpentines et leurs structures

Serpentinites

Les serpentinites sont des péridotites hydratées par interaction avec l'eau de mer et/ou des fluides aqueux (Seyfried and Ding, 1995 ; Kelley et al., 2002). Ce processus d'hydratation, appelé *serpentinisation*, consiste à transformer les minéraux ferro-magnésiens de la péridotite (olivine et pyroxène) en un nouveau minéral, la serpentine, qui est un silicate de magnésium hydraté [$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$]. Le nouveau minéral formé s'agence en une texture maillée caractéristique de la serpentine, mimant les limites de grains de la texture primaire de la péridotite.

La serpentine est instable aux températures du manteau et elle est progressivement déshydratée sous les différents faciès de la subduction. Différentes études ont été faites sur des échantillons naturels afin d'établir les champs de stabilité de la serpentine (Trommsdort et al., 1998 ; Mével, 2003 ; Hattori and Guillot, 2007). Par exemple, dans les Alpes Occidentales, la déshydratation des serpentines est observée à partir des faciès Schistes Bleus jusqu'aux faciès des Eclogites (> 2 GPa). La stabilité des serpentines est représentée dans le diagramme de pression-température-profondeur, Fig. 1.5. Il comprend les trois espèces minérales de serpentine : la lizardite, le chrysotile et l'antigorite, décrites ci-dessous.

La Fig. 1.5 présente les différents chemins théoriques de *P-T* quand la croute océanique est subducté, ils sont représentés par les courbes en pointillés, les différents chemins de *P-T* des zones de subduction sont représentés par les courbes solides. Ces contextes géologiques où la réaction de serpentinisation peut avoir lieu sont décrits en détail dans la partie deux de ce chapitre. Cette figure a été tracée à partir des données des études expérimentales de Wunder and Schreyer, (1997); Bromiley and Pawley, (2003) et Ulmer and Trommsdorff, (1995) pour la détermination des champs de stabilité de l'antigorite et les différentes voies de *P-T* des zones de subduction ont été établies par Fukao et al., (1983) ; Furukawa, (1993) et Peacock and Wang, (1999).

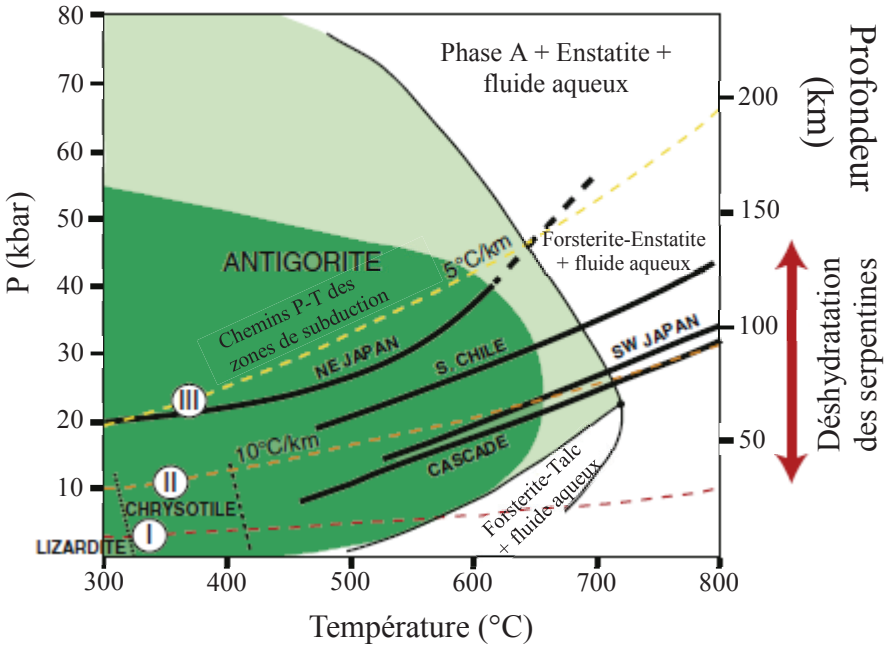
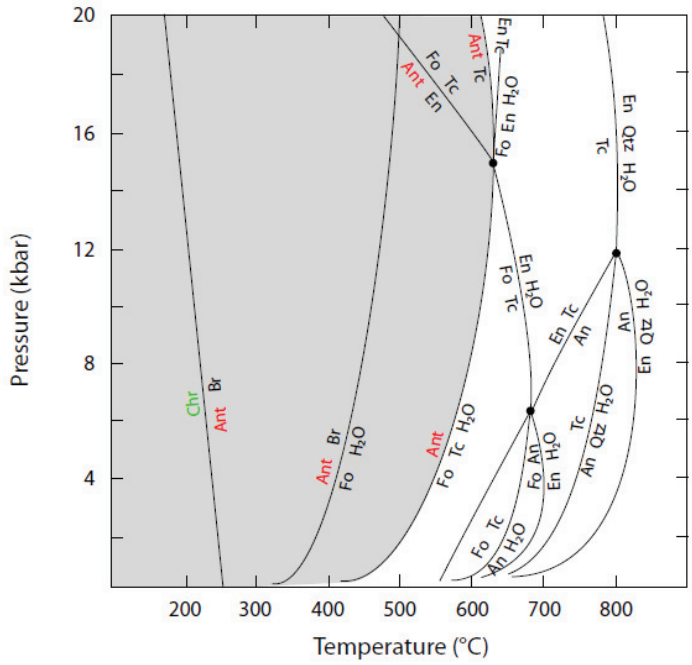


Figure 1.5: *Diagramme de pression-température-profondeur de stabilité des serpentines (modifié d'après : Deschamps et al., 2013).*

La Figure 1.5 montre que la lizardite et le chrysotile sont stables à des conditions de *P-T* basses. Cependant, la stabilité de la lizardite peut atteindre des pressions et des températures hautes, < 6 kbars et entre 400 – 600 °C (Caruso and Chernosky, 1979) selon sa composition en Al_2O_3. Lorsque le chrysotile est soumis à des conditions de *P-T* hautes, sa limite de stabilité dépend de l'assemblage de la forsterite et du talc et non de la pression ; ces conditions sont situées autour de 400 °C (Chernosky et al., 1998). La transition lizardite-chrysotile en antigorite est contrôlée principalement par la température entre 300 à 400 °C et des pressions < 5 kbars (Schwartz et al, 2013).

Dans le système $MgO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$, MSH (Fig. 1.6), il a été déterminé par différents auteurs que la stabilité de l'antigotite est autour de 50 – 90 kbars et 500 °C (Ulmer and Trommsdorff, 1995 ; Bose and Ganguly, 1995 ; Wunder and Schreyer, 1997). A partir de ce système, il a été déterminé que si la teneur en Al augmente dans la structure de la lizardite, sa stabilité peut dépasser celle de l'antigorite (Caruso and Chernosky, 1979). Étant que, si les limites de stabilité de la lizardite et de l'antigorite peuvent augmenter par la substitution de l'Al, celle du

chrysotile diminue en raison de sa structure bien qu'elle soit plus figée (Bromiley and Pawley, 2003).



Ant: Antigorite, An: Anthophyllite, Br: Brucite, Chr: Chrysotile, En: Enstatite, Fo: Forstérite, Qtz: Quartz, Tc: Talc.

Figure 1.6 : *Diagramme du système MgO-SiO_2-H_2O (MSH) qui montre les champs de stabilité du chrysotile et de l'antigorite. Les champs de stabilité dans ce système sont représentés dans la zone grise (source: Ulrich, 2010).*

A partir du système MSH les limites de stabilité de l'antigorite et du chrysotile sont relativement bien définies, tandis qu'à ce jour, on considère que la formation de la lizardite dépend principalement de la nature et de la chimie du minéral primaire que des conditions de pression et température. Les données thermodynamiques convergent, ce qui permet d'établir que la transition du chrysotile à l'antigorite est conditionnée par la température, sans influence de la pression, et que l'antigorite est la variété de serpentine présente à des températures hautes (Berman et al., 1986 ; Berman, 1988).

1.3.1 Structure des serpentines

Les serpentines sont des phlyllosilicates (silicates en feuillets) trioctaédriques riches en magnésium (Mellini and Viti, 1994) de formule idéale $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. La structure des serpentines est de type monoclinique et basée sur l'empilement périodique (périodicité à ~ 7,2 Å) de feuillets à motif TO, c'est-à-dire constitués d'une couche octaédrique (O) et d'une couche tétraédrique (T) (Fig. 1.7). Les feuillets TO sont reliés entre eux dans la région interfoliaire par des liaisons hydrogène. Différentes courbures des couches et diverses formes d'empilement conduisent à trois principales variétés de structures: la lizardite présentant une structure plane, le chrysotile présentant un enroulement cylindrique des feuillets et l'antigorite présentant des inversions périodiques de la polarité des couches. Le polysomatisme, le polytypisme et la variabilité chimique conduisent à une grande variabilité structurelle et compositionnelle de ces structures.

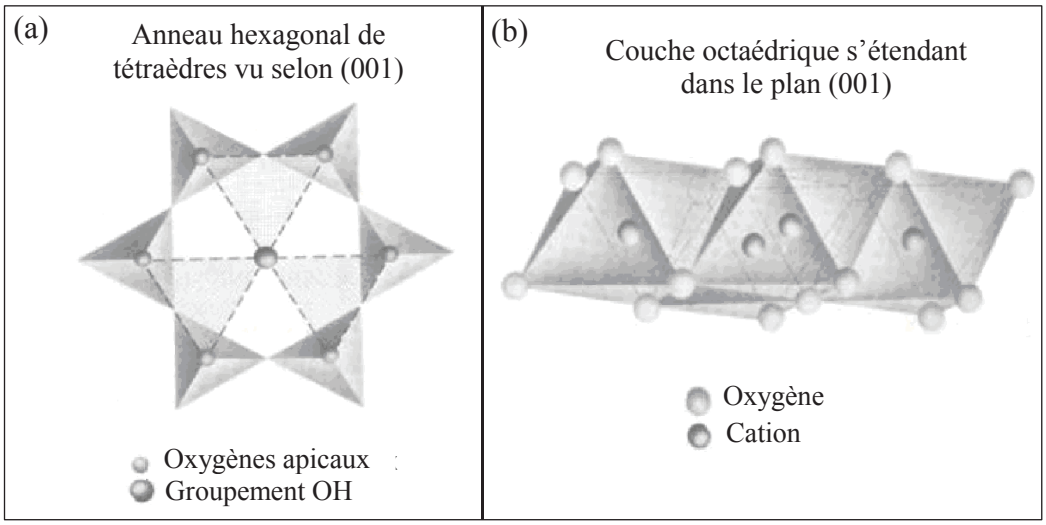


Figure 1.7: *Structure de la serpentine. (a) représente les couches tétraédriques vue selon [001] et (b) représente les couches octaédriques constitutives des phyllosilicates dans le plan (001) (source : Klein et al., 1993).*

Les atomes de magnésium sont intercalés entre une couche d'atomes OH et une couche d'atomes d'O et OH, les atomes O étant en commun avec les atomes O situés au sommet des tétraèdres de la silice. Les liaisons à chaque bicouche (O-H-O) sont nettement plus fortes que

les autres liaisons externes aux bicouches, ce qui signifie que chaque bicouche est relativement indépendante (Fig. 1.7a). L'organisation des réseaux dans le plan brucite-silice engendre des forces qui tendent à courber les bicouches et les tétraèdres de silice pointent dans la même direction (Fig. 1.7b). Sur une des faces de cette couche avec des tétraèdres de silice se trouve une couche de brucite, $Mg(OH)_2$, dans laquelle deux groupements hydroxyde sur trois sont remplacés par des atomes d'oxygène aux pointes des tétraèdres (Esnouf, 2011).

Dans les serpentines, la substitution partielle de Si par Al (plus encombrant) et de Mg par autant d'Al, même si elle n'est pas nécessaire à une structure plate, pourrait tout de même la favoriser en contribuant à diminuer le désaccord paramétrique entre les couches tétraédrique T et octaédrique O (Wicks and Whittaker, 1975) et donc à stabiliser la structure (Caruso and Chernosky, 1979). Une autre hypothèse est discutée par Mellini, (1982) qui a avancé l'idée que la substitution des cations tétraédriques et octaédriques par des cations trivalents (e.g. Al^{3+}) modifierait l'équilibre des charges résultant en un excès de charges négatives sur la couche tétraédrique et positives sur la couche octaédrique. Cette répartition des charges conduirait à une plus forte interaction électrostatique entre les couches, rendant difficile un enroulement et favorisant donc les structures plates. Les serpentines riches en aluminium (maximum 15,8 % en poids d'Al_2O_3) sont généralement trouvées dans le complexe ultrabasique Boundary et dans les corps de komatiites intrusives-extrusives d'Aphebian Cape Smith Belt au Canada (Albino, 1995). Ainsi, la formation de serpentine riche en aluminium est généralement associée à des flux komatiitiques et aux processus métasomatiques.

La teneur en aluminium dans les serpentines peut varier de l'une à l'autre. Dans la lizardite, la teneur en aluminium est variable mais cette espèce présente les plus riches teneurs naturelles (jusqu'à 10 % en poids d'Al_2O_3), ce qui élargit son champs de stabilité à haute pression (Wicks and Plant, 1979; Wicks and O'Hanley, 1988; Albino, 1995). A ce jour, l'Al_2O_3 constitue 5 % du poids de l'antigorite naturelle (Dungan, 1979; Wicks and Plant, 1979; Albino, 1995) tandis que le chrysotile en est le plus souvent quasiment dépourvu.

Les champs de stabilité relatifs de la lizardite, de l'antigorite et du chrysotile sont encore mal définis. Les observations naturelles sont très difficiles en raison de l'intercroissance de plusieurs variétés structurales dont l'occurrence est liée au contexte de cristallisation et à la cinétique, et pas seulement aux conditions de *P-T*. Les différents types de serpentine sont décrits ci-dessous.

1.3.2 Types de serpentine

Structure de la lizardite

La lizardite est l'espèce la plus commune des serpentines. Elle possède aussi la structure la plus simple, comme l'illustre bien la lizardite-1*T* décrite en détail par Mellini, (1982) et Mellini and Zanazzi, (1987). Une légère rotation des tétraèdres, qui éloigne la couche tétraédrique de sa symétrie idéale hexagonale vers une symétrie ditrigonale, permet le maintien d'une structure plane (Mellini, 1982; Mellini and Zanazzi, 1987). Les paramètres de maille sont a = 5,3 Å, b = 9,2 Å et c = 7,2 Å ; sa structure cristallographique est montrée dans la Figure 1.8. Les atomes d'oxygène O_2 correspondent aux atomes d'oxygène basaux dans la structure tétraédrique et les atomes d'oxygène O_1 correspondent aux apicaux.

Les atomes d'oxygène qui forment les groupes hydroxyles internes sont représentés par O_4 et les atomes d'hydrogène associés à ces atomes d'oxygène sont H_4. La liaison O_4-H_4 correspond à la liaison interne au sein de la structure des groupes hydroxyles de la lizardite. Les atomes d'oxygène qui composent les groupes hydroxyles externes sont notés O_3. Ils assurent la liaison entre les feuillets TO via des liaisons hydrogènes avec les hydrogènes notés H_3 et les oxygène basaux O_2 ; les groupes hydroxyles O_3-H_3 sont appelés groupes hydroxyles externes (Mellini, 1982 ; Benco and Smrcok, 1998). La lizardite peut aussi présenter des désordres d'empilement et donc différents polytypes.

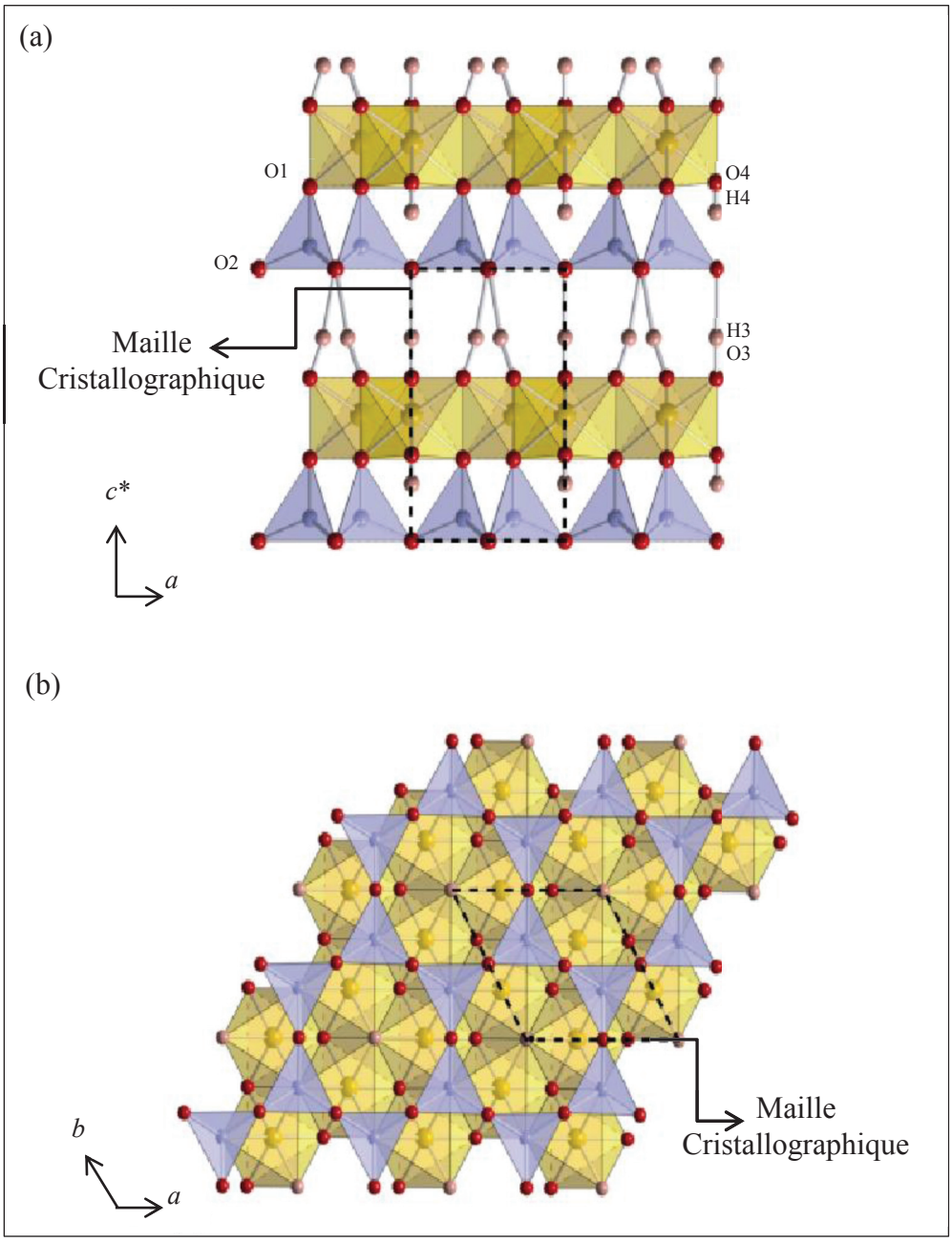


Figure 1.8: *Structure cristallographique de la lizardite-1T. (a) vue selon la direction [001] et (b) vue selon la direction [001] (Mellini, 1982). Les tétraèdres sont représentés en violet et les octaèdres en jaune. Les atomes de Si sont figurés en violet, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'hydrogène en rose et les atomes de Mg en jaune. La maille cristallographique est démarquée par le cadre noir en pointillé (source modifiée d'après Auzende, 2003).*

Structure de l'antigorite

L'antigorite possède une structure modulée le long de l'axe [001] dont la longueur d'onde de modulation peut s'exprimer soit par la longueur de la superstructure A (en Å), soit par le paramètre m, qui est le nombre de tétraèdres contenus dans une période (Fig. 1.9). La longueur d'onde de modulation peut varier entre A = 32 Å à A = 100 Å et m entre m = 13 à m = 40 (Zussman et al., 1957 ; Chapman and Zussman, 1959; Uehara and Shirozu, 1985). Le paramètre A varie pour les antigorites naturelles et peut être inhabituellement large, entre 25,7 à 51,5 Å (Uehara and Shirozu, 1985) du fait de la nature polysomatique de cette variété. Mellini and Zussman, (1986) ont indiqué une limite inférieure de ce paramètre pour l'antigorite de 33 Å.

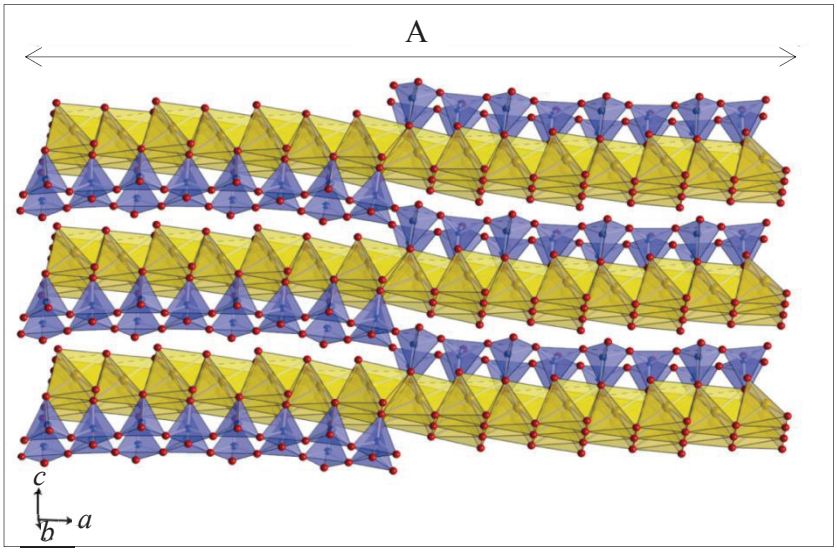


Figure 1.9: *Structure schématique de l'antigorite avec une projection a-c, où A est la longueur d'onde de la modulation (source: Auzende, 2003).*

Dans la variété des serpentines, elle est celle qui résiste aux températures les plus élevées. Les paramètres de maille de l'antigorite, dans le groupe d'espace *Pm*, sont : A = 43,505 Å, *b* = 9,251 Å et *c* = 7,263 Å, et β = 91,32°. Les paramètres *b* et *c* sont similaires à ceux de la lizardite à moins que le paramètre A varie considérablement dans la direction de modulation. La structure de l'antigorite rejoint celle de la lizardite lorsque m tend vers ∞.

Structure du chrysotile

Le chrysotile présente une morphologie cylindrique due à l'enroulement des feuillets TO à le long de l'axe [001] avec la couche O à l'extérieur et la couche T, silicatée, à l'intérieur (Fig. 1.10). Cela lui confère macroscopiquement une morphologie fibreuse, avec des fibres de faible diamètre compris entre 0,02 et 0,03 µm et un rapport de longueur sur diamètre de l'ordre de 100:1 (Hodgson, 1965). Les paramètres de maille du chrysotile sont a = 5,26 Å, b = 9,16 Å et c = 14,7 Å et sa structure cristallographique correspond au système hexagonal, comme celle de la lizardite.

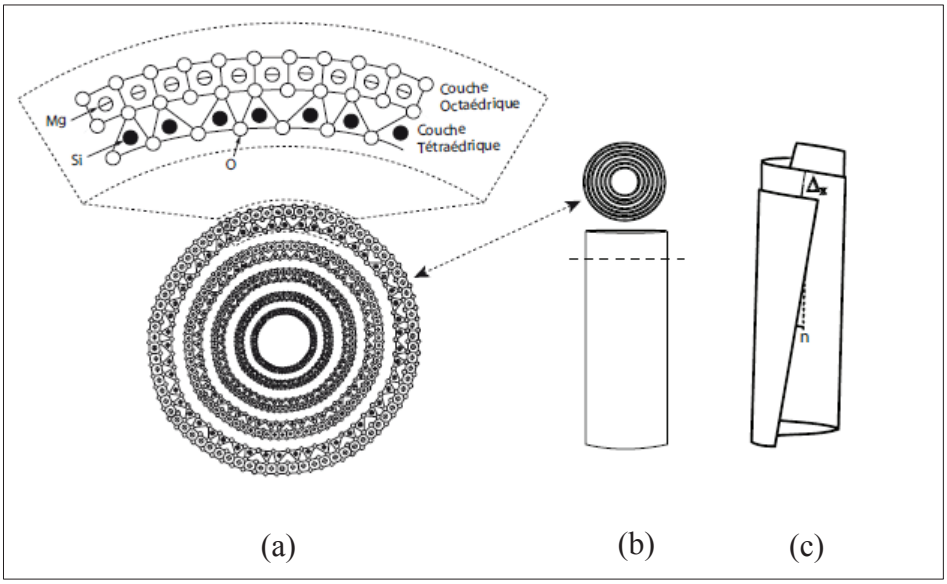


Figure 1.10: *Schéma qui représente la structure du chrysotile (a). Les deux modes d'enroulement des feuillets: (b) l'enroulement cylindrique et (c) l'enroulement en spirale (source: Ulrich, 2010).*

La composition chimique du chrysotile varie quelque peu suivant les gisements, s'approchant de la composition idéale des serpentines avec 37 – 44 % de SiO_2, 39 – 44 % de MgO et 12 – 15 % d'H_2O. Le minéral contient souvent des impuretés liées à des substitutions ou à des inclusions macroscopiques, ces dernières pouvant représenter 20 % en masse, parfois plus. Le fer et l'aluminium sont les substitutions les plus courantes, les autres pouvant être le chrome, le nickel, ou le manganèse par exemple (Hodgson, 1965).

Bien que la lizardite, l'antigorite et le chrysotile soient les types de serpentine les plus communs et les plus abondants, des microstructures plus « exotiques », de type polygonal et polyhédral ont également été identifiées (Andreani et al., 2008).

Structure polygonale et polyhédrale

La serpentine polygonale est une serpentine fibreuse qui présente une section polygonale (Fig. 11a). Dans de nombreux cas, elle peut être confondue avec le chrysotile cylindrique qui a une section circulaire. La serpentine polygonale diffère aussi du chrysotile par son diamètre plus grand (> 100 nm) (Andreani et al., 2008). Cependant, la principale différence avec le chrysolite est que sa structure par rapport à l'axe du tube est polygonalisée perpendiculairement et a donc une forme enroulée. Ce type de serpentine est généralement décrit comme étant une variété entre la lizardite plane et le chrysotile cylindrique (Mellini, 1986).

Les serpentines polyhédrales présentent des grains pseudo-sphériques formés à partir d'un empilement radial de couches (structure en « oignons » ; Fig. 11b) et qui varient de quelques nm à quelques centaines de micromètres de diamètre (Andreani et al., 2008).

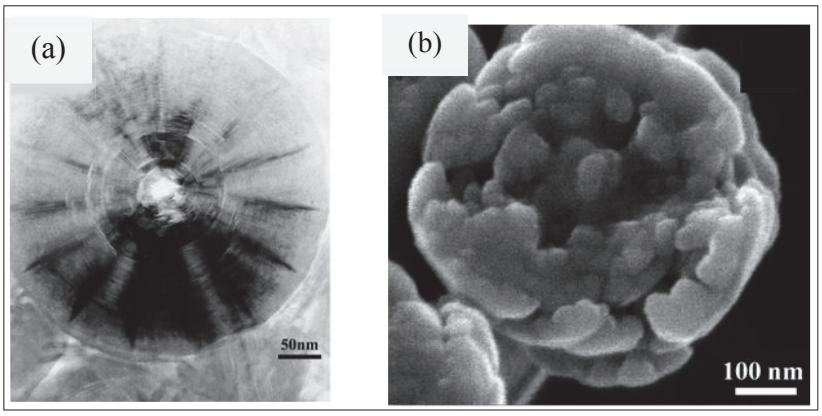


Figure 1.11 : *(a) Serpentine polygonale présentant une morphologie fibreuse et (b) serpentine polyhédrale présentant une morphologie pseudo-sphériques (source: Andreani* et al., *2008).*

PARTIE 2

Les contextes géologiques de la serpentinisation

2.1 Où la réaction de serpentinisation peut-elle avoir lieu ?

La réaction de serpentinisation peut avoir lieu dans différents contextes géologiques, lorsque des processus tectoniques permettent l'exposition des matériaux du manteau à un fluide aqueux (Schrenk et al., 2013). Cela peut se produire au niveau des dorsales océaniques, en domaine continental au sein des ophiolites et dans les zones de subduction, ce qui couvre des conditions physico-chimiques (pH, composition du fluide, température, pression) très différentes (Fig. 1.12).

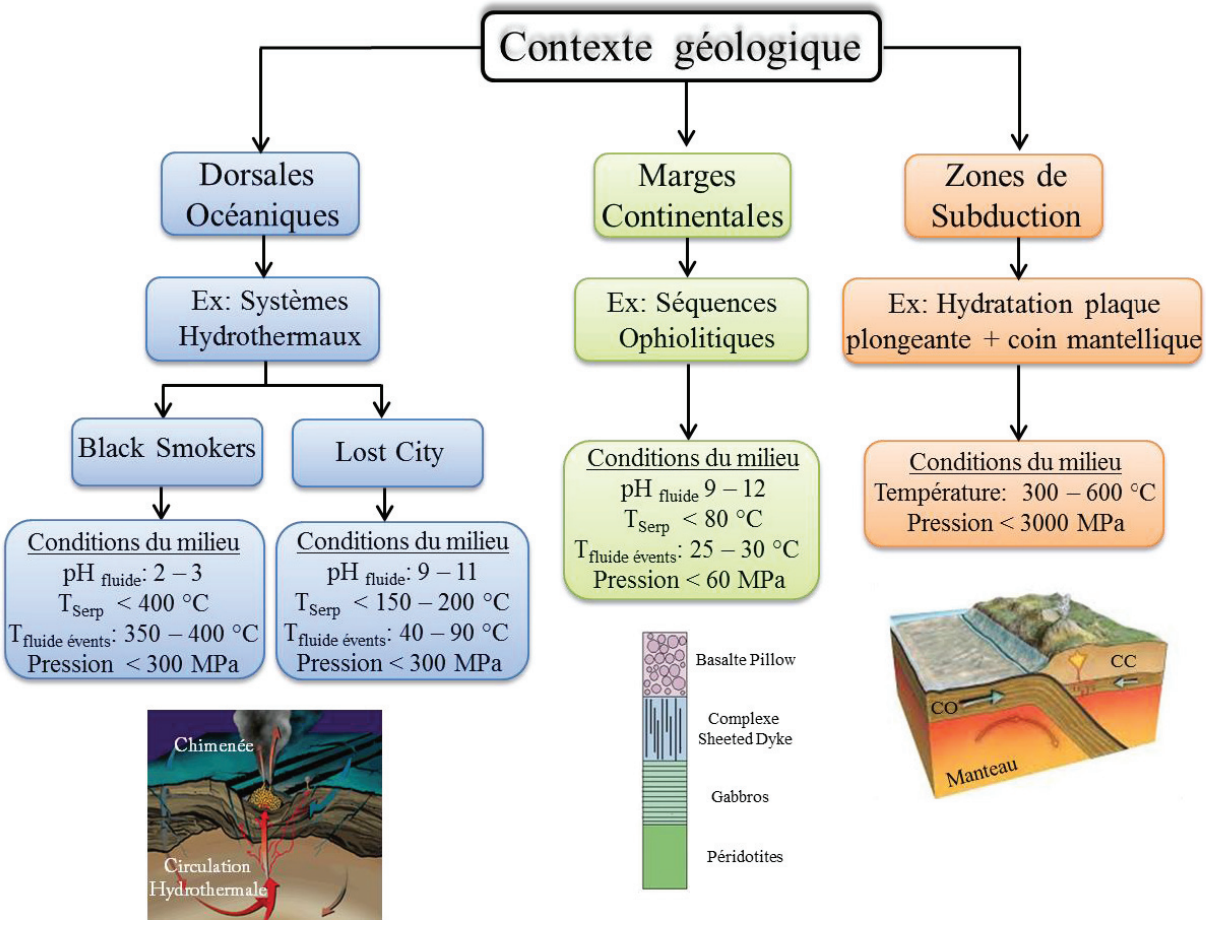


Figure 1.12: *Schéma présentant les différents contextes géologiques où la réaction de serpentinisation peut avoir lieu (T_{Serp} : température à laquelle peut avoir lieu la serpentinisation, CC : croûte continentale, CO : croûte océanique).*

2.1.1 Dorsales océaniques

Définition des dorsales océaniques

Les dorsales océaniques sont de grands monts sous-marins situés dans la partie centrale des océans terrestres. La hauteur moyenne des dorsales océaniques par rapport aux plaines abyssales est de 2000 à 3000 m et leur largeur varie de 3500 à 6700 km. Les dorsales marquent l'endroit où deux plaques lithosphériques s'écartent. Sous ces régions, le manteau subit une décompression adiabatique qui le pousse à remonter, ce qui favorise sa fusion. Ces zones sont donc actives, elles sont le lieu de sortie du magma provenant du manteau inférieur et qui se dépose des deux côtés du rift central, créant de nouveaux fragments de croûte océanique (Cannat, 1993 ; Cannat et al., 1995) (Fig. 1.13). Les laves de nature basaltique se frayent un passage à travers la croûte océanique jusqu'à entrer en contact avec l'eau de mer.

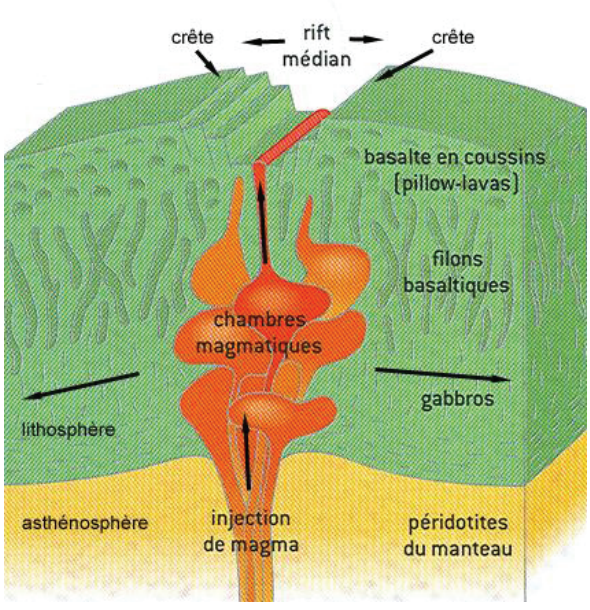


Figure 1.13 : *Représentation de la sortie du magma de l'asthénosphère à travers le rift et de son dépôt sur les deux côtés de celui-ci créant la croûte océanique (source : http://robertsix.files.wordpress.com).*

Au niveau des dorsales océanique, la lithosphère océanique ou plancher océanique est créée. Son processus de formation consiste en leur épaississement résultant du refroidissement de la partie supérieur du manteau. Ce refroidissement conduit à l'augmentation de la densité de la plaque, ainsi lorsqu'elle dépasse la densité de l'asthénosphère sous-jacente, l'équilibre se rompt et la lithosphère océanique flottant sur l'asthénosphère entre en subduction.

Le magma des dorsales provient de la fusion partielle de la péridotite de l'asthénosphère. Le mouvement ascendant dû à la convection dans la chambre magmatique, amène la péridotite chaude à remonter vers la surface. La fusion partielle de la péridotite, qui a lieu à ~1,5 GPa et 1300 °C, va conduire à la formation d'un magma de composition basaltique. Ce magma est beaucoup plus acide que la péridotite de départ et amènera la création d'une péridotite plus ultrabasique. Dans la fusion partielle des péridotites, composées principalement par de minéraux ferromagnésiennes (olivine et pyroxène) et de minéraux alumine–calciques (plagioclases), les plagioclases fondent en premier donc le liquide magmatique a une composition chimique riche en aluminium et calcium par rapport à la péridotite initiale, par conséquent une différentiation chimique se produit.

La cristallisation fractionnée a lieu dans la chambre magmatique et dépend principalement de la température. Lorsque le magma a refroidi, les cristaux d'olivine se forment tout d'abord, puis ceux de pyroxène et enfin ces de plagioclase. Le magma qui remonte à la surface est refroidi rapidement au contact avec l'eau de mer et solidifie rapidement pour donner lieu à une roche appelé *basalte* avec une structure microlithique. Cependant, quand le magma refroidit plus lentement, il conduit à la formation du complexe filonien.

Dans ce contexte, l'accrétion a lieu pendant l'expansion océanique, où la lithosphère est formée au niveau de l'axe des dorsales. Sur le plancher océanique, il y a des failles à grand rejet océanique, appelés *détachement océanique*, elles sont caractérisées pour un taux d'expansion lent (< 2,5 cm/an) et par constituent ~50 % de la longueur de la dorsale Médio-Atlantique Nord dans l'accrétion océanique (Escartin and Canales, 2011). Une récente étude fait par Escartin and Canales, (2011) a proposé un nouveau modelé d'accrétion océanique lié principalement à des détachements océaniques associés à l'activité hydrothermale. Cette activité est liée au fait que sous l'axe de la dorsale proche de la lithosphère peuvent se produire un enracinement mais aussi l'exhumation des roches en raison d'une rotation significative de celles-ci (Fig. 1.14).

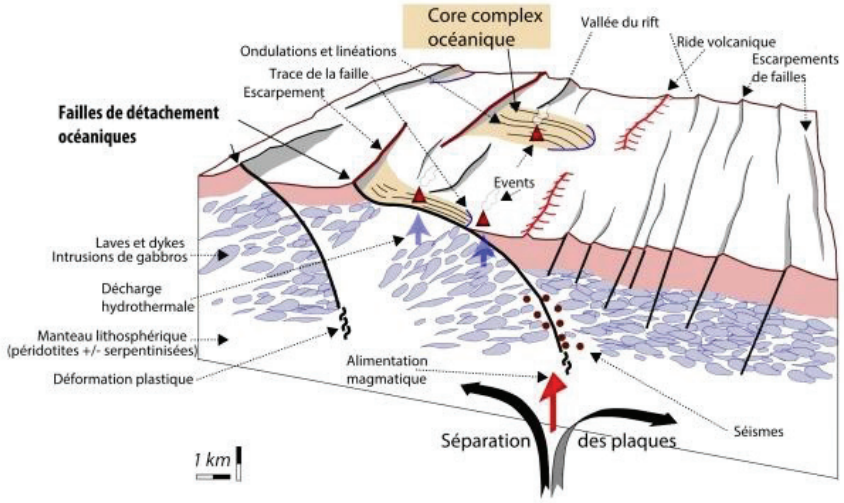


Figure 1.14 : *Schéma qui montre un modèle d'accrétion océanique proposé par Escartin and Canales, (2011) associé principalement aux détachements océaniques (source : Escartin and Canales, 2011).*

Hydrothermalisme

L'hydrothermalisme va se produit quand la croûte océanique est soumise à une forte extension, ce qui provoque l'apparition d'un grand nombre de fractures permettant à l'eau de mer de pénétrer en profondeur dans la croûte océanique, ce qui constitue la *circulation hydrothermale*. Lorsqu'elle arrive au voisinage des chambres magmatiques, l'eau se réchauffe et se charge en éléments chimiques au contact des roches. Par effet de thermosiphon, l'eau chauffée est expulsée vers la surface; son mélange avec l'eau de mer froide provoque alors la précipitation des éléments chimiques dissous (Fig. 1.15). A partir de cela et par l'accumulation de particules sur le fond marin des sources hydrothermales de grande hauteur sont formées.

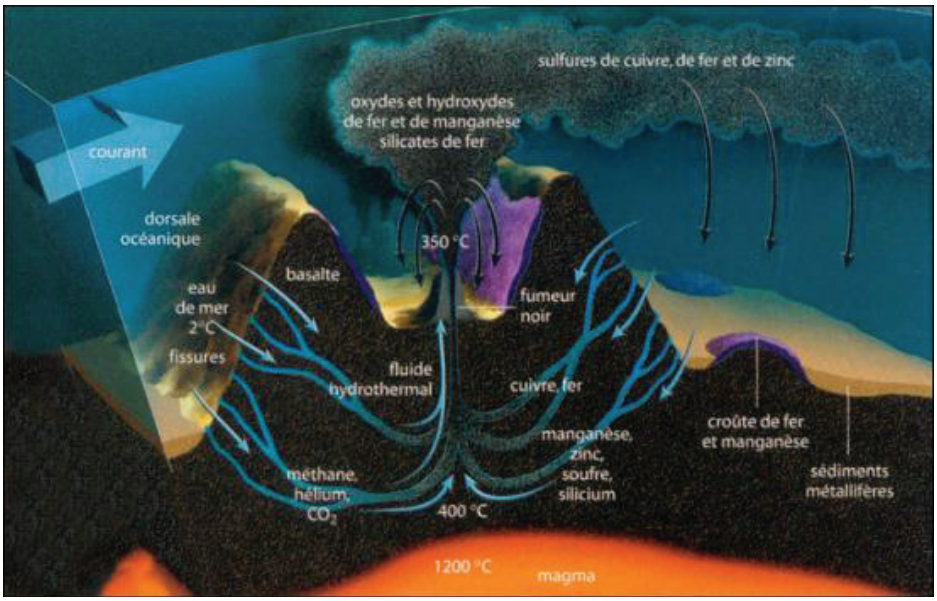


Figure 1.15 : *Représentation de la circulation hydrothermale du fluide dans les dorsales océaniques (source : http://www.google.fr/imgres.com).*

Dans la chambre magmatique, l'augmentation progressive de la température du fluide entraîne une réaction avec les roches encaissantes. L'intense activité volcanique qui règne favorise la formation de réseaux de failles permettant l'infiltration d'eau de mer dans la croûte océanique. Le fluide chaud remonte à grande vitesse, de manière quasi-adiabatique, jusqu'au plancher océanique où il forme des *cheminées hydrothermales*. Ce processus est associé à des processus de précipitation, de dissolution et à la minéralogie du protolithe. L'ensemble de ces processus constitue le « métamorphisme hydrothermal ».

La vitesse de propagation des fissures produites dans la croûte océanique est largement supérieure (plusieurs mètres par an) à la vitesse d'expansion de la dorsale (quelques cm/an) (Lister, 1974), ainsi l'activité hydrothermale, mise en jeu dans un contexte de dorsale est un processus intermittent (Lalou and Brichet, 1982 ; Lalou et al., 1993 ; Lalou et al., 1996; Kuznetsov et al., 2006). Un espace de l'ordre de 1 ou 2 m entre les fissures, ce qui est possible dans ce genre d'environnement, serait suffisant pour expliquer un refroidissement homogène à l'échelle de la croûte (Lister, 1974 ; 1980), ce refroidissement entraîne souvent une précipitation de minéraux comme les carbonates, les oxydes de fer et la silice. Dans l'activité hydrothermale, une boucle hydrothermale peut se former à partir de trois conditions

principales : (1) la présence d'une source de chaleur (généralement d'origine magmatique), c'est-à-dire qui constitue un gradient thermique, (2) un réservoir de fluides froids et (3) une zone dite de « charge et décharge » dans laquelle le fluide peut circuler et réagit avec la roche encaissante par hydrothermalisme. La boucle hydrothermale formée dans les roches ultrabasique, la circulation du fluide dans le matériau provenant du front de fissuration est alors favorisée par la cristallisation de minéraux de faible densité comme la serpentine.

Au niveau des dorsales médio-océaniques, la réaction de serpentinisation s'exprime de la manière la plus spectaculaire par la formation de sites hydrothermaux de différents types. Les deux principaux étant caractérisés par des cheminées sulfurés de type Fumeurs Noirs (« Black Smokers », en anglais) ou par des cheminées carbonatées à « Lost City », où les fluides émanant de ces évents présentent différentes conditions de pH et de température.

Sites hydrothermaux

Plus de 150 sites hydrothermaux actifs ont été découverts en domaine océanique à partir d'expéditions océanographiques. Comme le montre la Figure 1.16, ils se localisent soit aux niveaux d'arcs volcaniques associés à des zones de subduction, soit au niveau des dorsales, où ils sont le plus abondamment répertoriés.

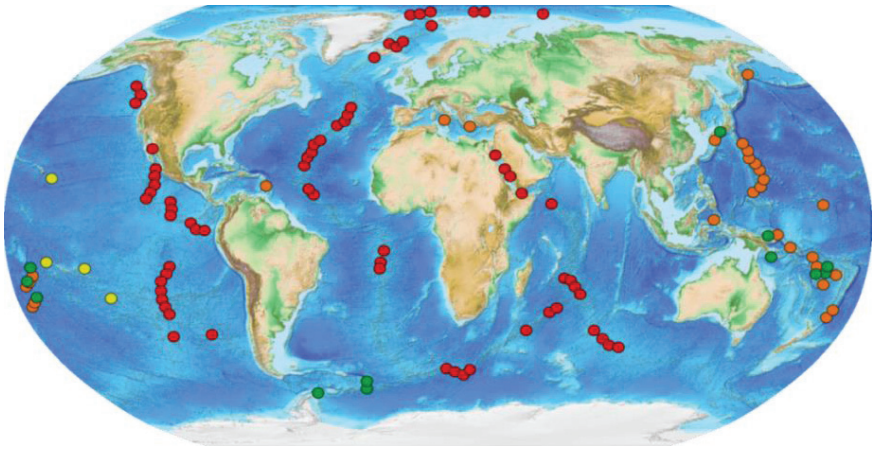


Figure 1.16 : *Représentation géographique des systèmes hydrothermaux répertoriés en domaine océanique par le NOAA. Les couleurs indiquent le type de contexte géologique, ce qui peut impliquer différents types de substratum : arcs volcaniques dorsales bassins arrière-arcs points chauds (source : http://www.pmel.noaa.gov).*

La découverte de l'hydrothermalisme océanique profond, au niveau de la dorsale océanique des Galápagos a permis d'étendre la recherche des différents types de systèmes hydrothermaux. Par exemple, en 1979 une mission américaine dirigée par John Corliss a mis en avant l'existence de véritables oasis de vie autour des cheminées hydrothermales actives; les fluides sont émis à de hautes températures et sont de couleur noire, c'est pour cette raison qu'ils sont appelés les *fumeurs noirs* (Corliss and Dymond, 1979). Cette mission américaine avait découvert à 2600 m différentes communautés animales au niveau de la dorsale des Galápagos. Dans les années 1960 et 1970, d'autres chercheurs avaient identifié différents métaux de la croûte océanique (Bonatti and Joensuu, 1966; Bostrom and Peterson, 1966; Bender et al., 1971; Corliss, 1971; Piper, 1973); ces métaux lourds (Fe, Ni, Mn) se trouvent à des concentrations élevées dans les sédiments proches des dorsales et leur présence est liée à la circulation hydrothermale. Plus récemment, le site hydrothermal de type Lost City a été découvert par Kelley et son équipe au cours d'une expédition de la Fondation Nationale de Sciences en 2000.

A ce jour, sept systèmes hydrothermaux ultrabasiques sont bien connus; la majorité de ceux-ci est située sur la dorsale médio-atlantique (Batuev et al., 1994; German et al., 1996; Kelley et al., 2001). Il existe dans ce contexte deux types de systèmes hydrothermaux, certains se trouvent à une température basse, d'autres à une température élevée. Parmi les systèmes à basse température, on dénombre le type Lost City (30° N), située sur la MAR, ainsi que le « Prony needle » (« Aiguille de prony » en Nouvelle-Calédonie), Saldanha (36°34' N) et Menez Hom (37°8′ N). Les systèmes à hautes températures sont : Rainbow (36°14′ N), Logatchev (14°45′ N) et Ashadze (12°58′ N).

Ces sites hydrothermaux constituent un milieu réducteur et favorable à la synthèse de molécules d'acides aminés et de composés organiques, et d'une multitude de précurseurs prébiotiques comme le dioxyde de carbone (CO_2), le sulfure d'hydrogène (H_2S) et le dihydrogène (H_2). Le méthane est considéré comme un des composés les plus abondants dans les crêtes hydrothermales des dorsales océaniques, à des concentrations allant jusqu'à 2,5 mmolal (McCollom and Seewald, 2001). Ces concentrations de CH_4 sont particulièrement élevées dans les systèmes hydrothermaux à substrat de serpentinites, les plus fortes teneurs étant observées sur les sites Rainbow (Charlou et al., 2002) et Lost City (Kelley et al., 2005). D'autres hydrocarbures plus lourds tels que l'éthane, l'éthène, le propane et le butane ont été identifiés dans les fluides, mais à des concentrations très basses (McCollom and Seewald,

2001). Les sources hydrothermales Black Smokers sont très différentes de celles du type Lost City, leurs différences principales sont précisées ci-dessous.

Principales différences entre les Black Smokers et le type Lost City

La fumée qui s'échappe des sources hydrothermales des Black Smokers est composée de particules métalliques et sulfurées qui précipitent lorsque les eaux s'échappent des évents à haute température (jusqu'à 400 °C) avec un pH acide (2 – 3); les cheminées ainsi formés sont sombres et tachetés en raison du mélange des minéraux sulfurés. Ces cheminées relarguent d'importants volumes d'eaux chaudes et noires (Fig. 1.17a), pouvant atteindre ~20 m de haut et 2 m de diamètre.

La source hydrothermale type Lost City est située à ~3700 km à l'est de la Floride, sur la dorsale médio-atlantique, à une profondeur de 792,5 m. Les cheminées observées au niveau de cette source hydrothermale sont composées de carbonates presque purs (Fig. 1.17b), c'est-à-dire qui ont le même matériau que le calcaire des grottes terrestres, et leur couleur varie entre blanc, crème à gris. La température maximale de l'eau à Lost City est de 90 °C, les fluides ne sont pas soumis à une température aussi élevée que celle des Black Smokers, parce que l'eau n'est pas chauffée par le magma, mais plus probablement par la chaleur libérée lors de la réaction de serpentinisation (Proskurowski et al., 2008), qui aurait lieu à des températures plus basses, < 250 °C.

Les micro-organismes prospèrent à la fois dans les fluides de ventilation alcalins, tels que ceux du type Lost City, et dans les eaux acides, telles que celles des Black Smokers. Les microbes du type Lost City vivent de méthane et d'hydrogène alors que la principale source d'énergie pour la vie dans les Black Smokers est le dioxyde de carbone (Proskurowski et al., 2008), qui se trouve habituellement dissous dans l'eau de mer, et principalement dans les fluides qui sortent de ces fumeurs (~5 – 16 mM ; Charlou et al., 2002). Les sources hydrothermales des Black Smokers peuvent également se trouver sur des gabbros et serpentinites, ainsi les microbes peuvent avoir une source d'énergie provenant de l'H_2 et de CH_4.

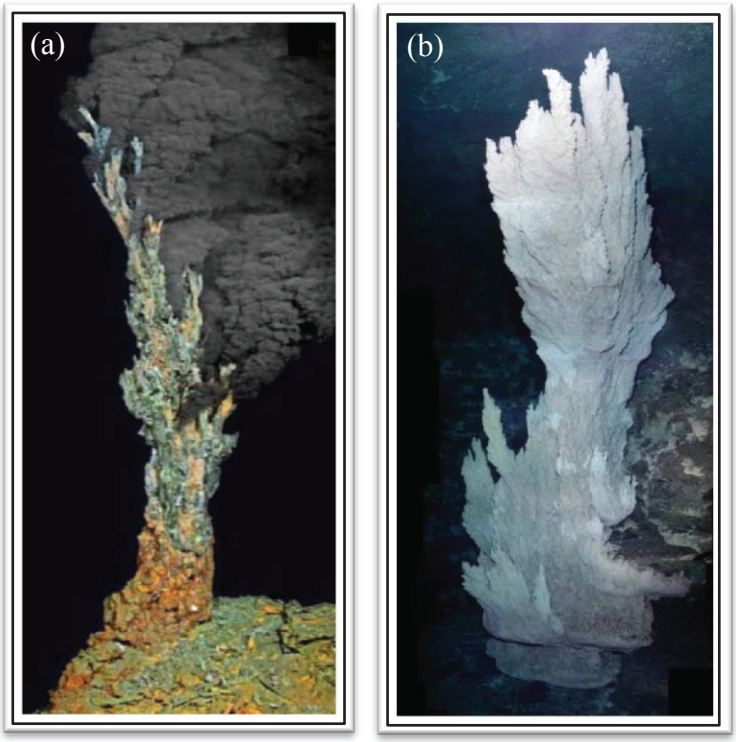


Figure 1.17: *Sites hydrothermaux (a) Black Smokers et (b) type Lost City (source des photographies (a) Logatchev site Petersen et al., 2009 et (b) Expédition de la National Science Foundation, 2003).*

2.1.2 Séquences ophiolitiques

Les ophiolites sont des fragments de lithosphère océanique disloquée par la tectonique des plaques, c'est-à-dire qu'ils sont créés aux dorsales et obductés sur une plaque continentale. Les faciès types présents dans un assemblage ophiolitique sont, de bas en haut: une unité ultramafique constituée en proportions variables de hazburgite, lherzolite et/ou dunite ; une unité gabbroïque, un complexe filonien basique et un complexe volcanique basique constitué de laves en coussins qui se sont épanchées sur la plancher océanique (pillow lavas) (Dilek, 2003). Les ophiolites peuvent être formés dans une zone de supra subduction qui comprend les ophiolites produits dans deux contextes : bassin d'arrière arc ou d'avant arc (Pearce and Cann, 1973 ; Pearce et al., 1984 ; Shervais, 2001), et peuvent également être formés au niveau d'une ride médio-océanique (Nicolas and Boudier, 2003).

Dans les séquences ophiolitiques, la réaction de serpentinisation a pu se produire dans le passé, en contexte océanique, mais peut aussi se produire aujourd'hui, tout au long de la marge continentale. À ce jour, plusieurs séquences ophiolitiques présentant des traces d'une serpentinisation active ont été découvertes; leurs différentes caractéristiques dépendent des ions dissous dans le fluide aqueux et des sédiments marins associés à l'environnement, parmi lesquels figurent:

- L'ophiolite d'Oman, dans laquel les eaux météoriques percolent à travers des affleurements de croûte (basaltes, cumulas gabbroïques) et de manteau (péridotites) océanique fracturés, ainsi que le long de la semelle basale qui a accommodé l'obduction de la lithosphère au Crétacé.

  L'ophiolite Samail au sultanat d'Oman, considérée comme l'une des plus grandes du monde, couvrant 350 km de long et 40 km de large, offre une coupe géologique de la croûte océanique jusqu'au manteau supérieur (Neal and Stanger, 1983 ; Nicolas et al., 2000). Dans l'ophiolite, les eaux météoriques percolent à travers des affleurements de croûte (basaltes, cumulas gabbroïques) et de manteau (péridotites) océanique fracturés ainsi que le long de la semelle basale qui a accommodé l'obduction de la lithosphère au Crétacé (Chavagnac et al., 2013).

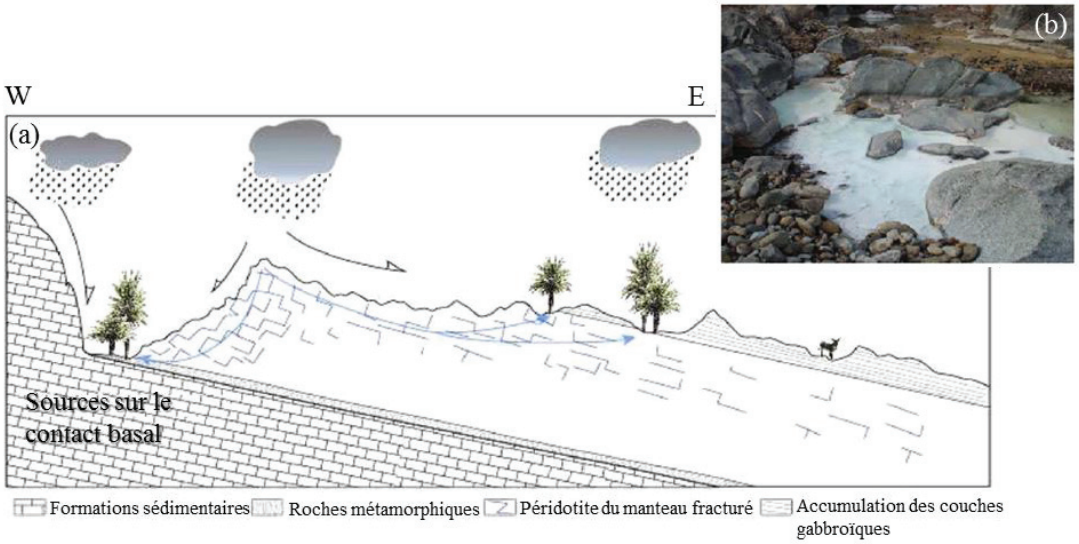


Figure 1.18 : *(a) Géométrie de l'ophiolite d'Oman et ses principaux contacts lithologique et (b) l'eau hyperalcaline où figure sur la surface de l'eau la précipitation de $CaCO_3$ en raison de l'absorption du CO_2 atmosphérique (source modifiée d'après Chavagnac et al., 2013).*

Dans l'ophiolite d'Oman, les concentrations d'hydrogène, de méthane et des composés de chaînes courtes d'hydrocarbures sont élevées et le fluide a un pH alcalin (Fritz et al., 1992 ; Monnin et al., 2014). La production de CH_4 est généralement liée à la présence d'H_2, produit à partir de la réaction de serpentinisation. Dans ce contexte, le méthane d'origine biogénique peut provenir de la fermentation bactérienne de la matière organique souterraine d'origine biologique sédimentées, de la diagenèse ou du cracking thermique de kérogène. D'autres études ont révélé la formation de veines de carbonates à partir de l'interaction des péridotites avec de l'eau météorique à des températures inférieures à 60 °C (Barnes et al., 1978; Nicolas et al., 2000; Kelemen and Matter, 2008 ; Kelemen et al., 2011).

- les ophiolites "Coast Range" et "Josephine" sont situés respectivement à l'ouest des États-Unis, sur la côte Californienne et dans les montagnes Klamath. Dans ces séquences ophiolitiques la plupart des roches faisaient partie d'une prime d'accrétion sur la marge continentale de la Lauraisie en raison de la subduction ayant eu lieu pendant le Jurassique. Ces séquences sont caractérisées par une source de Ca-OH issue des fuites qui émanent des roches à des températures inférieures à 50 °C (Barnes et al., 1967; Barnes and O'Neil, 1971).

- l'ophiolite de "Gruppo di Voltri" en Italie consiste en plusieurs unités d'associations péridotite-gabbro métamorphisé et des séquences metavolcaniques, et date du Jurassique (Messiga et al., 1983). Cette formation ophiolitique a une surface d'environ 17x15 km et un gradient d'altitude jusqu'à 1001 m (Punta Martin). Elle est caractérisée par des dépôts de carbonates et un pH du fluide compris entre 10,5 et 12 (Cipolli et al., 2004).

- l'ophiolite "The Bay of Islands" au Canada se trouve dans le complexe Newfoundland dans le système Appalachian ; cette séquence a été formée à partir de la lithosphère océanique du Paléozoïque (Church and Stevens, 1971; Church and Riccio, 1977). Cette formation ophiolitique est caractérisée par des émanations de H_2 (~1 mg/l) et de CH_4 (~0,3 mg/l) lorsque le terrain est complètement serpentinisé; le pH du fluide est > 12 (Szponar et al., 2012).

- l'ophiolite "The Zambales" aux Philippines a été formée à partir d'une zone de supra subduction à la limite de deux plaques convergentes, dans un contexte de bassin d'arrière-arc (Shervais, 2001). Cette formation ophiolitique est caractérisée par une source de gaz volatils produits à partir de l'hydratation des péridotites (Abrajano et al., 1990). À des températures < 200 °C la serpentine, le talc et les amphiboles sont formés principalement dans les zones de failles (Hawkins and Evans, 1983).

- l'ophiolite "The Tekirova" en Turquie a été formée dans le complexe Antalaya à partir de roches sédimentaires et volcaniques du Mésozoïque (Woodcock and Robertson, 1984). Différents études ont révélé d'importantes quantités de CH_4, dont la production est estimée être de 150 à 190 tonnes par an, ainsi que d'importantes quantités d'H_2 (Etiope et al., 2011) qui sont générées à partir de la serpentinisation et qui réagissent avec le CO_2 dissous dans le milieu pour produire du méthane abiotique à des températures hautes, entre 150 – 200 °C (Fiebig et al., 2007 ; Hosgormez et al., 2008 ; Taran et al., 2010).

2.1.3 Zones de subduction

Dans les zones de subduction la serpentinisation est principalement associée à l'hydratation du coin mantellique par la plaque en subduction comme dans le cas du système "Mariana Forearc" par exemple, où la plaque du Pacifique est subductée sous la plaque des Philippines (Fryer, 2012).

Au cours du processus de subduction, la lithosphère océanique est déshydratée à une profondeur d'environ 150 – 200 Km, ce qui conduit à la formation de serpentine dans le manteau par les minéraux hydratés impliqués dans le transport en eaux profondes. Cette production est favorisée par la haute pression à 200 Km de profondeur (Schmit and Poli, 1998 ; Ulmer et al., 1999). D'autre part, au-dessus de la plaque ou du bloc déshydraté, les fluides hydratés montent, ce qui se produit par des réactions de déshydratation métamorphique et par l'activation de la fusion partielle dans la région des arcs magmatiques (Reynard et al., 2007).

De nombreuses serpentines ont été reconnues dans les zones de paléo-subduction et pourraient en fait être responsables de l'exhumation des roches à des pressions très élevées.

De plus, dans la partie sud de ce système, des volcans de boue sont associés à la subduction, comme dans la mer caraïbe (Bonatti and Micharl, 1989 ; Ohara et al., 2011). Ces volcans de boue sont composés de serpentinites, et présentent des fluides riches en H_2, CH_4, formate et acétate avec un pH > 12,5 (Haggerty and Fisher, 1992; Mottl et al., 2003).

Dans cette étude, les réactions chimiques ont été effectuées dans des conditions physico-chimiques caractéristiques des systèmes hydrothermaux formés dans les dorsales océaniques.

PARTIE 3

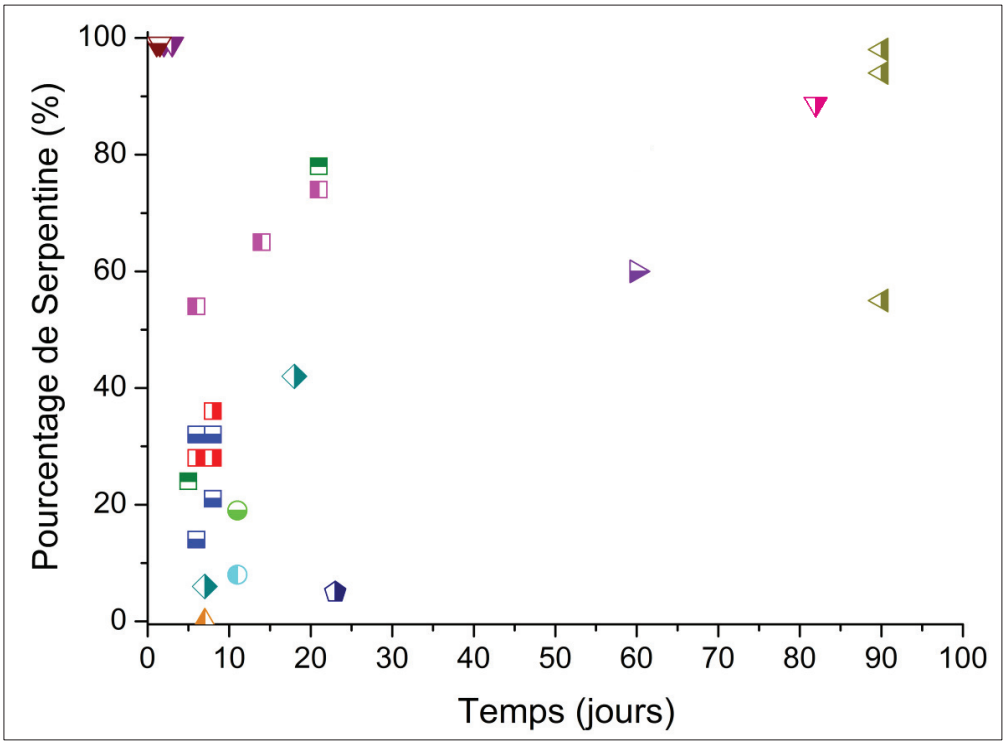
La serpentinisation en conditions expérimentales

3.1 Études expérimentales de la réaction de serpentinisation

À ce jour, plusieurs études de la réaction de serpentinisation ont été réalisées expérimentalement afin d'évaluer la cinétique et les mécanismes de réaction, en tenant compte des principales variables suivantes : température, pression, rapport eau-roche, taille des grains des minéraux, pH et composition du fluide avec également pour objectif de comparer ces résultats avec ce qui se passe dans les systèmes naturels et d'identifier les variables qui favorisent cette réaction. Une série de résultats expérimentaux obtenus par différents auteurs, classés en fonction des conditions de températures hautes ($200 \leq T \leq 400$ °C) et basses ($25 \leq T \leq 100$ °C) sont décrits ci-dessous.

À hautes températures

La plupart des études expérimentales de la réaction de serpentinisation ont été faites dans une gamme de pression comprise entre $1{,}6 \leq P \leq 300$ MPa et à des hautes températures comprises entre $200 \leq T \leq 400$ °C. Les différentes études expérimentales réalisées jusqu'à aujourd'hui sont présentées en détail ci-dessous. La Fig. 1.19 montre les principales données obtenues expérimentalement par la conversion de l'olivine et/ou du pyroxène en serpentine en conditions hydrothermales typiques de la lithosphère océanique au niveau des dorsales lentes (< 8 km de profondeur). Ces conditions sont celles qui se rapprochent le plus de celles qui ont été utilisées dans cette étude. Les réactions effectuées avec l'eau pure/salée ont été réalisées avec une durée comprise entre ~5 et 85 jours et la conversion maximale en serpentine a été ~89 % avec l'olivine, ~75 % avec le pyroxène et ~80 % avec le mélange olivine+pyroxène pour des durées variables.



Ol 200°C 340°C (200-300MPa)[1]; En (340°C,200-300MPa)[1]; Ol+En (340°C,200-300MPa)[1]; Ol 200°C 340°C (100MPa) [2]; Ol (300°C, 30MPa)[3]; Ol (300°C, 50MPa) [4]; Ol (200°C-1,6 MPa; pH=13,5) [5]; Ol (200°C, 20MPa)[6]; Ol (300°C, 200MPa; sans Al) [7]; Ol (200°C, 200MPa; avec Al) [7]; Ol (300°C, 200MPa; avec Al) [7]; Ol (200°C-1,6 MPa; pH~9) [8].
([1]Martin and Fyfe, 1970; [2]Wagner and Ernst, 1983; [3]Marcaillou et al., 2011; [4]Malvoisin et al, 2012; [5]Lafay et al, 2012; [6]Godard et al., 2013; [7]Andreani et al., 2013; [8]Lafay et al, 2014).

Figure 1.19 : *Etudes expérimentales de la réaction de serpentinisation dans des conditions hydrothermales à des hautes conditions de température entre 200 ≤ T ≤ 400 °C et des pressions comprises entre 1,6 ≤ P ≤ 300 MPa, les plus proches de celles utilisées dans cette étude.*

Dans les années 70 et 80, deux études expérimentales des réactions d'hydratation ont été réalisées en utilisant de l'olivine et le pyroxène afin de déterminer la cinétique et les mécanismes des réactions dans des conditions hydrothermales. Martin & Fyfe, (1970) ont utilisé des capsules d'or scellées avec une quantité d'eau contrôlée, avec une gamme de température comprise entre 200 et 400 °C et une pression entre 200 et 300 MPa. A la fin du temps de réaction, les capsules ont été ouvertes et les solides ont été caractérisés par DRX. Les taux d'hydratation de l'enstatite, de la forstérite et du mélange de ces deux minéraux ont été évalués en couplant une quantification par DRX et une double pesée, avant et après la

réaction, afin d'estimer l'augmentation du poids liée à l'eau incorporée dans les produits hydratés. L'olivine utilisée était naturelle et synthétique et l'enstatite synthétique avec une taille de grains comprise entre 59 et 175 μm et le seul fluide utilisé était l'eau. Les expériences ont été réalisées avec différents rapports roche/fluide pendant 21 jours. La réaction qui s'effectuée avec la forstérite seule produit de l'antigorite entre 250 et 300 °C, tandis que l'hydratation de l'enstatite conduit à la formation de chrysotile, à des températures inférieures à 400 °C. À des températures > 400 °C, la formation de talc a été observée. Dans ces expériences, le pourcentage de conversion en serpentine en six jours de réaction a été : avec l'olivine ~29 % à 200 °C et ~14 % à 340 °C, avec l'enstatite ~54 % et avec l'olivine+enstatite ~24 % à 340 °C (Fig. 1.19). La conversion de ces deux minéraux est favorisée par l'augmentation de la quantité relative d'eau, en raison de la faible solubilité de la brucite, ce qui conduit à la dissolution incongruante de la forstérite. Dans cette étude, il a été déterminé que la réaction est contrôlée par une interface qui se forme entre la surface du minéral et le fluide. Cette interface est formée en plusieurs étapes: (1) la dissolution du réactif, (2) l'adsorption des ions ou des complexes dans les sites "actifs" sur la surface du réactif, (3) la formation des noyaux des produits, (4) la croissance de ces noyaux, (5) la formation de la couche de la surface et (f) le déplacement ou changement de cette interface avec le temps (croissance). Cela suggère que, dans une réaction dans laquelle une interface est formée, une partie de ces étapes va contrôler et/ou limiter la cinétique de la réaction, ce que l'on peut définir comme l'étape lente de la réaction. Selon les résultats obtenus dans cette étude, les auteurs ont conclu que le processus de serpentinisation dans la nature se produit à une vitesse contrôlée par le transport de l'eau et la diffusion des éléments dans la phase liquide qui peuvent être géologiquement lents.

Une autre étude des taux de réaction d'hydratation et de déshydratation dans le système $MgO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ a été effectuée par Wegner and Ernst, (1983). Cette étude a été faite à partir de la courbe par l'équilibre 2forstérite + $3H_2O$ = serpentine + brucite, déterminée par Johannes, (1968) et Evans et al., (1976). La réaction d'hydratation a été faite avec l'olivine, dont la taille des particules était comprise entre 36 et 149 μm, et menée dans une gamme de températures comprises entre 188 – 388 °C et entre 100 – 300 MPa. La majorité des réactions ont été faites avec un rapport eau/roche égal à 5 et la durée des réactions était comprise entre 5 et 60 jours. La forstérite utilisée dans l'étude a été synthétisée, la composition en poids utilisée était 42,9 SiO_2; 57,3 MgO et 0,02 FeO. Ces expériences ont était faites au sein de

capsules d'Ag scellées par soudage et les solides ont été analysés par DRX à la fin du temps établi. Dans les conditions de réaction, la lizardite, le chrysotile et la brucite ont été formés. Le pourcentage de conversion en serpentine à partir de ces réactions a été entre ~6 et 20 % en 11 jours (Fig. 1.19), ce qui dépend principalement de la température ainsi que de la pression. L'énergie d'activation diminue lorsque la pression augmente. A 100 MPa l'énergie d'activation était égale à 30 kJ/mol tandis qu'à 300 MPa elle était de 25 kJ/mol. Dans cette étude, Wegner and Ernst, (1983) ont reporté une valeur maximale de conversion de l'olivine en serpentine à 310 °C tandis que Martin & Fyfe, (1970) ont reporté cette valeur à 250 °C.

Dans des années 90, les études expérimentale des gaz qui peuvent se former à partir de la réaction de serpentinisation ont commencé à être réalisées, principalement à partir de l'hydratation de l'olivine en conditions hydrothermales. Berndt et al., (1996) ont étudié le comportement des espèces de gaz au cours de la serpentinisation de l'olivine à température et pression hautes, en tenant compte des réactions génératrices des gaz. Dans cette étude, l'olivine, avec une taille de particule de ≤ 75 μm, et un fluide avec une composition 0,5 m NaCl et 8,9 m $NaHCO_3$ ont été utilisées. Les réactions ont été réalisées à 300 °C et 50 MPa pendant 69 jours. Ces réactions ont été faites dans un autoclave d'acier et les réactif ont été chargés dans une cellule flexible de réaction d'Au/Ti scellée à l'autoclave. L'échantillonnage a été effectué périodiquement avec des seringues étanches au gaz et analysé par chromatographie de gaz. Les résultat ont montré qu'une fraction significative du CO_2 a été convertie en gaz d'hydrocarbures (~1%), et qu'une fraction importante (> 75%) a été réduite et convertie en minéraux carbonés; il y a également eu une augmentation progressive d'H_2, de presque 0 à 158 mmol/kg d'olivine et de 64 μmol de CH_4 à la fin de l'expérience, conduisant à une augmentation systématique des concentrations de CH_4, C_2H_6 et C_3H_8 tout au long de l'expérience.

D'autres études expérimentales de la réaction de serpentinisation (McCollom et al., 1999; McCollom & Simoneit, 1999; McCollom, 2000; Rushdi & Simoneit, 2001, Rushdi & Simoneit, 2004; Rushdi & Simoneit, 2006; Seewald et al., 2006; Konn, 2009) ont montré que les différents composés organiques, principalement des hydrocarbures saturés, sont produits à partir de la réaction de type Fisher-Tropsch (*FTT*) dans des conditions hydrothermales, en présence de CO_2 en tant que source de carbone. D'autres études faites dans les mêmes conditions hydrothermales ont révélé la synthèse abiotique d'acides aminés, qui sont une source importante de protéines nécessaires pour le développement des organismes vivants

(Brandes et al., 1998). Une étude expérimentale utilisant un modèle de trajet de réaction plutôt qu'un modèle d'équilibre de phase dans le but d'évaluer les facteurs qui affectant la distribution des ions ferreux qui se trouvent dans l'olivine et le pyroxène a été effectuée par McCollom & Bach, (2009). Les facteurs considérés dans cette étude ont été la température, le rapport eau/roche, la composition du fluide et la composition de la roche. Il a été déterminé que tous ces facteurs influent sur la quantité et le taux de production d'H_2 dans la réaction de serpentinisation et que celui-ci peut atteindre des ordres de grandeur entre 10 – 26 mM dans une gamme de température entre 300 et 325 °C.

Une étude de la production d'H_2 associé à la serpentinisation de la péridotite à partir de l'état d'oxydation du fer a été effectuée par Marcaillou et al., (2011). Ils ont étudié expérimentalement l'altération de lherzolite dans l'eau pure à 300 °C et 30 MPa entre 7 et 70 jours dans un autoclave de 250 ml de capacité. L'échantillonnage de la fraction gazeuse a été prélevé *in situ* en utilisant un système régulateur couplé à l'autoclave. L'oxydation du fer a été analysée par spectroscopie d'absorption des rayons X : 6 % et 42 % de serpentine ont été obtenus respectivement en 7 et 18 jours (Fig. 1.19) ; et entre 0,002 et 0,014 moles d'H_2. Ces résultat ont été comparés à un processus modélisé thermodynamiquement et cela a permis de déterminer que la quantité de Fe^{3+} dans les péridotites dépend du temps d'altération mais aussi que la production d'H_2 se fait en trois étapes principales : 1) la première est la cristallisation de la magnétite, 2) l'étape intermédiaire, pendant laquelle la serpentine incorpore des ions Fe^{3+}, joue un rôle important dans la formation d'H_2 et 3) l'étape finale, pendant laquelle la quantité de magnétite augmente entre ~2 à 5 % dans l'assemblage minéral. Cette étude a permis de constater que le rapport Fe^{3+}/Fe est linéairement dépendant de la production d'H_2, ainsi comme que la production d'H_2 est significative principalement entre 10 et 25 jours.

La production d'H_2 et de CH_4 a été étudiée par Jones et al., (2010) et Oze et al., (2012) à 200 °C et 30 MPa à partir de la serpentinisation de l'olivine. Les deux études ont permis de déterminer que les concentrations d'H_2 et de CH_4 augmentent progressivement au cours du temps. Les expériences hydrothermales effectuées par Jones et al., (2010) ont été réalisées dans des cellules flexibles de réaction en Au/Ti scellé dans un autoclave d'acier Cr-V. L'olivine de 100 µm a été mélangée avec la chromite, le fluide utilisé était composé de KCl, $CaCl_2$ et NaCl, ce qui correspond à la composition de l'eau chimique dans les dorsales océaniques. Du $NaHCO_3$ a également été ajouté afin d'avoir une source supplémentaire de carbone. Au-delà de la quantité d'H_2 et de CH_4, la quantité totale de carbone inorganique

produit dans cette étude a été déterminée, soit 3,68 mmol H_2/kg d'olivine et 0,08 mmol CH_4/kg d'olivine en 400 heures. Le chrysotile, la magnétite et des solides organiques ont été observés. Une compétition thermodynamique entre l'incorporation de Fe(II) dans la phase solide des carbonates et l'oxydation de la magnétite, qui favorise la production d'H_2 et de CH_4, a été mise en évidence. Ainsi, la présence d'une source de carbone inorganique dans des systèmes hydrothermaux pourrait être défavorable à la production de CH_4 abiotique. Les expériences réalisées par Oze et al., (2012) ont été effectuées avec les même matériaux et conditions de réactions employés que dans celles de Jones et al., (2010), mais en l'absence de une source de carbone. La présence de chromite ne modifie pas la vitesse d'hydratation de l'olivine et n'augmente pas non plus la production d'H_2, les produits formés dans ces réactions sont les mêmes avec et sans chromite. La production d'H_2 est du même ordre que celle obtenue par Jones et al., (2010), ce qui est lié à la taille des particules de l'olivine, c'est-à-dire qu'elle est favorisée par des particules très fines plutôt que par l'olivine granulaire. La formation de CH_4 est associée à la magnétite formée dans ces réactions, donc la réaction est catalysée par ce minéral à partir de la réaction *FTT*. La production de CH_4 entre 0,004 – 0,036 mmol/kg d'olivine est associée principalement à la production d'H_2 et non à la composition du fluide ; l'H_2 formé dans ces réactions est d'autant plus consommé que du CH_4 est produit.

Plus récemment, plusieurs études de l'altération de l'olivine ont été effectuées en utilisant différents méthodes d'analyse, principalement pour déterminer la cinétique de réaction de serpentinisation sous différentes conditions de pression et température, et aussi en considérant le pH du fluide. La majorité de ces auteurs ont déterminé que le mécanisme de réaction est donné par un processus de dissolution-précipitation. Malvoisin et al., (2012) ont évalué le degré de serpentinisation dans les péridotites océaniques en utilisant la méthode magnétique de haute sensibilité qui utilise les propriétés magnétiques de la magnétite et permet de suivre le progrès de la réaction à partir de la saturation rémanente *in situ* des produits réactionnels. Les réactions ont été effectuées avec de l'olivine (1 et 150 μm) en présence d'eau pure ou avec une solution aqueuse de NaCl (33 g/l), entre 250 et 350 °C et à 50 MPa pendant 9 et 514 jours. En ~84 jours de réaction, 89 % de l'olivine a été transformé en serpentine avec une taille de grain entre 5 – 15 μm (Fig. 1.19). L'existence d'une relation linéaire entre la production de magnétite et le progrès de la réaction a été constatée ; la proportion des phases hydratées et le progrès de la réaction de serpentinisation dépendent principalement de la quantité de fer incorporée dans les produits que sont la lizardite, la magnétite et la brucite. A partir de ces réactions, il a été déterminé que la cinétique de serpentinisation est inversement

proportionnelle à l'area de la surface initiale des grains d'olivine et il a été suggéré que le processus limitant de la serpentinisation est la vitesse de dissolution des grains d'olivine. Les auteurs suggèrent que la cinétique de serpentinisation dans ces expériences ressemble à celle des systèmes naturels, en particulier dans la croûte océanique où l'eau est présente.

Deux études expérimentales sur la vitesse de serpentinisation en conditions alcalines ont été faites par Lafay et al., (2012) et Lafay et al., (2014) avec les mêmes conditions de température et pression. Une analyse thermogravimétrique différentielle a permis d'étudier le processus et la cinétique de serpentinisation de l'olivine. Lafay et al., (2012) ont réalisé les expériences dans une cellule de téflon placée dans un autoclave et les expériences ont était faites à 150 °C et 0,5 MPa et 200 °C et 1,6 MPa, avec une durée entre 3 heures et 90 jours. La taille des particules de l'olivine a été comprise entre < 30 et < 150 µm et un fluide de pH égal à 13,5; tamponné par une solution de NaOH 1 M. Cette étude a conduit à déterminer que l'olivine a été remplacée uniquement par le chrysotile et la brucite et que la transformation complète de l'olivine en serpentine dépend de la taille des grains. A 90 jours, avec une taille de grains entre 56 – 150 µm, 55 % de l'olivine ont été transformés en serpentine ; entre 30 – 56 µm 94 % et < 30 µm 98 % (Fig. 1.19). La cinétique a été déterminée à partir d'un modèle de cinétique de pseudo-deuxième ordre et les auteurs ont suggéré que la première étape de la réaction en milieu alcalin consiste en une dissolution rapide des grains d'olivine associés à des fissures de dissolution préférentielle caractéristiques comme les « etch pits » (Brantley, 2008 ; Lafay et al., 2012), cette observation laisse à penser que l'altération de l'olivine comprend un processus de dissolution-précipitation.

Lafay et al., (2014) ont réalisé des expériences avec des grains d'olivine de taille < 30 µm puisqu'il a été déterminé que la vitesse de serpentinisation est favorisée par une diminution de la taille de grain de l'olivine (Lafay et al., 2012 ; Malvoisin et al., 2012). Lafay et al., (2014) a utilisé un fluide à pH basique obtenu par dosage de $NaHCO_3$ ~1 M et d'autres expériences ont également été faites à pH acide en utilisant une solution de HCl. Ces récitons ont été réalisés à 200 °C et ~1,6 MPa entre 10 et 180 jours. Entre les produits de réaction, la lizardite a été formée et la magnésite a précipité trois jours après le début des expériences, et après 60 jours de réaction, 60 % de serpentine ont été formés (Fig. 1.19). La cinétique a été déterminée à partir d'un modèle de pseudo-deuxième ordre pour décrire des interactions solide-fluide. Le mécanisme de réaction implique un processus de dissolution de l'olivine, comme l'ont proposé également Lafay et al., (2012) et Malvoisin et al., (2012). Cette dernière étude a mis

en avant le fait que la serpentinisation dans un milieu acide présente une vitesse de réaction plus lente que dans un milieu basique; le processus d'altération de l'olivine est donc retardé significativement.

La majorité des études expérimentales ont été faites dans des systèmes fermés où le fluide et la roche (généralement en poudre) sont directement en contact. Cependant, dans des systèmes naturels, la porosité et la perméabilité jouent un rôle essentiel dans le transport du fluide dans la roche et peuvent affecter la vitesse des réactions naturelles. Une étude expérimentale de l'hydratation de l'olivine par percolation réactive (conditions hydrodynamiques) a été effectuée par Godard et al., (2013) afin d'étudier l'évolution des paramètres hydrodynamiques au cours de la serpentinisation dans des agrégats synthétiques d'olivine (frittés). Les propriétés hydrodynamiques permettent d'évaluer le transfert de matière dans la roche et le bilan de masse permet de connaître la quantité de roche transformée à la fin de la réaction; tout en quantifiant la porosité et perméabilité de la roche. Les expériences ont été réalisées avec l'olivine dont la taille de grain était comprise entre 150 et 300 μm et un fluide avec des sels de chlorure, de nitrate et de bicarbonate à pH 8,2 (0,2 ml/h); la température et la pression utilisées étaient respectivement de 190 °C et 19 MPa, pendant 23 jours. Dans ces réactions, de la proto-serpentine, de la brucite et de l'oxyde de fer ont été formés. La conversion d'olivine en proto-serpentine a été entre 0,2 et 0,5 % pds par jour, et 8 % de serpentine ont été obtenus à la fin de l'expérience (Fig. 1.19). Il a été déterminé que pendant l'interaction fluide-roche, la serpentinisation se produit à partir d'une combinaison de procédés chimiques qui se déroulent à des moments différents et que les concentrations des fluides sont indépendantes de la vitesse du flux entrant. La cinétique de la réaction est dominée par un processus de dissolution-précipitation, et la précipitation des phases secondaires se produit plus rapidement. Les auteurs ont conclu que la vitesse de conversion est rapide au cours du temps géologique quand le processus chimique et hydrodynamique est associé à l'hydratation de la lithosphère océanique.

Andreani et al., (2013) ont évalué l'altération de l'olivine dans des conditions hydrothermales en présence d'aluminium. L'étude a été effectuée avec de l'olivine dont la taille des particules était > 32 μm et un fluide à pH 7, composé de NaCl (0,5 m) et l'aluminium (hydroxyde d'aluminium), ajouté soit sous forme de billes de Al_2O_3 (microsphères de rubis) soit sous forme de sels dissout de $AlCl_3$, les expériences ont été effectués à 200, 300 °C et 200 MPa. Ces expériences ont été effectuées dans des cellules à enclume de diamant dite de basse

pression (lp-CED) et ont été réalisées avec et sans aluminium dans le but d'évaluer l'effet de cet élément sur la réaction de serpentinisation. Cette étude a mis en avant le fait que l'Al augmente la vitesse de réaction de serpentinisation, en moins de deux jours, un taux de 100 % de conversion d'olivine en serpentine a été obtenu pour toutes les conditions de *P-T* employées (Fig. 1.19).

À basses températures

À ce jour, très peu d'études expérimentales de la réaction de serpentinisation ont été réalisées à basses températures. La plus part de ces études ont été effectuées dans des flacons, généralement de verre, et ont révélé la formation d'hydrogène et de méthane à partir de l'olivine. La Fig. 1.20 montre les concentrations d'H_2 et de CH_4 obtenus à des températures basses dans différentes études réalisées avec de l'eau pure ou du bicarbonate avec une durée de réaction comprise entre 4 et 315 jours et des conditions de température entre $25 \leq T \leq 100$ °C et une pression égal à 0,1 MPa. Les différentes études expérimentales réalisées jusqu'à aujourd'hui sont présentées en détail ci-dessous.

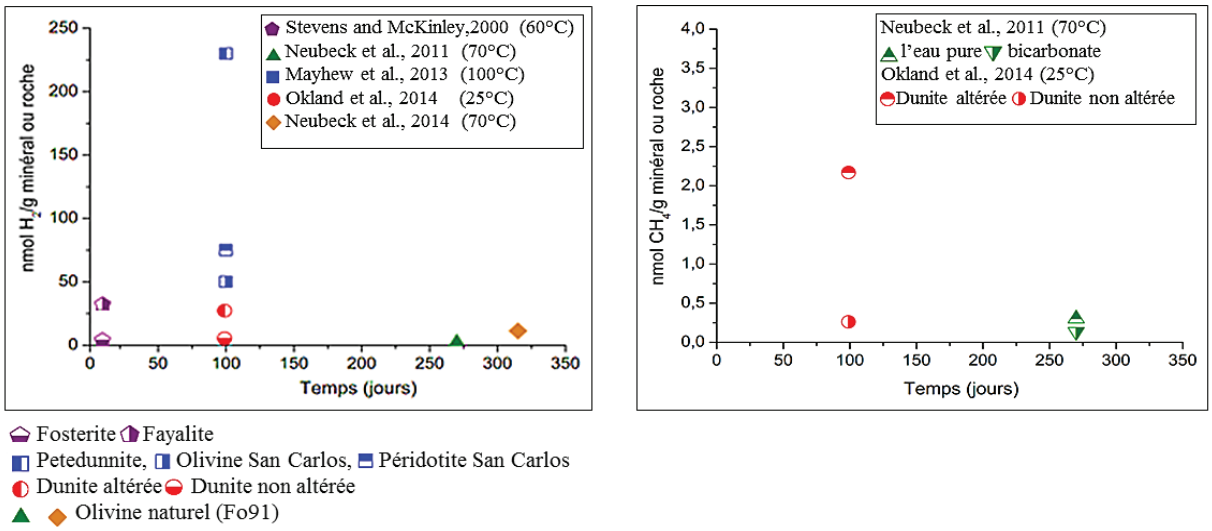


Figure 1.20: *Etudes expérimentales de la réaction de serpentinisation dans des conditions hydrothermales à basses températures ($25 \leq T \leq 100$ °C) et pression égale à 0,1 MPa. (a) nmol d'H_2 et (b) nmol de CH_4 produits par gramme de minéral ou de roche.*

Stevens and McKinley, (2000) ont réalisé la première étude à des températures basses pour déterminer la formation d'H_2 à partir de roches basaltiques. La formation d'H_2 à partir des différents minéraux constituant le basalte du Groupe Basaltique de Columbia a été déterminé expérimentalement. Ces expériences ont été faites à partir de poudre de basalte avec de l'eau anaérobique dans de tubes de verre à des pH compris entre 5 et 11 à 30 et 60 °C. Les résultats ont montré que les minéraux de silicate ferreux [Fe(II)] comme l'olivine et le pyroxène ont été responsables de la production d'H_2 à partir du basalte, ce qui suggère que cette espèce ionique est la clé pour la génération d'H_2. Dans ces expériences, environ 14 nmol H_2/g roche ont été obtenus à partir de la forstérite et 34 nmol H_2/g roche à partir de la fayalite en 4 jours (Fig. 1.20a).

La réaction de serpentinisation dans une gamme de température comprise entre 30 et 70 °C a été étudiée par Neubeck et al., (2011). Les expériences ont été faites dans des flacons de verre avec de l'olivine dont la taille des particules était comprise entre 250 et 500 µm, une solution tampon de bicarbonate et une solution d'eau pure (rapport eau/roche = 2,4) pour déterminer la formation de CH_4 avec et sans ions bicarbonate, pendant neuf mois. L'augmentation du pH dans les fractions liquides a été déterminée ; pour les échantillons avec de l'eau pure l'augmentation était d'environ 1,31 unité de pH et pour les échantillons avec la solution tampon de bicarbonate elle était de 0,87 unités de pH. La concentration d'H_2 était entre 0,18 et 0,2 nmol/g d'olivine et de CH_4 entre 0,13 et 0,2 nmol/g d'olivine (Fig. 1.20) à la fin des expériences. Le CH_4 a été formé à partir de l'olivine à toutes les températures, probablement à partir de la réaction de type Fischer-Tropsch. Les calculs thermodynamiques effectués dans cette étude pour déterminer la formation d'hydrogène suggèrent que celle-ci est possible dans les gammes de températures et dans la gamme de pH dans lesquelles les expériences ont été réalisées. Ce gaz peut être formé dans la réaction à basse température, par l'oxydation du Fe^{2+} par la présence de magnétite et de chromite comme catalyseur.

Une étude de la production d'hydrogène moléculaire a été faite à partir des roches et des minéraux basiques et ultrabasiques par Mayhew et al., (2013) en présence de fluides anoxiques à 55 et 100 °C. Cette étude a été faite ont utilisant la fluorescence micro-X (µXRF) et l'absorption des rayons X à partir de l'olivine et du pyroxène avec une haute et basse teneur en fer, ils ont obtenu entre 75 et 230 nmol H_2/g de roche-minéral (Fig. 1.20a). A partir de cette étude, il est considéré que le spinelle, par exemple, peut expliquer la variation de la quantité d'H_2 produite, car il peut agir comme un catalyseur dans ces réactions. Ainsi, le transfert d'électrons entre le Fe (II) des minéraux basiques et ultrabasiques (olivine/pyroxène) et l'eau

absorbée à la surface du spinelle, favorise la formation d'hydrogène moléculaire à des températures basses. D'autre part, aucune quantité de CH_4 n'a été détectée à ces conditions de réaction.

Un autre étude faite dans des flacons a été effectuée par Okland et al., (2014) à 25 °C à partir de dunite avec trois degrés d'altération différents et en utilisant comme fluide de l'eau déminéralisée qui contenait une concentration importante d'oxygène dissous. La taille des grains de l'olivine était < 63 μm et le rapport eau/roche était faible afin d'avoir les mêmes conditions que celles des zones de fractures associées aux systèmes naturels comme le Complexe Ophiolitique Leka. Les expériences ont été réalisées dans des flacons de verre à sérum de 250 ml placés dans des autoclaves. D'autres autoclaves jouant le rôle de blancs contenaient seulement de l'eau. Quelques autres expériences ont été effectuées en parallèle, utilisant des bouteilles en plastique pour examiner l'influence de la dissolution du verre des flacons de sérum dans la réaction; toutes ces expériences ont duré 99 jours. La présence de brucite a été observée par MEB et identifié par DRX et éventuellement la serpentine a été déterminée. A partir de ces expériences, la formation d'H_2 et de CH_4 a été déterminée et de certaines espèces d'azote. La concentration d'hydrogène était 5,4 nmol H_2/g dunite non altérée et 27,2 nmol H_2/g dunite altérée et celle de méthane était 0,26 nmol CH_4/g dunite non altérée et 2,2 nmol CH_4/g dunite altérée (Fig. 1.20) à la fin de l'expérience. La production d'H_2 et de CH_4 a augmenté en fonction du temps dans tous les cas, cette augmentation est contrôlée principalement par la teneur en Fe (II), le taux de dissolution du minéral primaire et la surface du minéral ainsi que par la quantité de phase du minéral catalyseur (chromite et magnétite). Le mécanisme proposé par la production d'H_2 est la réduction d'H_2O à partir de l'oxydation des ions Fe (II) de l'olivine, cette réaction est favorisée par la présence des phases minérales de le spinelle (la chromite et la magnétite), comme l'ont suggéré initialement Mayhew et al., (2013) et Neubeck et al., (2011). Cependant, il est important de remarquer que la formation d'H_2 a été déterminée dans les blancs et ils considèrent qu'il s'agit d'une pollution pouvant provenir de l'oxydation de particules de métal contenues dans la poudre après tamisage ou encore du bouchon ou du verre. Aussi, il a également été déterminé que les concentrations de Si dans les bouteilles des plastiques sont plus faibles (32 μM) que celles mesurées dans des flacons en verre (57 μM), ce que suggère la possible dissolution du verre pendant les réactions.

Un protocole similaire à celui employé par Neubeck et al., (2011) a été suivi par Neubeck et al., (2014) avec comme différence que l'olivine a été en contact avec une solution aqueuse de

carbonate de sodium et avec une augmentation des concentrations de Si pour chaque température employée ; la durée de ces expériences fut de presque un an. Dans cette étude, ils ont déterminé que la concentration d'H_2 a augmenté progressivement au cours du temps dans les expériences à 70 °C, cependant, dans les expériences à 30 et 50 °C la production d'H_2 n'a pas augmenté. La quantité maximale obtenue était 11,25 nmol H_2/g d'olivine (Fig. 1.20a) et aucune quantité importante de CH_4 n'a été détectée. La production d'H_2 est liée à la conversion de Fe(II) de l'olivine en Fe(III), qui précipite comme serpentine et talc à partir de la réduction de l'eau. Comme dans Mayhew et al., (2013), la présence d'un catalyseur comme la magnétite est nécessaire pour la production de ce gaz. Dans des fractions liquides, ils ont déterminé que le rapport Mg/Si était égal à 1,6 et que les concentrations de magnésium et de fer ont diminué pendant les expérimentes, tandis que la concentration du silicium a augmenté, ce même comportement a été observé par Neubeck et al., (2011) et Okland et al., (2014).

Une modélisation thermodynamique de la production d'H_2 à partir de la réaction de serpentinisation dans une grande gamme de température comprise entre 50 et 400 °C à 35 MPa a été réalisée par McCollon and Bach, (2009) dans le but de comprendre la production de ce gaz dans des environnements au niveau de sols océaniques peu profonds ou à des profondeurs intermédiaires au sein de la croûte continentale. Cette étude utilise les courbes des phases d'équilibre en fonction de la température et de la pression, qui permettent d'interpréter les conditions d'altération des roches dont composition minérale est connue. A partir de cette étude ils ont déterminé que la production d'H_2 est principalement favorisée à une gamme de températures comprises entre 315 et 390 °C et que la production d'H_2 pendant la serpentinisation dépend principalement de la formation de magnétite. A des températures ~150 °C la quantité d'H_2 qui peut se produire est < 25 % par rapport aux quantités qui peuvent être produites à des températures ~300 °C, cependant cette quantité peut diminuer à < 3% à 50 °C. L'équilibre thermodynamique entre l'olivine, le fluide et les minéraux d'altération secondaires peut limiter la quantité d'H_2 formée à des températures > 350 °C, où la production d'H_2 diminue.

Une autre étude de modélisation thermodynamique a été effectuée par Klein et al., (2009) pour estimer la production d'H_2 pendant la serpentinsation dans les péridotites abyssales des dorsales médio-océaniques. Ils ont déterminé qu'à des températures > 330 °C, la formation de serpentine, magnétite et d'hydrogène est simultanée et dépend principalement d'une source de silice, comme la dissolution du pyroxène. En revanche, à des températures < 330 °C, la formation de serpentine, magnétite et brucite est favorisée facilitant la formation d'hydrogène.

La modélisation suggère que la distribution du fer dans la serpentine et la brucite est conforme avec les températures de formation entre 150 – 250 °C.

Les études expérimentales à des températures hautes et basses de la réaction de serpentinisation conduisent à la formation d'H_2 et de CH_4. Cependant, il a été observé qu'à des températures hautes les concentrations sont très élevées par rapport à celles obtenues à des températures basses. Ces résultats suggèrent que la température est un paramètre clé dans la formation d'H_2, comme l'ont déterminé McCollon and Bach, 2009 et Klein et al., (2009) dans leurs modèles thermodynamiques. Toutes les études des températures hautes et basses défendent l'idée que l'H_2 est produit à partir d'une réaction d'oxydation-réduction, où les ions Fe(II) des minéraux ultramafiques, comme l'olivine et le pyroxène, sont oxydés en Fe(III) et l'eau est réduite en H_2. Cependant, il faut remarquer que dans les expériences à des conditions de température et pression hautes, la réaction produit de la serpentine, de la magnétite et de la brucite. En revanche, dans les expériences effectuées à des conditions de pression et température basses, si de l'H_2 et du CH_4 ont été produites ou détectés, aucune formation de serpentine ou magnétite n'a été identifiée. Ces dernières études se fondent sur l'idée que la présence d'une phase minérale du spinelle comme la magnétite ou la chromite doivent être responsables de la production d'H_2 dans ces réactions.

Dans des systèmes naturels, l'H_2 a été détecté dans les fluides des évents hydrothermaux à des concentrations >14 mM (Kelley et al., 2005), supérieures à celles obtenues expérimentalement. Une étude expérimentale a été réalisée par Andreani et al., (2013) pour déterminer la teneur en fer des serpentines à partir de péridotites provenant des dorsales océaniques par µ-XANES. Andreani et al., (2013), qui les ont conduits à estimer que la concentration d'H_2 pouvant se produire dans des systèmes naturels se trouve entre 15 à 20 mM. Ces valeurs correspondent à celles qui sont rapportées dans la littérature pour les fluides hydrothermaux (Charlou et al., 2002 ; Kelley et al., 2005). La formation de ce gaz a également été mesurée dans des ophiolites comme les ophiolites Tablelands à des concentrations > 500 µm. Le fluide des évents hydrothermaux dans cet ophiolites présente de caractéristiques similaires à celui du site hydrothermal type Lost City. Le fluide hydrothermal des ophiolites Tablelands est caractérisé pour sa richesse en calcium et son pH 12 (Brazelton et al., 2012), ce qui est inférieur aux valeurs reportées par les études à basse températures.

Toutes les études ont conclu que le CH_4 est produit à partir de la réaction type Fischer-Tropsch. Le CH_4 a été détecté expérimentalement à des conditions de température basse

(Neubeck et al., 2011 ; Okland et al., 2014) mais avec des concentrations inférieures à celui présent dans les ophiolites Tablelands par exemple, ainsi que dans d'autres systèmes naturels ophioliques (Neal and Stanger, 1983; Abrajano et al., 1990; Bruni et al., 2002; Cipolli et al., 2004).

Bien que, comme indiqué ci-dessus, ces études aient été faites sur une large gamme de pressions et températures, la majorité ont utilisé comme fluide de l'eau pure/salée. Cependant, il est très important de prendre en considération que dans des systèmes naturels, dans l'eau sont dissous différents éléments chimiques comme le CO_2. Parmi ces éléments, l'aluminium figure comme l'un des plus abondants ; il est présent en quantités variables dans les minéraux de la croûte océanique comme par exemple les spinelles, les pyroxènes, les plagioclases. De plus, il est l'un des éléments plus solubles dans les processus métamorphiques et métasomatiques à haute pression et haute température (Carmichael, 1969) due à qui est associé à un haut degré de polymérisation dans des fluides qui comprennent d'autres composants de silicate, à travers de la formation de complexes aluminosilicatés (Salvi et al., 1998). Néanmoins il demeure nécessaire d'évaluer précisément la cinétique et de proposer des mécanismes réactionnels dans des fluides différents de l'eau pure/salée, ainsi que d'évaluer la formation d'H_2 et de CH_4, et la formation potentielle de composés carbones de poids moléculaires plus élevés à des hautes et basses températures.

D'autre part, l'étude de la serpentinisation implique la dissolution de l'olivine. Plusieurs études expérimentales ont été faites dans le but de comprendre les paramètres qui favorisent la dissolution de ce minéral. La majorité de ces études ont été réalisées dans des réacteurs type Bach à différentes conditions de pression, température et pH, principalement. Le pH a été contrôlé soit par ajustement avec des réactifs comme l'HCl ou le NaOH soit par la présence de CO_2 dissous dans le milieu de réaction. La Fig. 1.21 montre les principaux résultats de la dissolution de la forstérite obtenus en fonction du pH avec et sans CO_2. Tous ces résultats montrent que lorsque le pH augmente la vitesse de dissolution de l'olivine diminue. Ci-dessous sont présentées les différentes études expérimentales de la dissolution de l'olivine suggérant différents mécanismes de dissolution de ce minéral et la manière dont elle varie en fonction du pH.

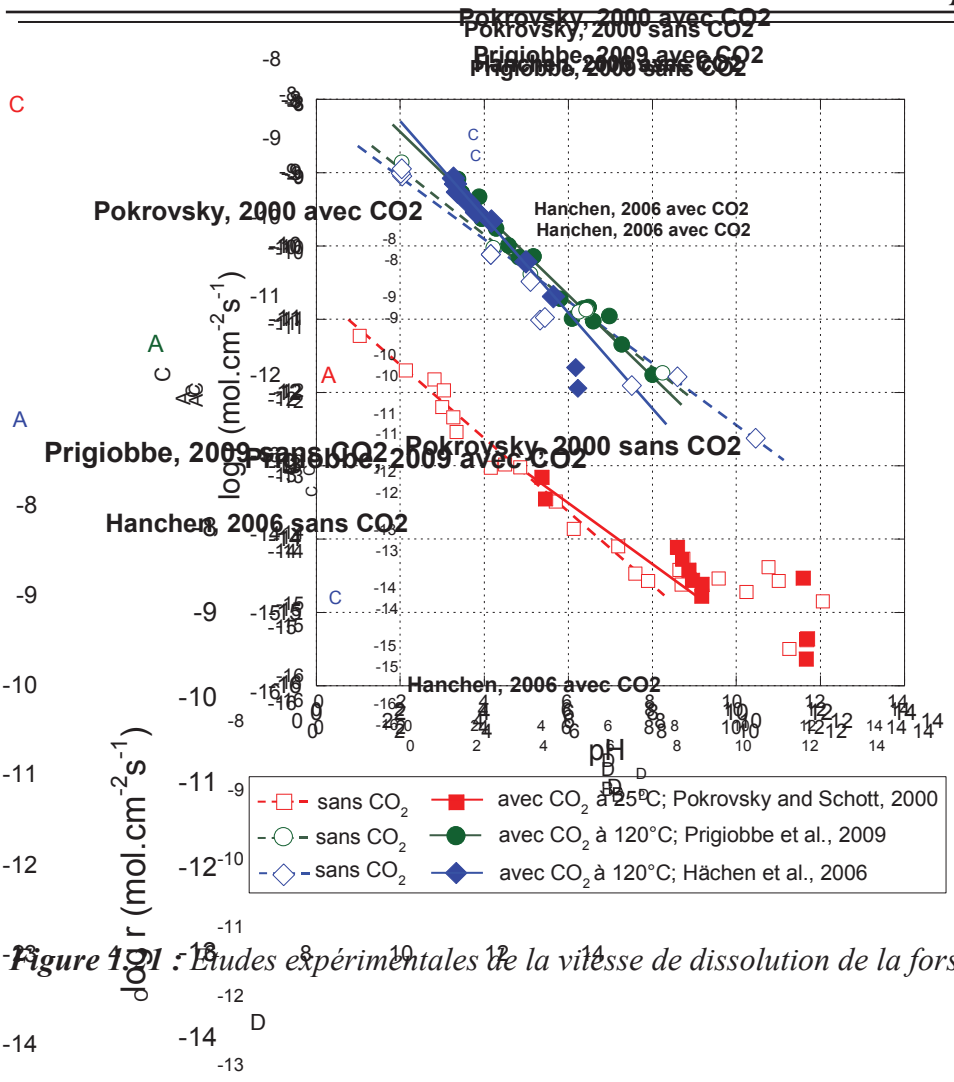


Figure 1.21 : *Etudes expérimentales de la vitesse de dissolution de la forstérite, r* vs pH.

L'ensemble des études menées montrent une nette diminution de la vitesse de dissolution avec l'augmentation du pH (Fig. 1.21), dans une gamme de température comprise entre 25 et 150 °C. La majorité des études sont fondées sur le mécanisme de dissolution proposé par Pokrovsky & Schott, (2000). Cette étude a eu recours à une gamme de spectroscopie et des techniques chimiques pour caractériser la surface chimique de la forstérite en fonction du pH entre 1 et 12 à 25 °C et avec une pCO_2 égal à 0,051 MPa ; sa concentration était donc entre 0,001 à 0,1 M. La taille des grains d'olivine utilisée était comprise entre 50 et 100 µm et les réactions ont été effectuées avec et sans CO_2 sur une durée entre 8 et 250 heures. A partir des résultats obtenus dans cette étude (Fig. 1.21) deux mécanismes de dissolution de l'olivine ont été proposés : 1) dans des solutions acides, le mécanisme de dissolution de l'olivine est une protonation attribuée à la substitution d'un ion Mg^{2+} par 2 ions H^+ qui aboutit à la formation d'une couche riche en silice ($>Si_2OH^+$) sur la surface de la forstérite et 2) dans des solutions basiques, le mécanisme que contrôle la dissolution consiste en la formation de groupements de surface. A pH < 9, sans présence de CO_2, la dissolution de la forstérite est favorisée à partir de la formation de groupements de surface $>MgOH_2^+$ et sa vitesse tend à augmenter en

présence de CO_2. A pH > 9, avec ou sans CO_2, la vitesse de dissolution de la forstérite tend à se stabiliser bien qu'il ait été proposé que de plus grandes quantités de CO_2 (15 – 180 bars), sous forme d'ions CO_3^{2-}, inhibe la dissolution de la forstérite à pH > 5 par la formation de groupements de surface $>MgCO_3^-$ (Hänchen et al., 2008).

Deux études ont été réalisées à des conditions de pression et de température supérieures à celles utilisées par Pokrovsky & Schott, (2000). L'effet du CO_2 et de l'acide citrique sur la vitesse de dissolution de l'olivine, dans une gamme de températures comprise entre 90 et 150 °C et une pression entre 2 et 5 MPa a été étudié par Hänchen et al., (2006). Dans ces expériences, la taille des grains d'olivine était comprise entre 90 et 180 μm, le pH du fluide était entre 2 et 12,5 et la durée de la réaction de ~10 heures. A partir de cette étude, il a été déterminé qu'à pH > 9 la vitesse de dissolution de l'olivine cesse de diminuer et se stabilise, (Fig. 1.21). Ce comportement a été observé principalement dans des expériences faites en présence de CO_2, montrant également une vitesse élevée de dissolution par rapport à celles faites sans CO_2. Les deux valeurs de la vitesse de dissolution obtenues à 120 °C et pH 6 vérifient ce comportement, de même que des plus fortes pCO_2.

Prigiobbe et al., (2009) ont évalué la cinétique de dissolution de l'olivine à partir de l'effet du CO_2. Ces réactions ont été faites à 120 °C et entre 2 et 10 MPa, avec grains d'olivine de la même taille que ceux utilisés par Hänchen et al., (2006) et un fluide à pH > 2. Les résultats montrent une tendance très similaire à celles présentées par Hänchen et al., (2006) à 120 °C (Fig. 1.21). A partir de cette étude il a été déterminé que les ions carbonates n'empêchent pas et n'améliorent pas non plus la dissolution de l'olivine, et que la vitesse de dissolution de l'olivine à une température donnée, à une certaine gamme de pH entre 2 et 8, dépendra toujours du pH. Cette étude a également permis de montrer qu'à pH > 8 la vitesse de dissolution de l'olivine dépend principalement du pH, quelle que soit l'espèce qui le contrôle, ce qui a également été mis en avant par Hänchen et al., (2006).

Une autre étude de la dissolution de l'olivine a été effectuée par Giammar et al., (2005). Comme dans les études précédentes, ils ont déterminé que la vitesse de dissolution de l'olivine diminue lorsque le pH augmente. Cette étude a consisté en la caractérisation des phases secondaires résultant de la dissolution de la forstérite à 30 et 95 °C et avec une pCO_2 entre 0,1 et 10,4 MPa. Une autre étude effectuée par Kaszuba et al., (2013) de la dissolution des différents minéraux montre une compilation de données de dissolution de l'olivine

effectuée par d'autres auteurs. Dans cette étude, il a également été déterminé que la dissolution de l'olivine dépend principalement du pH.

Jusqu'à aujourd'hui, la vitesse de dissolution de l'olivine a été plus étudiée que la vitesse de serpentinisation. Toutes les études de la dissolution de l'olivine montrent que la vitesse diminue quand le pH augmente (Fig. 1.21). Cependant, les études de la vitesse de serpentinisation n'ont en général pas pris en considération la composition cationique du fluide ni le pH, puisqu'elles n'ont été réalisées qu'avec de l'eau pure/salée, sauf les études réalisées par Andreani et al., (2013) et Lafay et al., (2012), (2014) à des hautes températures et par Neubeck et al., (2011), (2014) à basse température.

Dans la Fig. 1.19, il est possible d'observer que la majorité des études en conditions de hautes températures et hautes pressions montrent que les pourcentages de conversion d'olivine en serpentine se trouvent entre 0 – 40 % entre ~ 5 – 25 jours avec l'eau pure/salée et que beaucoup de temps est nécessaire pour augmenter cette conversion à ~ 90 % en ~ 85 jours selon les résultats obtenus par Malvoisin et al., (2012). Il faut aussi noter que la vitesse de serpentinisation monte à 98 % en 90 jours en présence des ions carbonates à pH égal 13,5 (Lafay et al., 2012). Ainsi, la Fig. 1.19 montre une tendance d'une courbe typique de cinétique au cours du temps, ce qui suggère que la composition du fluide et le pH jouent un rôle essentiel sur la cinétique de serpentinisation. Cette observation découle des résultats obtenus par Andreani et al., (2013) en utilisant l'aluminium dans la composition du fluide, où un taux de 100 % de conversion d'olivine en serpentine a été obtenu en ~ 2 jours. A partir de cela, mon étude a été réalisée afin d'évaluer le rôle de la composition du fluide et de l'effet du pH sur le processus de serpentinisation et de proposer des mécanismes réactionnels qui le favorisent.

3.2 Processus associés à la réaction de serpentinisation

Production abiotique d'hydrocarbures

La synthèse abiotique d'hydrocarbures a été discutée depuis 1940 (Glasby, 2006) et n'a lieu que dans certaines conditions thermodynamiques, les conditions hydrothermales, ce qui a été identifié pour une large gamme de composés organiques, en particulier des hydrocarbures et des acides aminés pour lesquels des voies réactionnelles spécifiques ont été proposées (Shock, 1990; McCollom & Seewald, 2003).

Les composés organiques abiotiques sont formés seulement par des processus chimiques sans impliquer des organismes biologiques. Cependant il s'avère difficile d'attribuer l'origine de composés organiques à l'une de ces sources dans de nombreux cas puisqu'ils peuvent être générés par plus d'un processus. Les exemples communs incluent le méthane et l'acétate, qui peuvent être des sous-produits du métabolisme microbien, ou se former par la décomposition thermique de la matière bio-organique ou encore par des processus abiotiques tels que la réaction de « type » Fischer-Tropsch (McCollom & Seewald, 2007). Par conséquent, les hydrocarbures pourraient donc être générés par réduction du CO_2 par voie aqueuse appelée *réaction de « type Fischer-Tropsch » (FTT)*. Alors que la réaction Fischer-Tropsch connue dans la sphère industrielle, est un processus effectué exclusivement en phase gazeuse, CO ou CO_2. Ce processus, inventé par deux scientifiques allemands, Franz Fischer et Hans Tropsch, dans les années 1920 (Fischer & Tropsch, 1926) est décrit par l'équation [1.6] dans la partie 1 de ce chapitre (Chapitre 1, § 1.1).

La réaction nécessite un catalyseur, typiquement le fer ou le cobalt, généralement utilisés dans les procédés industriels. Elle fait encore l'objet de recherches et les réactions de « type » Fischer-Tropsch fait référence aujourd'hui à un large éventail de réactions catalysées par des surfaces minérales ou métalliques. La première étape de la réaction de type Fischer-Tropsch (n = 1) est appelée *réaction Sabatier* et génère seulement du méthane (équation [1.8]).

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad [1.8]$$

D'autres sources de carbone hormis le CO peuvent être utilisées; dans les systèmes hydrothermaux le CO_2 est le réactif le plus abondant et il est utilisé dans de nombreuses expériences en laboratoire. Konn, (2009) a montré que les hydrocarbures saturés ainsi que d'autres composés organiques peuvent être produits par des réactions abiotiques à travers la réaction *FTT* dans des conditions hydrothermales, avec du CO_2 en tant que une source indirecte de carbone. En outre, il est suggéré dans ce cas que la première étape de la réaction *FTT* serait la formation de CO par la réduction du CO_2 par l'H_2, comme le montre la réaction [1.9] :

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O \qquad [1.9]$$

Les hydrocarbures linéaires ont été détectés dans les fluides des systèmes hydrothermaux hébergés en roches ultramafiques et sont susceptibles de provenir de la réaction *FTT* (Konn, 2009). La synthèse de type de Fischer-Tropsch n'est pas la seule voie de réaction possible pour produire des espèces de carbone réduites dans des conditions hydrothermales. En particulier, les hydrocarbures peuvent être produits à partir de CH_4 et de chaînes de carbone plus longues (e.g., Berndt et al., 1996; Salvi & Williams-Jones, 1997; Salvi & Williams-Jones, 2006; Shock & Schulte, 1998; Kelley & Früh-Green, 1999; Horita & Berndt, 1999; Holm & Charlou, 2001; Charlou et al., 2002; Kelley et al., 2001, 2005; McCollom & Seewald, 2001; McCollom & Seewald, 2003, McCollom & Seewald, 2006, 2007; Foustoukos & Seyfried, 2004; Potter et al., 2004; Holm & Andersson, 2005; Fiebig et al., 2007; Proskurowski et al., 2008) en solution aqueuse sans impliquer de catalyseurs hétérogènes dans des environnements volcaniques et hydrothermaux. Par conséquent, l'usage du terme de synthèse Fischer-Tropsch pour décrire la réduction du carbone inorganique dans le méthane et/ou d'hydrocarbures à chaînes plus longues devrait être évité, car il peut impliquer à tort un mécanisme de réaction inexistant dans le système naturel étudié (McCollom & Seewald, 2007).

Études expérimentales de la synthèse FTT dans des conditions hydrothermales

Actuellement, la grande majorité de la littérature est d'un usage limité pour l'interprétation du potentiel de synthèse abiotique dans les systèmes naturels car les études expérimentales de la

synthèse de type de Fischer-Tropsch (*FTT)* sont généralement effectuées dans des conditions sans lien évident avec les environnements géologiques. Même s'il existe un certain nombre de différences entre les conditions présentes dans des environnements géologiques naturels et celles qui sont établies dans des expériences *FTT* industrielles, trois facteurs sont susceptibles d'être particulièrement préoccupants dans l'évaluation des environnements potentiels pour la synthèse abiotique (Berndt et al., 1996 ; McCollom and Seewald, 2007) : (1) la présence d'eau, (2) la nature des catalyseurs minéraux potentiels, et (3) la présence de nombreux composés soufrés. Les synthèses industrielles Fischer-Tropsch sont généralement réalisées avec des gaz secs en tant que réactifs, bien que de petites quantités d'eau soient générées comme sous-produit du processus par la réaction [1.10]:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \qquad [1.10]$$

L'eau est évidemment présente dans les systèmes hydrothermaux d'eau profonde, de sorte que son effet sur *FTT* joue un rôle majeur dans l'évaluation de synthèse abiotique dans ces environnements. L'eau peut être présente à plusieurs endroits dans le système, suivant un large éventail de conditions, sous forme de vapeur de faible densité aussi bien que sous forme de liquide avec une plus grande densité. Dans les environnements hydrothermaux où l'eau est présente sous forme de liquide, l'état de la source de carbone est un autre facteur à considérer, car le carbone inorganique est présent principalement comme $CO_{2(aq)}$ dissous ou $HCO_3^-{}_{(aq)}$ plutôt que comme gaz CO ou CO_2. A l'inverse, la *FTT* industrielle étant effectuée exclusivement avec la phase gazeuse en utilisant du CO ou CO_2, le potentiel de réactifs aqueux subissant des réactions de synthèse n'a été étudié que très récemment.

La présence fréquente d'une abondance de composés soufrés, en particulier ceux contenant du fer (Anderson & Bass, 1984 ; Dry et al., 1981) est un élément pertinent pour l'étude de la *FTT* dans des environnements hydrothermaux d'eau profonde. Des études expérimentales ont montré que de petites quantités de soufre peuvent en effet augmenter l'activité de certains catalyseurs (McCollom & Seewald, 2007). Dans une des premières expériences portant sur la synthèse organique abiotique dans des conditions qui se rapprochent de celles des systèmes hydrothermaux sous-marins, Berndt et al., (1996) ont fait réagir une solution aqueuse de bicarbonate et NaCl avec de l'olivine, en présence d'une atmosphère gazeuse de CO_2, à des

températures et des pressions élevées (300 °C, 50 MPa) dans un système flexible de cellules, en observant la production d'H_2 et d'hydrocarbures légers au cours du temps.

Comme il a été indiqué plus haut, la serpentinisation des roches ultramafiques riches en olivine est susceptible de produire des environnements particulièrement favorables pour la synthèse organique abiotique en raison des conditions fortement réductrices qui se développent au cours de l'altération. Selon le travail effectué par Berndt et al., (1996), la réaction de serpentinisation génère des concentrations élevées d'H_2, 158 mmol/kg de roche en 69 jours. Plusieurs conclusions ont été tirées de ce travail. Tout d'abord, les accumulations progressives des concentrations micromolaires de méthane aqueux, d'éthane et de propane ont été interprétées par les auteurs comme des produits issus de la réduction du bicarbonate par synthèse de type Fischer-Tropsch.

McCollom & Seewald, (2007) ont présenté quelques concepts importants dans l'étude expérimentale de la synthèse abiotique de composés organiques dans des conditions hydrothermales. Tout d'abord, les minéraux et autres réactifs utilisés dans des expériences de synthèse abiotique peuvent libérer des quantités importantes de composés organiques de fond qui peuvent facilement être confondus avec des produits de synthèse, particulièrement dans un contexte où le rendement des produits abiotiques peut être faible ou inexistant. Par conséquent, dans les études expérimentales, il est essentiel de déterminer l'action des réactifs avant de conclure que les produits de réaction sont formés par synthèse abiotique. Inversement, les études expérimentales de synthèse abiotique qui donnent de petites quantités de produits biologiques doivent être considérées avec une distance critique si l'action éventuelle des réactifs n'a pas été évaluée.

L'utilisation des sources de carbone marquées au ^{13}C est également significative. Ce marquage permet de différencier les véritables produits de synthèse des composés provenant d'autres sources. En raison de l'absence de composés synthétisés contenant plus d'un atome de carbone au cours de leurs expériences, McCollom & Seewald, (2007) ont émis l'hypothèse que le milieu aqueux peut empêcher la formation de liaisons C-C à partir des réactifs dissous. Cependant, Seyfried et al., (2007) ont montré que la synthèse abiotique de l'éthane et du propane pourrait en fait avoir lieu dans des conditions hydrothermales en faisant réagir une solution aqueuse contenant $^{13}CO_2$ ou $H^{13}CO_3$ à 390 °C et 40 MPa en présence de chromite ($FeCr_2O_4$) et de magnétite (Fe_3O_4) ou de magnétite seule dans un système de réaction à

cellules flexibles. La production de $^{13}CH_4$ et $^{13}C_3H_8$ à des concentrations micromolaires a démontré que ces composés ont été synthétisés au cours de l'expérience.

Géochimie des composés organiques abiotiques dans les fluides hydrothermaux naturels

La géochimie organique des fluides hydrothermaux profonds et des dépôts minéraux fournit des données supplémentaires qui permettraient de prouver que la synthèse abiotique peut se produire. Cependant, la comparaison de différentes analyses détaillées de la composition des fluides et des roches dans les systèmes hydrothermaux révèle que les analyses des composés organiques dans ces environnements ont été assez limitées et sont essentiellement restreintes aux hydrocarbures.

Selon des études récentes, le méthane est le composé organique le plus abondamment observé dans les fluides hydrothermaux des dorsales médio-océaniques. Ses concentrations sont particulièrement élevées dans les systèmes hydrothermaux basés sur des substrats ultrabasiques, comme dans les systèmes de type « Rainbow » et « Lost City » (Charlou et al., 2002; Kelley et al., 2005). La concentration de méthane dans les systèmes non-sédimentés est de 2,5 mmolal, ce qui est beaucoup plus élevé que sa concentration dans l'eau de mer, qui est de 0,3 mmolal, ce qui indique que le méthane peut être ajouté au fluide au cours du mouvement à travers la croûte. Dans quelques cas, d'autres hydrocarbures volatils comme l'éthane, l'éthylène, le propane et le butane, appelés *hydrocarbures aliphatiques linéaires* (n-alcanes), ont été détectés dans ces fluides à des niveaux très faibles (Holm & Charlou, 2001 ; Brault et al., 1988). A des températures > 450 °C, le composant principal des fluides hydrothermaux équilibrés à des températures élevées devrait être le CO_2 avec des traces de CH_4 (réaction [1.8]). Le CH_4 stabilisé augmente considérablement, créant une forte poussée de la thermodynamique pour la réduction du CO_2 dans les fluides refroidis après équilibrage à des températures élevées (Shock & Schulte, 1998; Shock, 1992; Amend & Shock, 1998).

La synthèse de CH_4 peut se produire après que le CO_2 magmatique ait été entraîné par la convection de fluides hydrothermaux dans les courants en face d'une chambre de magma, et après dégazage ou refroidissement dans des inclusions de fluides piégés au sein de roches gabbroïques avant lixiviation par des fluides hydrothermaux (Mathez, 1984). Dans l'activité magmatique, la formation de CH_4 est attribuée à la réduction du CO_2 par la présence d'H_2 qui peut se former par la précipitation de graphite lors du refroidissement et/ou de la serpentinisation de l'olivine lors de la circulation des fluides hydrothermaux. Les températures estimées pour l'équilibre isotopique du carbone, nettement plus faibles que dans les conditions magmatiques, suggèrent l'infiltration directe de CH_4 formé dans ces conditions, mais cela n'est pas considéré comme un processus important. En effet, une évaluation de la stabilité thermodynamique de CH_4 indique que seules des traces de CH_4 sont stables aux températures et aux états d'oxydation du magma basaltique. Diverses études des inclusions de fluide ont permis d'obtenir des proportions CO_2/CH_4 sensiblement supérieures à celles observées dans les fluides des sources hydrothermales. En outre, l'analyse chimique des composés magmatiques volatils dans les vésicules basaltiques confirment qu'ils sont caractérisés par un rapport CO_2/CH_4 élevé (Pineau & Javoy, 1994). La formation de CH_4 dans les fluides des sources hydrothermales à des températures > 400 °C nécessite des concentrations d'H_2 supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles mesurées au moment de la ventilation. Si cela est avéré, la chimie des fluides hydrothermaux ne reflète pas fidèlement les conditions métamorphiques profondes de la circulation convective (Pineau & Javoy, 1994).

Aujourd'hui, la production abiotique d'H_2, CH_4 et d'autres hydrocarbures est considérée comme: 1) une source d'énergie chimique naturelle, qui pourrait fournir les premières voies biochimiques conduisant à l'émergence et au développement des écosystèmes microbiens dans le fond marin, ce qui permettrait de donner une réponse à la question de l'origine des premières cellules vivantes et de la manière dont elles ont été formées et 2) un précurseur pour la production de pétrole et de gaz naturel.

3.3 Carbonatation

La péridotite est composé en grande partie des minéraux de l'olivine [$(Mg, Fe)_2SiO_4$] et du pyroxène [$(Ca, Mg, Fe)_2Si_2O_6$], qui réagissent avec l'H_2O (réaction [1.11]), le CO_2 (réaction [1.12]) ou les deux (réaction [1.13]), près de la surface de la terre pour former des silicates hydratés (serpentine) et des carbonates (calcite, magnésite et dolomite) (Kelemen and Matter, 2008).

$$\underset{\text{Mg-olivine}}{2\,Mg_2SiO_4} + \underset{\text{Mg-pyroxene}}{Mg_2Si_2O_6} + 4H_2O \rightarrow \underset{\text{Serpentine}}{2Mg_3Si_2O_5(OH)_4} \qquad [1.11]$$

$$\underset{\text{Mg-olivine}}{Mg_2SiO_4} + 2CO_2 \rightarrow \underset{\text{Magnesite}}{2MgCO_3} + \underset{\text{Quartz}}{SiO_2} \qquad [1.12]$$

$$\underset{\text{Mg-olivine}}{Mg_2SiO_4} + \underset{\text{CaMg-pyroxene}}{CaMgSi_2O_6} + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{Serpentine}}{Mg_3Si_2O_5(OH)_4} + \underset{\text{Calcite}}{CaCO_3} + \underset{\text{Magnésite}}{MgCO_3} \qquad [1.13]$$

Les roches ultrabasiques, constituées principalement d'olivine [$(Mg,Fe)_2SiO_4$], ont la particularité de pouvoir réagir avec le CO_2 afin de le transformer en un minéral carbonaté comme la calcite $CaCO_3$, la dolomite $Ca,Mg(CO_3)_2$, la magnésite $MgCO_3$ ou la sidérite $FeCO_3$. La formation de ces minéraux est connue comme le *processus de la carbonatation*.

La réaction de carbonatation se produit à partir de la dissolution du CO_2 gazeux dans l'eau, où la solubilité du CO_2 dépend des conditions de pression et de température, et aussi de la salinité de l'eau, pour obtenir l'équilibre entre les phases gazeuse et aqueuse de ce composé (réaction [1.14]).

$$CO_{2\,(g)} \rightleftarrows CO_{2\,(aq)} \qquad [1.14]$$

La réaction entre le CO_2 aqueux et l'eau donne de l'acide carbonique, H_2CO_3, qui se dissocie en ions carbonates, CO_3^{2-}, selon les réactions [1.15] et [1.16] respectivement:

$$CO_{2\,(aq)} + H_2O_{\,(l)} \rightleftarrows H_2CO_{3\,(l)} \qquad [1.15]$$

$$H_2CO_{3\,(l)} \rightleftarrows CO_3^{2-}{}_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} \qquad [1.16]$$

Les ions H^+ libérés réagissent avec l'olivine (par exemple, forstérite Mg_2SiO_4) pour donner des ions Mg^{2+} et de l'acide silicique, H_4SiO_4 (réaction [1.17]). A partir de là, les ions Mg^{2+} peuvent réagir avec les ions carbonates pour former des carbonates de magnésium ($MgCO_3$) (réaction [1.18]) ou même des carbonates de fer ($FeCO_3$) à partir des roches ultrabasiques. C'est ainsi que dans des systèmes naturels, le CO_2 peut se stocker géologiquement sous la forme de carbonates (réaction [1.19]) (Duan and Sun, 2003).

$$Mg_2SiO_{4\,(s)} + 4H^+_{(aq)} \rightleftarrows 2Mg^{2+}_{(aq)} + H_4SiO_{4\,(l)} \qquad [1.17]$$

$$Mg^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \rightleftarrows MgCO_{3\,(s)} \qquad [1.18]$$

$$2CO_{2\,(aq)} + 2H_2O_{\,(l)} + Mg_2SiO_{4\,(s)} \rightleftarrows 2MgCO_{3\,(s)} + H_4SiO_{4\,(l)} \qquad [1.19]$$

La Figure 1.22 présente le diagramme de stabilité pour le stockage du CO_2. Cette forme de stockage est la plus sûre à long terme car les carbonates formés sont très stables. De plus, les roches ultrabasiques sont très présentes sur Terre et leur capacité de stockage est estimée à plus de 50 000 milliards de tonnes de CO_2 (Kelemen and Matter, 2008) que l'on peut comparer aux 30 milliards de tonnes émises annuellement au plan mondial. C'est pourquoi l'injection et le stockage du CO_2 dans les réservoirs de roches ultrabasiques est l'une des solutions envisagées pour réduire le taux de CO_2 dans l'atmosphère.

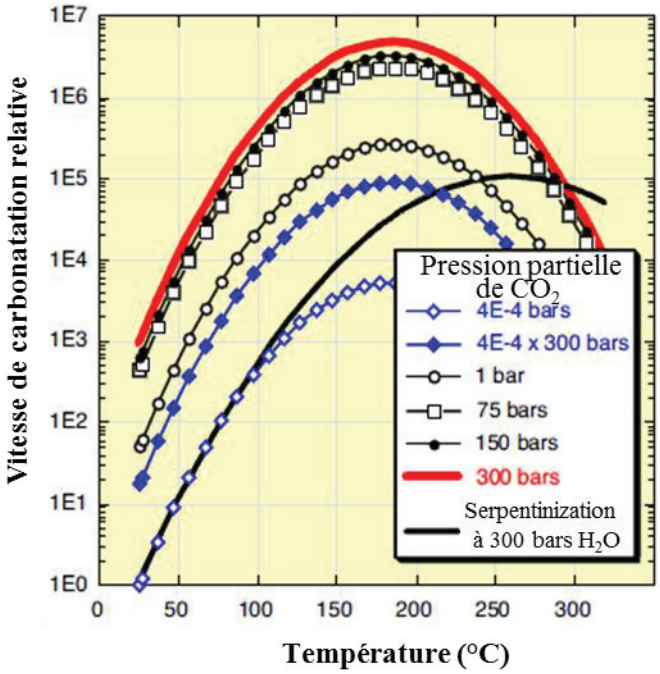


Figure 1.22 : *Diagramme de stabilité pour le stockage du CO_2. L'axe y représente la vitesse de carbonatation relative à 25 °C dans l'eau saturée avec CO_2 à 1 bar pour le taux de carbonatation d'olivine (lignes et symboles) et de serpentinisation (ligne noire, sans symboles) en fonction de la température et de la pression (source modifiée d'après Kelemen and Matter, 2008).*

À basse température, la cinétique de diffusion du CO_2 en phase gazeuse est accélérée, ainsi que l'hydratation des roches et la carbonatation. Une augmentation supplémentaire du taux de carbonatation de six ordres de grandeur (Martin & Fyfe, 1970) pourrait être atteinte en augmentant la température de la péridotite et en injectant des fluides riches en CO_2, ainsi que la pression partielle de CO_2 dans le fluide. Cependant, le potentiel chimique de la réaction diminue au fur et à mesure que la température se rapproche de la température optimale pour la carbonatation de la péridotite par la stabilisation de minéraux de carbonate ou de serpentine (Fig. 1.22). Une série de courbes est présentée pour la carbonatation, avec une courbe unique pour la serpentinisation de l'olivine saturée en fluide aqueux à 300 bars. Il peut être observé que la vitesse de réaction de carbonatation est beaucoup plus élevée que celle de la serpentinisation à 300 bars et à 250 °C. Le changement d'enthalpie, par kilogramme, est trois fois plus grand avec la carbonatation qu'avec la serpentinisation (McCollom and Seewald, 2001).

Dans des réservoirs, deux phases coexistent généralement pendant le processus de la carbonatation. La Figure 1.23 présente le diagramme de phase pour le système CO_2-H_2O dans le plan *P-T*.

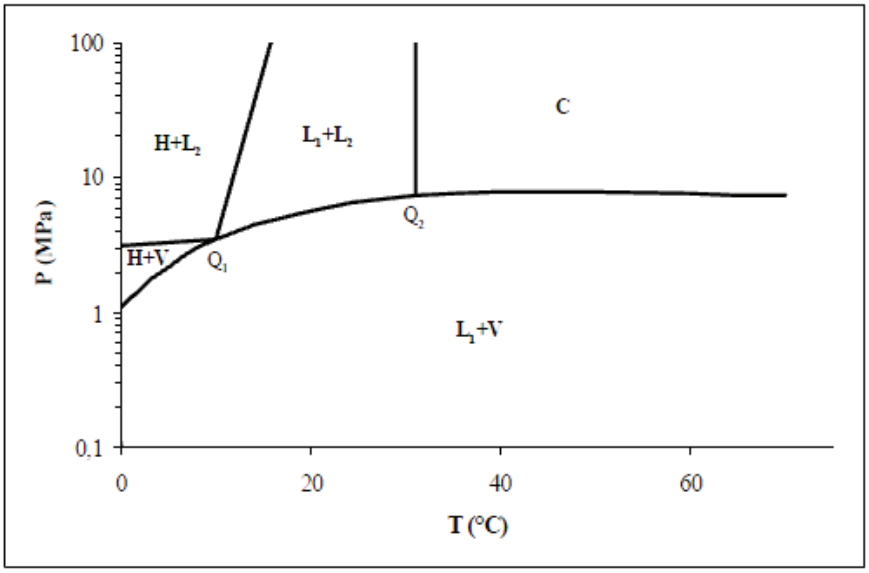


Figure 1.23 : *Diagramme de phase du système CO_2-H_2O. Phase de vapeur CO_2 (V), liquide riche en eau (L1), liquide riche en CO_2 (L2), phase de l'hydrate de CO_2 (H), conditions critiques du CO_2 (C), équilibre quadruple entre H - V-L1 - L2 (Q1), point d'équilibre triple entre V - L1 - L2 - C (Q2) (Spycher et al., 2003).*

En solution, les gaz ont une certaine solubilité qui dépend de la température, la pression et la salinité. La solubilité du CO_2 dans l'eau augmente quand la pression augmente et la température diminue; elle diminue systématiquement avec l'augmentation de la force ionique (Rosenbauer and Koksalan, 2002). A une pression supérieure à 5 atm, la solubilité suit la loi de Henry:

$$[CO_2] = K_H \times p_{CO2} = 0{,}32.pCO_2 \qquad (1.1)$$

où: K_H est la constante d'équilibre de Henry, pCO_2 est la pression exercée par le CO_2 considérant que le CO_2 occupe tout le volume du mélange de gaz (pression partielle) et $[CO_2]$ est la concentration du CO_2 à l'équilibre (solubilité).

Les réactions dans le système CO_2-H_2O sont basées sur les équilibres des réactions [1.14] et [1.16] (Plummer and Busenberg, 1982):

$$K_H = \frac{mCO2(aq) \cdot \gamma CO2(aq)}{pCO2 \cdot \gamma CO2(g)} = a\ \frac{CO2(aq)}{fCO2(g)} \qquad (1.2)$$

où: K_H est la constante d'équilibre, m_{CO2} est la concentration molaire de CO_2, p_{CO2} est la pression partielle du CO_2, γ_{CO2} est le coefficient d'activité du CO_2, a_{CO2} est l'activité du CO_2 dissous et fCO_2 est la fugacité du gaz CO_2. A partir des réactions [1.15] et [1.16], il est possible écrire la équation (1.3):

$$K_H = \frac{a_{H+} \cdot a_{HCO3-}}{a_{CO2(aq)} \cdot a_{H2}} \qquad (1.3)$$

où: K_H est la constante d'équilibre, a_{H+} est l'activité du proton, a_{HCO3-} est l'activité d'ions bicarbonate, a_{CO2} est l'activité du CO_2 dissous et a_{H2} est l'activité de l'hydrogène.

La première dissociation de l'acide carbonique conduit à la formation des ions bicarbonates, HCO_3^-, puis à sa dissociation comme suit :

$$HCO_3^-{}_{(aq)} \rightleftarrows H^+{}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \qquad [1.20]$$

où,

$$K_H = \frac{a_{H+} \cdot a_{CO32-}}{a_{HCO3-}} \qquad (1.4)$$

Ainsi, la pression partielle du CO_2 dans les réservoirs dépend de l'activité thermodynamique de ce gaz au contact de l'eau de formation; cette activité est contrôlée par la réaction avec n'importe quel carbonate présent.

L'effet de la pression partielle du CO_2 dans les réservoirs est principalement associé à la dissolution des silicates. Par exemple, dans la dissolution de la forstérite, il a été déterminé

que l'augmentation de la pCO_2 implique une diminution du pH dans la solution aqueuse. Pour la forstérite, un ordre de réaction de ~ 0,5 a été déterminé par rapport à l'activité des H^+ à des pH acides et neutres (Blum and Lasaga, 1988; Wogelius and Walther, 1992; Rosso and Rimstidt, 2000). Dans des conditions de pH basique, la pCO_2 peut avoir des effets directs sur la dissolution de la forstérite du fait que l'espèce prédominante est l'ion carbonate inhibant la dissolution de ce minéral (Pokrovsky and Schott, 2000; Wogelius and Walther, 1991). D'autre part, la précipitation de la magnésite est favorisée pour un rapport eau-roche élevé, c'est-à-dire qu'elle dépend du grade de supersaturation et d'une énergie libre interfaciale de l'interface clusters-eau (Giammar et al., 2005).

Stockage du CO_2 sous forme minérale dans les péridotites

Le CO_2 est maintenu dans un réservoir de stockage par un ou plusieurs des cinq mécanismes basiques de piégeage: stratigraphique, structural, résiduel, minéral et soluble; leur fonctionnement dépend principalement de la géologie locale (GHG, 2008 ; Price and Smith, 2008). Cette étude porte sur le piégeage chimique minéral, dans le cas particulier de la solubilité et l'adsorption du CO_2, qui conduisent à la précipitation de carbonates. Le stockage du CO_2 sous forme minérale représente une solution intéressante à long terme pour pallier l'augmentation de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère, en injectant le CO_2 dans les péridotites. La carbonatation minérale *in situ* pour le stockage du CO_2 doit être évaluée comme une alternative aux méthodes *ex situ*, car elle exploite l'énergie potentielle chimique inhérente à l'exposition tectonique du manteau péridotite à la surface de la Terre, ne nécessite pas d'étendre le transport et le traitement des réactifs solides, et nécessite moins d'énergie pour maintenir la température et la pression optimale. L'hydratation de la péridotite exposée dans le manteau supérieur de la Terre conduit à la production de serpentine comme produit d'altération. Ce processus favoriserait la conversion du CO_2 de l'atmosphère en carbonate solide, selon la réaction [1.13].

Ainsi, le stockage de CO_2 d'origine anthropique sous forme minérale dans des réservoirs de roches ultrabasiques représente une alternative à la réduction des émissions de ce gaz à effet de serre dans l'atmosphère et permettrait donc de réduire l'effet du changement climatique.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales et analytiques

J'ai réalisé une série d'expériences à haute pression et température (200 °C, 340 °C et 200 MPa) en utilisant la cellule à enclume de diamant dite de basse pression (lp-DAC) pour évaluer la cinétique et le mécanisme de la réaction de serpentinisation, lesquels représentent les résultats essentiels de cette étude. D'autres expériences ont été effectuées à basse température (80 °C) et pression ambiante dans des flacons de verre pour évaluer la formation d'hydrogène et de méthane principalement, à partir de la réaction de serpentinisation. Ces expériences permettent de simuler des conditions proches de celles des systèmes hydrothermaux. Dans ce chapitre, je présente 1) la préparation des réactifs utilisés dans cette étude (minéraux et solutions), 2) les méthodes expérimentales, 3) la méthode analytique *in situ*, 4) les méthodes analytiques *ex situ* et (5) les résultats obtenus avec les simulateurs PHREEQC version 3-a et EQ3/6 version 8.0a pour les réactions à basse température et pression ambiante afin de les comparer avec les résultats expérimentaux, ainsi que pour déterminer certains paramètres thermodynamiques.

2.1 Réactifs

2.1.1 Préparation des poudres

Le minéral utilisé pour effectuer les expériences à basse température et pression ambiante était l'olivine et les minéraux pour les expériences à haute pression et température étaient l'olivine et l'orthopyroxène. L'olivine utilisée dans les expériences à basse température et pression ambiante et l'orthopyroxène dont les monocristaux avaient une taille d'environ 0,3 à 0,7 cm, ont été broyés dans un mortier automatique (RETSCH^{TM}) ayant un bol d'oxyde de zirconium (ZrO_2) à l'ISA (Institut des Sciences Analytiques de Lyon, France). La poudre a ensuite été tamisée successivement avec une tamiseuse en utilisant des tamis de 125, 63 et 32 µm de manière à trier les particules en fonction de leur taille. J'ai utilisé l'éthanol comme lubrifiant pour permettre aux particules de taille inférieure de descendre à travers les premiers tamis, puis l'éthanol a été évaporé dans une étuve à 70 °C pendant 24 heures. Pour l'étude à basse température et pression ambiante, j'ai sélectionné la fraction de granulométrie < 32 µm et pour l'étude à haute pression et température avec l'orthopyroxène, j'ai sélectionné la fraction granulométrique entre 32 et 63 µm. Les poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X et j'ai déterminé que la poudre d'orthopyroxène comportait des traces d'olivine (< 1 %wt). La composition chimique de ces deux minéraux a été déterminée par la technique de microsonde électronique (en anglais « Electron Probe Micro Analysis, EPMA »); ces mesures ont été effectuées au Laboratoire Magma et Volcan à Clermont-Ferrand, France.

J'ai déterminé que la formule chimique exacte de l'olivine naturelle provenant de Chine est $(Mg_{1.81}Fe_{0.18}Ni_{0.01})SiO_4$ et sa composition chimique est présentée dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1: Composition chimique de l'olivine utilisée dans des expériences à basse température et pression ambiante.

Eléments	**Pourcentages atomiques (%)**	**erreur**
n	5	1σ
Mg	25,86	± 0,14
Si	14,29	± 0,17
Fe	2,57	± 0,6
Ni	0,14	± 0,8
O	57,14	± 0,5
Total	100,00	

La formule chimique déterminée pour l'orthopyroxène provenant de la région du Velay (Massif Central, France) est $(Mg_{1.68}Fe_{0.17}Al_{0.10}Ca_{0.04}Cr_{0.01})(Si_{1.90}Al_{0.10})O_6$ et sa composition chimique est présentée dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2: Composition chimique de l'orthopyroxène utilisé dans des expériences à haute pression et température.

Eléments	**Pourcentages atomiques (%)**	**erreur**
n	4	1σ
Mg	16,8	± 0,02
Si	19,0	± 0,02
Fe	1,7	± 0,8
Al	2,0	± 0,9
Ca	0,4	± 0,8
Cr	0,1	± 0,2
O	60,0	± 0,4
Total	100,0	

L'olivine utilisée pour les expériences à haute pression et température provient du Brésil et sa formule chimique exacte est $(Mg_{0.89}Fe_{0.09}Ni_{0.01})_2SiO_4$ (Bello, 2011). J'ai travaillé avec de la poudre dont la taille de particules était comprise entre 32 et 63 µm.

2.1.2 Préparation des solutions aqueuses

J'ai préparé des solutions aqueuses de différentes compositions en utilisant une balance analytique de marque Metler Toledo XS204 dont la précision est ± 0,1 mg. Elles ont été choisies pour tester différents paramètres dans chaque expérience (composition du fluide, pH). Les solutions salines ont été préparées à partir d'un réactif extra sec de chlorure de sodium (NaCl) de marque Aldrich™ (99,99 % de pureté), d'un réactif extra sec de bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) de marque Aldrich™ (99,7 % de pureté) et de chlorure d'aluminium hexa-hydraté ($AlCl_3.6H_2O$) de marque Alfa Aesar (99,0 % de pureté). Ces réactifs ont été dissous dans l'eau doublement distillée et déminéralisée (18 MΩ cm, pH 7) pour obtenir des solutions de différentes concentrations. Le pH de ces solutions a été ajusté avec NaOH 1N et mesuré à température ambiante avant le début de chaque expérience avec un papier pH McolorpHast^{TM}; la précision des mesures est de l'ordre de ± 1 unité pH.

La composition des solutions aqueuses préparées pour les expériences effectuées en conditions de pression et de température basses et hautes est présentée dans le Tableau 2.3. La solution de NaCl a été préparée avec une concentration de 0,55 mol.kg^{-1} analogue à l'eau de mer et les solutions de $NaHCO_3$ ont été préparées avec une concentration d'environ 0,4 mol.kg^{-1} dans le but d'avoir une solution riche en ions bicarbonates (HCO_3^-).

Tableau 2.3 : Compositions des solutions aqueuses employées dans cette étude.

Composition du fluide et concentrations	pH
0,55 m NaCl	7
0,55 m NaCl + 0,4 m $NaHCO_3$	9,11
0,55 m NaCl + 0,1 m $AlCl_3.6H_2O$	4,11
0,55 m NaCl + 0,32 m $AlCl_3.6H_2O$	14
0,55 m NaCl + 0,4 m $AlCl_3.6H_2O$	3
0,55m NaCl+0,2m $NaHCO_3$+0,2m $AlCl_3.6H_2O$	14
0,55m NaCl+0,1m $NaHCO_3$+0,1m $AlCl_3.6H_2O$	4,11

Les solutions qui contiennent $AlCl_3.6H_2O$ ont été préparées dans des conditions fortement acides ou fortement basiques parce que l'aluminium précipite sous forme hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$) dans une gamme de pH entre 4 et 10 (Fig. 2.1). Cet élément peut être dissout dans des solutions acides ou basiques, mais pas dans des solutions neutres. Le comportement amphotère de $Al(OH)_3$ est illustré dans la figure 2.1, le pH est le facteur qui détermine les espèces d'aluminium présentes dans l'eau (McQuarrie et al., 2000).

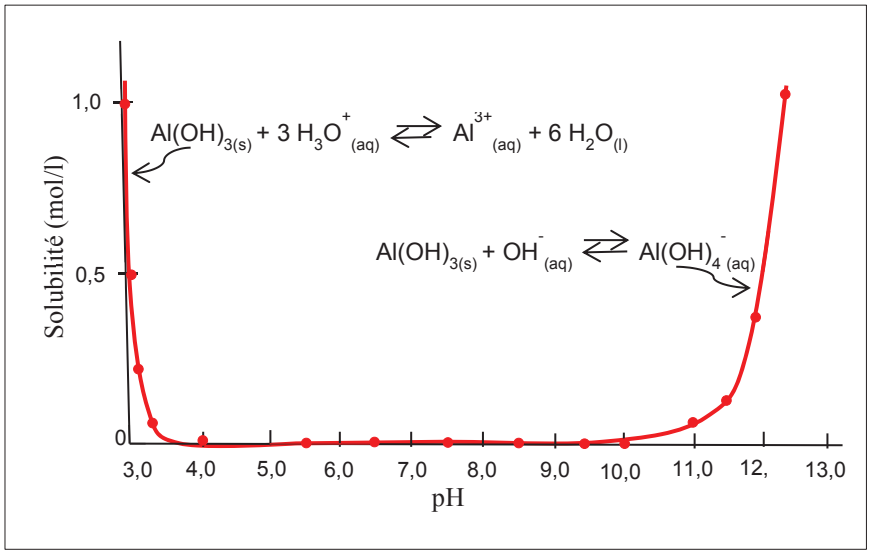


Figure 2.1: *Evolution de la solubilité de l'$Al(OH)_3$ en fonction du pH (modifiée d'après McQuarrie et al., 2000).*

2.2 Méthodes expérimentales

2.2.1 Réaction de serpentinisation à haute pression et haute température en cellule à enclume de diamant

La majorité des systèmes hydrothermaux ultrabasiques connue est située sur les dorsales médio-océaniques à des températures élevées. Les fumeurs noirs sont caractérisés par une température comprise entre 350 et 400 °C et un pH entre 2 et 3. J'ai effectué une série d'expériences pour simuler des conditions proches de celles des systèmes hydrothermaux pour évaluer la cinétique et le mécanisme de la réaction de serpentinisation. Ces expériences ont été faites en cellule à enclume de diamant dite de basse pression (lp-DAC) à 200 °C, 340 °C et 200 MPa.

Aperçu historique

La cellule à enclume de diamant (CED) a été inventée il y a plusieurs années sur le principe des enclumes opposées par Bridgman (1940) en utilisant des enclumes faites d'un alliage de carbone et de tungstène. A partir de 1950, le diamant est utilisé comme enclume pour des mesures de diffraction de rayons X (Lawson and Tang, 1950) puis Weir et al., (1959) ont conçu la CED pour effectuer des mesures par spectroscopie infrarouge. A la suite de nombreux développements, il est actuellement possible avec la CED d'utiliser un joint métallique pour confiner l'échantillon (Van Valkenburg, 1965); par ailleurs des microsphères de rubis permettent de mesurer la pression *in situ* par fluorescence (Forman et al., 1972). Aujourd'hui, la CED est utilisée pour effectuer des expériences couplées à différentes techniques analytiques.

Principe de la cellule à enclume de diamant

La cellule à enclume de diamant (CED) est un dispositif qui permet l'étude des matériaux *in situ* sous haute pression. Ce dispositif utilise comme enclume le diamant car il est transparent sur une large bande du spectre électromagnétique et a une grande résistance mécanique. En effet, le principe de la CED est basé principalement sur l'application d'une grande force sur une petite surface pour obtenir des pressions considérables. La Figure 2.2 montre la CED classique où un des diamants se trouve sur un siège solidaire et l'autre est fixé sur un piston glissant. Pour travailler avec la CED il est important de choisir la surface des culasses, ce qui permet son utilisation dans la gamme de pression souhaitée. L'échantillon utilisé dans la CED peut avoir une taille d'une dizaine à quelques centaines de microns; il est placé dans un joint qui se trouve entre les deux diamants placés face à face et ensuite comprimé à la pression choisie.

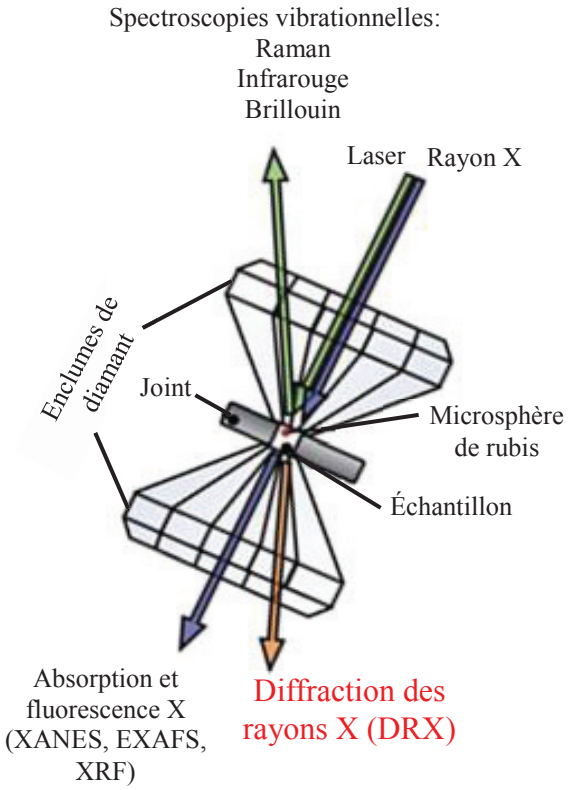


Figure 2.2: *Principe de la cellule à enclume de diamant (CED) qui montre l'échantillon entre les deux diamants soumis à haute pression et qui peut être analysé par différents techniques analytiques (modifié d'après de Journaux, 2013).*

La CED présente l'avantage de pouvoir être couplée à différentes techniques analytiques comme par exemple la diffraction des Rayons X, la fluorescence X, l'absorption X et aux spectroscopies vibrationnelles Raman, infrarouge et Brillouin. Dans cette étude la CED a été couplée à la diffraction des Rayons X, ce qui a permis de faire des analyses de la réaction de serpentinisation *in situ*.

La cellule à enclumes de diamant dite de basse pression (lp-DAC)

Dans cette étude, j'ai utilisé la cellule à enclume de diamant dite de basse pression (lp-DAC) qui a été modifiée avec une enclume remplacée par une fine fenêtre de diamant de 400 à 600 µm d'épaisseur (Fig. 2.3). Dans le piston mobile se trouve une enclume de diamant avec une surface plane appelée tablette de 1,4 mm de diamètre. Ce diamant est serti par un anneau de cuivre dans une plaque en laiton vissée dans une pièce en carbure de tungstène (Oger et al., 2006).

Le cylindre de la cellule contient la fenêtre en diamant de 400 à 600 µm d'épaisseur et de 4 mm de diamètre. La fenêtre est guidée dans un disque de laiton vissé au siège en carbure de tungstène. Le capot contient une membrane métallique qui sert de vérin pneumatique. Celle-ci est reliée à un dispositif de contrôle de pression qui permet de changer la pression dans la cellule.

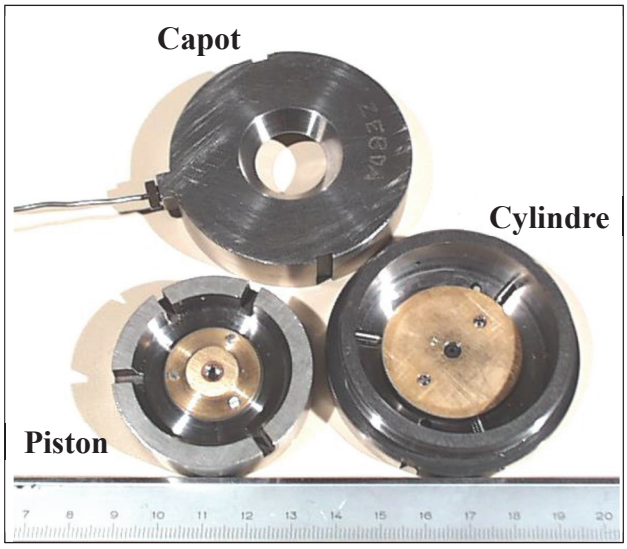


Figure 2.3: *Photographie de la lp-DAC qui se compose de trois parties: le cylindre, le piston et le capot (photo : Coll. avec J.C. Chervin, en IMPMC, Paris).*

Dans cette étude, la pression a été appliquée à travers une membrane de type Chervin (Chervin et al., 1995) où une membrane métallique déformée permet de contrôler le mouvement du piston par la pression d'un gaz (Fig. 2.4). En raison du fait que, dans cette étude, j'ai effectué des expériences *in situ* couplées à la technique de la diffraction de rayons X, il était très important de contrôler rigoureusement la pression pendant la réalisation des expériences. J'ai utilisé pour cela un dispositif de contrôle automatique de la pression (Sanchez technologies™) pour réguler la pression. La pression dans la chambre de l'échantillon a été calculée à partir de la raie de fluorescence R1 d'une microsphère de rubis (le détail de cela figure ci-dessous).

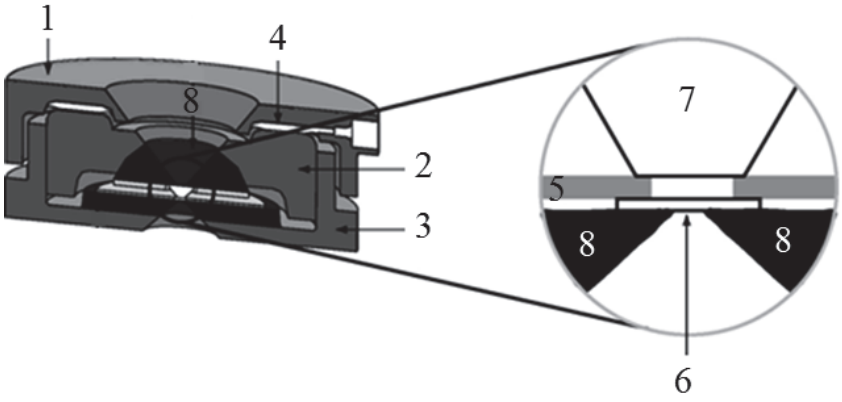


Figure 2.4: *Schéma représentant la lp-DAC avec une membrane de type Chervin. (1) capot, (2) piston, (3) cylindre, (4) membrane de transmission de pression, (5) joint, (6) fenêtre de diamant, (7) enclume de diamant et (8) sièges de carbure de tungstène (source modifiée d'après Oger et al., 2006).*

Mesure de la pression par la fluorescence du rubis

La fluorescence du rubis a été utilisée pour mesurer la pression à l'intérieur de la lp-DAC. Les rubis ont été utilisés sous forme de microsphères composées d'alumine dopée au chrome ($Al_2O_3:Cr^{3+}$) de 50 µm de diamètre (Chervin et al., 2001) placées dans la chambre de compression contenant un milieu transmetteur de pression. Dans ces expériences la solution aqueuse sert de milieu transmetteur de pression. La fluorescence se produit quand les atomes

de chrome à l'intérieur du rubis sont excités par une source de lumière; cette excitation conduit à l'émission d'un doublet R1-R2 de fluorescence (Fig. 2.5).

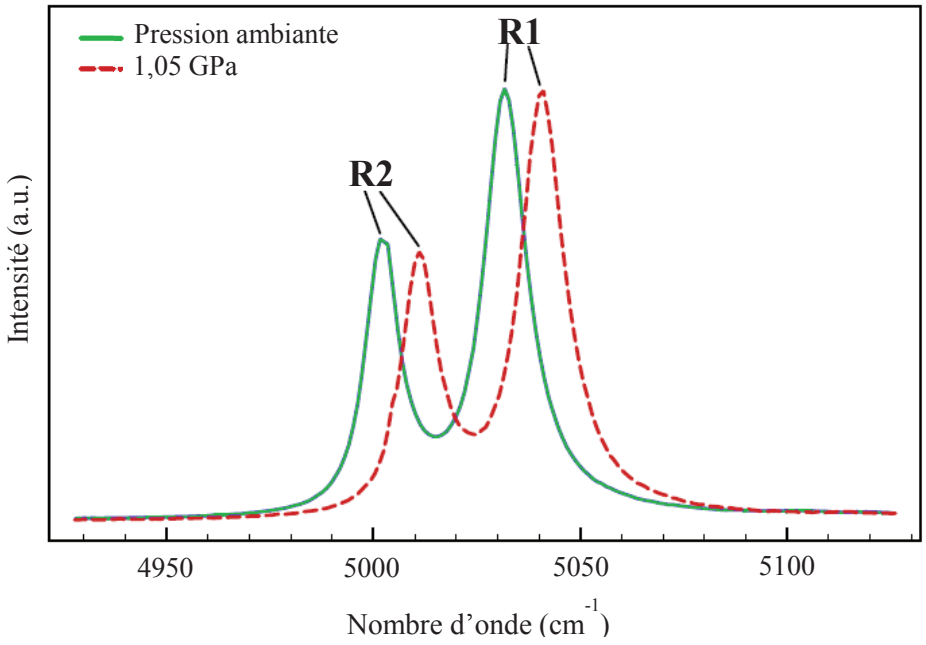


Figure 2.5: *Spectre de fluorescence du rubis qui montre le doublet correspondant aux pics de fluorescence R1 et R2 à deux pressions différentes et température ambiante (Journaux, 2013).*

La pression est déterminée par la mesure de la longueur d'onde de la raie R1 du doublet de fluorescence, qui varie en fonction de la pression. La pression a été calculée par l'équation (2.1) à température ambiante (Mao et al., 1978 ; Xu et al., 1986).

$$P(GPa) = 380{,}8 \cdot \left[\left(\frac{\omega 0 - \nu 0}{\omega 0 - \nu} \right)^5 - 1 \right] \qquad (2.1)$$

où ω_0 est le nombre d'onde de la source incidente, ν_0 est le nombre d'onde mesuré à température et pression ambiante de la raie R1 et ν est le nombre d'onde de la raie R1 à haute pression.

Cependant, la température est un paramètre qui va déterminer la forme et la position des raies R1 et R2 du doublet (Fig. 2.6) puisque la température induit aussi une augmentation de la fréquence et l'élargissement des bandes.

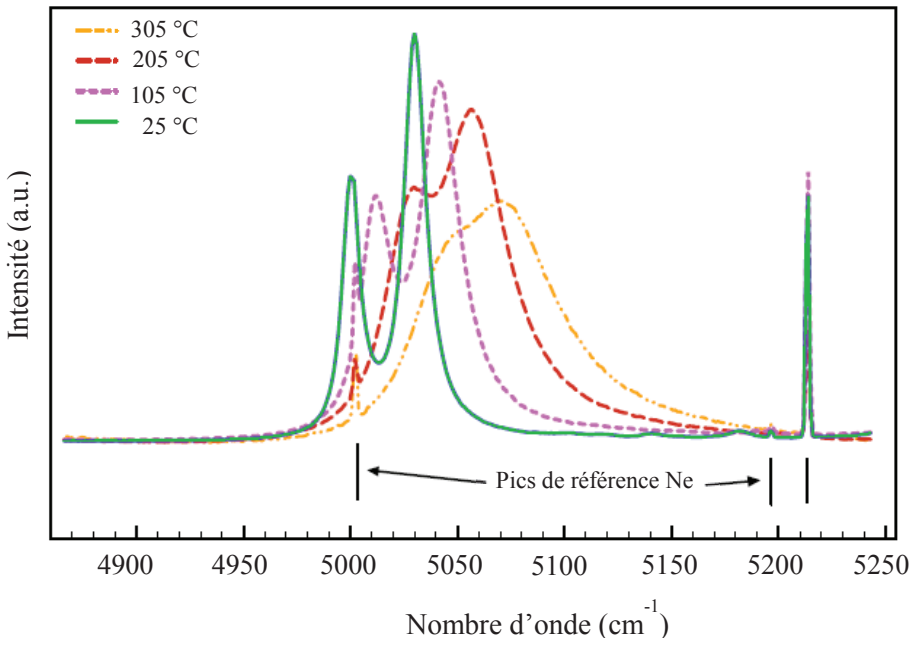


***Figure 2.6**: Spectre de fluorescence du rubis qui montre l'effet de la température; lorsque la température augmente, l'intensité est multipliée, ce qui permet de faciliter la lecture (Journaux, 2013).*

En plus de la température, il est très important de prendre en considération l'incertitude de position des pics, par exemple une incertitude de 5 K peut induire une incertitude de 0,3 GPa. La position des pics peut donc être déplacée et découplée en température et pression (Yamaoka and Shimomura, 1980 ; Ragan et al., 1992 ; Datchi et al., 2007). La pression peut se calculer à partir de l'équation (2.2).

$$P(GPa) = 380{,}8 \cdot \left[\left(\frac{\omega 0 - \nu(P0,T)}{\omega 0 - \nu(P,T)} \right)^5 - 1 \right] \qquad (2.2)$$

où ω_0 est le nombre d'onde de la source incidente, $\nu_{(Po,T)}$ est le nombre d'onde de la raie R1 à la pression ambiante et la température mesure et $\nu_{(P,T)}$ correspond à la pression et à la température de la mesure du nombre d'onde de la raie R1.

Il faut signaler que du fait des différences de concentration en chrome et de la méthode de synthèse employée pour la fabrication des sphères de rubis, différents paramètres et fonctions sont utilisés pour le rubis. Ainsi, pour ces caractéristiques, différentes manières de faire la calibration en considérant l'effet de la température existent dans la littérature (Yamaoka and Shimomura, 1980; Ragan et al., 1992 ; Datchi et al., 2007).

Chauffage et mesure de la température

Pendant toutes les expériences à 200 °C et 340 °C la lp-DAC a été chauffée extérieurement par un manchon résistif et j'ai utilisé un thermocouple de type K, calibré commercialement, pour mesurer la température à côté de l'enclume. Grâce à la bonne conductivité thermique du diamant, la chaleur est bien conduite vers l'échantillon. La lp-DAC a été isolée par une laine de fibre en céramique permettant d'avoir une bonne stabilité thermique pendant toute la réaction. J'ai utilisé une rampe de chauffage de 10 °C/min jusqu'à arriver à la température établie. Ainsi, la pression et la température ont été maintenues constantes pendant toute la durée de la réaction.

Préparation du joint : inertage par l'or

Il est nécessaire de prendre en compte la nature de l'échantillon et du fluide aqueux pour la préparation d'un joint non réactif. J'ai utilisé un joint de nickel de 300 µm d'épaisseur percé en son centre d'un trou de 500 µm de diamètre. Dans ce trou j'ai introduit un cylindre d'or de 500 µm de diamètre de manière à combler tout l'espace. Ensuite, l'or a été percé par électroérosion (BETSA^{TM} modèle MH20M) et une électrode de 380 µm a été utilisée pour percer le trou au centre du cylindre d'or. Ensuite, les joints ont été nettoyés avec un produit de dégraissage pour éliminer toute trace d'huile puis ils ont été immergés pendant 24 heures dans une solution de peroxyde d'hydrogène, H_2O_2, à 20 %, pour enlever tout résidu de matière

organique qui aurait pu rester sur les joints. Ils ont ensuite été lavés avec l'eau distillée et déminéralisée et séchés à l'air.

Chargement de la lp-DAC

Le joint de nickel inerté à l'or a été placé sur la fenêtre de diamant située sur le cylindre de la lp-DAC (étape 1). Ensuite, le minéral ou les minéraux et les microsphères de rubis ($Al_2O_3:Cr^{3+}$) ont été placés dans le trou, que j'ai fini de remplir avec une goutte de solution aqueuse servant à la fois de milieu transmetteur de pression et de réactif dans la réaction (étape 2). Ensuite, avec le piston j'ai fermé la chambre de compression (étape 3), que j'ai scellée par la fermeture du capot et l'application d'une pression de la membrane (étape 4); toutes ces étapes sont illustrées par la Figure 2.7. Lorsqu'une bulle d'air était piégée à l'intérieur de la cellule, j'ai augmenté la pression de la membrane d'environ ~10 bars jusqu'à la dissoudre totalement.

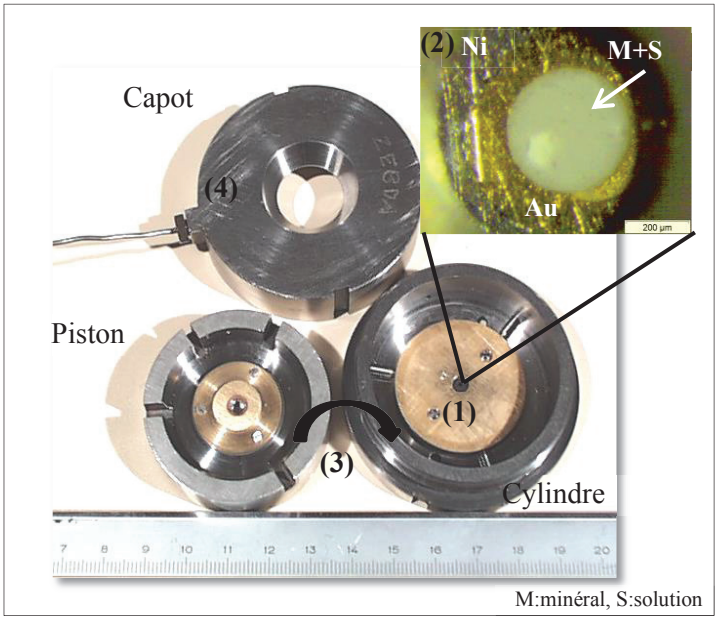


Figure 2.7: *Etapes du chargement de la lp-DAC. (1) mise en place du joint inerté à l'or sur la fenêtre en diamant, (2) remplissage du joint avec le minéral ou les minéraux, les microsphères de rubis et la solution aqueuse, (3) fermeture de la chambre avec le piston qui a l'enclume de diamant et enfin avec le capot (étape 4).*

J'ai effectué quatorze réactions dans la lp-DAC: douze réactions *in situ* et deux réactions *ex situ.* Je présente dans le Tableau 2.4 la description de chaque réaction, toutes ayant été effectuées à 200 MPa de pression.

Tableau 2.4: Description de chaque expérience réalisée avec lp-DAC.

#	*Minéral	Composition du fluide	pH	T (°C)
KIN 8	Ol	NaCl 0,55m + Al_2O_3	7	340
P4	Ol	NaCl 0,55m + [1]$AlCl_3$ 0,4m + Al_2O_3	4	200
P9	Ol+Opx	NaCl 0,55m + Al_2O_3	7	340
P5	Opx	NaCl 0,55m + Al_2O_3	7	340
P12	Opx	NaCl 0,55m + Al_2O_3	7	340
P13	Opx	NaCl 0,55m	7	340
KIN 7	Ol	NaCl 0,55m + $NaHCO_3$ 0,4m + Al_2O_3	9	340
P3	Ol	NaCl 0,55m + $NaHCO_3$ 0,4m + Al_2O_3	9	340
KIN 9	Ol	NaCl 0,55m + $NaHCO_3$ 0,4m	9	340
P7	Ol	NaCl 0,55m + $NaHCO_3$ 0,4m	9	200
P10	Ol	NaCl 0,55m + $AlCl_3$ 0,32m + Al_2O_3	14	340
P8	Ol	NaCl 0,55m+$NaHCO_3$ 0,2m+$AlCl_3$ 0,2m+Al_2O_3	14	200
P6	Ol	NaCl 0,55m + $AlCl_3$ 0,32m + Al_2O_3	14	200
P11	Ol	NaCl 0,55m + $AlCl_3$ 0,4m + Al_2O_3	3	340

* Ol:olivine, Opx:orthopyroxène. [1]$AlCl_3$ sous la forme hexa-hydraté.

Trois expériences (P13, KIN 9 et P7) ont été réalisées sans utiliser de microsphères de rubis pour s'assurer qu'il n'y avait aucune source d'aluminium dans le système. La pression a alors été estimée à partir de la membrane de la lp-DAC.

Dans ce travail, les microsphères de rubis ont joué deux rôles fondamentaux : 1) pour mesurer la pression à partir du calcul de la raie de fluorescence R1 et 2) comme source d'aluminium pour la réaction. Les microsphères de rubis sont dissoutes progressivement au cours de la réaction à des températures supérieures à 280 °C (Andreani et al., 2013), en raison de cela j'ai utilisé une solution d'aluminium dans des réactions effectuées à 200 °C.

En fin de réaction, le joint qui contient le solide a été récupéré puis observé par microscopie électronique à balayage (MEB) et par la spectroscopie Raman.

2.2.2 Réaction de serpentinisation en flacons à basse température et pression ambiante

Certains systèmes hydrothermaux ultrabasiques sont caractérisés par des températures très basses, les plus connus étant les systèmes du type Lost City, caractérisés par des températures comprises entre 40 et 90 °C et un pH entre 9 et 11. J'ai effectué une série d'expériences à 80 °C et pression ambiante pour simuler des conditions proches de celles des systèmes hydrothermaux pour évaluer principalement la production d'hydrogène et de méthane à partir de la réaction de serpentinisation dans des flacons de verre.

Description et préparation des flacons

J'ai utilisé les flacons parce qu'ils peuvent tenir lieu de réacteur chimique permettant de maximiser la conversion et la sélectivité de la réaction chimique. J'ai utilisé un bouchon bleu septum (blue chloro-butyl) marque Bellco^{TM} pour fermer le flacon de verre de 50 ml. Le bouchon est scellé avec un sceau métallique d'aluminium (Fig. 2.8) pour s'assurer qu'il constitue un système complètement fermé.

Avant le début des réactions, les flacons ont été nettoyés avec une solution d'acide chlorhydrique, HCl 20 %, pendant 48 heures à 80 °C pour supprimer toute trace éventuelle de matière organique. Ils ont ensuite été séchés à l'air dans une hotte à flux laminaire pendant 24 heures. Les bouchons bleus septum ont été nettoyés avec l'éthanol pour réduire au maximum toute contamination possible.

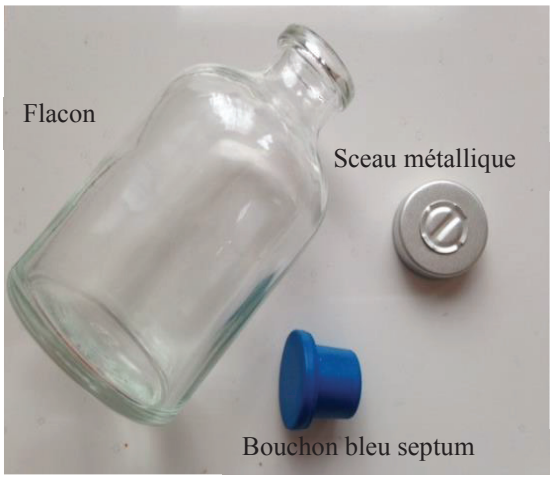


Figure 2.8: *Flacon utilisé dans cette étude pour effectuer la réaction de serpentinisation à 80 °C et pression ambiante.*

Mise en place des expériences

Pour effectuer les réactions, j'ai introduit 5 g d'olivine (< 32 µm) en poudre et 10 g de solution aqueuse dans les flacons (Fig. 2.9a) pour un rapport massique eau/roche égal à 2. Ensuite, les flacons ont été placés dans une étuve (Memmert) à 80 °C et pression ambiante (Fig. 2.9b). J'ai utilisé 10 g de chaque solution sans poudre en tant que blanc.

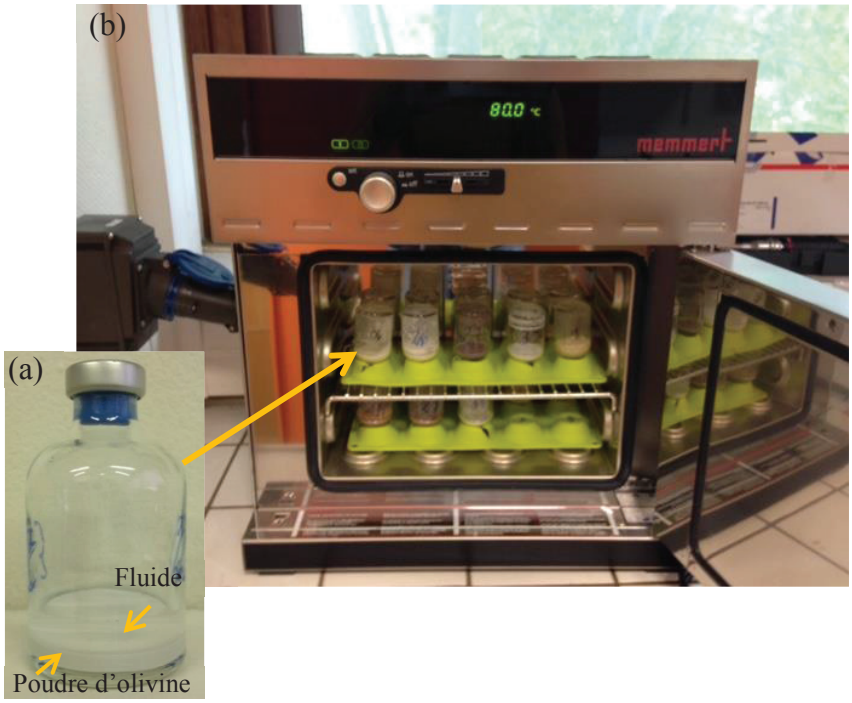


Figure 2.9: *(a) flacon avec 5 g d'olivine en poudre et 10 g du fluide et (b) flacons reposant dans l'étuve à 80 °C et pression ambiante.*

Les expériences ont toutes été effectuées avec de l'olivine. Dans ces expériences j'ai utilisé différentes compositions de fluide qui sont présentées dans le Tableau 2.5. Les réactions ont été arrêtées après des durées allant de 1 mois à 24 mois. Après l'arrêt des réactions, les flacons ont été refroidis à température ambiante puis le gaz a été mesuré par chromatographie en phase gazeuse (GC) avec un micro-GC SRA Instruments au Laboratoire de Géologie de Lyon, la description de ces analyses se trouve dans la section 2.4 de ce chapitre. Les flacons ont ensuite été ouverts pour récupérer les fractions solides et liquides. Une fois le flacon ouvert, immédiatement le pH a été mesuré dans la fraction liquide, avec un papier pH (incertitude ± 1), afin de limiter l'influence sur le pH de la dissolution du CO_2 atmosphérique. Ensuite, la fraction liquide a été prélevée avec une seringue en plastique et a été passée à travers un filtre dans le but de séparer les particules d'olivine surnageant (≤ 0,8 µm) dans la solution aqueuse. Une portion a été introduite dans un petit flacon de verre de 2 ml jusqu'à le remplir avec la solution aqueuse ; il a ensuite été fermé et cette petite fraction a été mesurée par spectroscopie Raman. L'autre partie de la fraction liquide a été récupérée pour être analysée par

spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (« Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry », ICP-AES) dans un flacon en plastique de 10 ml, une goutte d'acide nitrique concentré (HNO_3) a été ajoutée pour stabiliser les éléments dans les solutions (Chapitre 2, § 2.4). Après, les fractions solides ont ensuite été récupérées et introduites dans une étuve à 100 °C pendant 1 heure pour évaporer l'eau. Les fractions solides ont été analysées par diffraction de rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie Raman.

Tableau 2.5: Description de la composition chimique des solutions aqueuses utilisées à des conditions de basse *P-T*.

Composition du fluide	**pH**
NaCl 0,55m	7
NaCl 0,55m + $NaHCO_3$ 0,4m	9
NaCl 0,55m + $AlCl_3.6H_2O$ 0,1m	4
NaCl 0,55m + $NaHCO_3$ 0,1m + $AlCl_3.6H_2O$ 0,1m	4
NaCl 0,55m + $NaHCO_3$ 0,4m	11
NaCl 0,55m + $AlCl_3.6H_2O$ 0,1m	11
NaCl 0,55m + $NaHCO_3$ 0,1m + $AlCl_3.6H_2O$ 0,1m	11

2.3 Méthode analytique *in situ*

Une technique analytique très utilisée en cellule à enclume de diamant est la diffraction de rayons X (DRX). L'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) est une source de radiation synchrotron générant essentiellement des rayons X. J'ai effectué mes expériences à l'ESRF pour suivre la transformation minéralogique de la réaction de serpentinisation *in situ*. De plus, en considérant la taille très petite de l'échantillon, le rayonnement synchrotron permet d'avoir des intensités 10^8 à 10^{12} fois plus intenses que des sources classiques de laboratoire. Pour préciser cela, je présente ci-dessous (1) le principe de la diffraction des

rayons X, (2) la description de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) et de la ligne de lumière ID-27, et (3) la manière dont les graphiques d'avancement des réactions ont été construits à partir des données obtenues *in situ*.

Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) se produit lorsqu'un rayonnement monochromatique de photons X interagit avec un solide cristallin, formé des plans réticulaires parallèles caractérisés par une distance interréticulaire d_{hkl}, et émet d'autres rayons X par diffusion. Ainsi, ces rayonnements sont diffusés à la même longueur d'onde que la radiation incidente (Fig. 2.10).

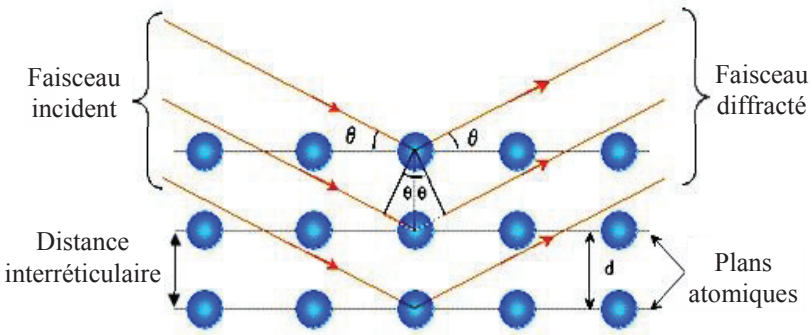


Figure 2.10: *Principe de la diffraction des rayons X (source : http://cristallographie/).*

Le principe de la DRX repose sur la loi de Bragg (équation 2.3), dans la cadre de la diffusion élastique (diffusion de Rayleigh), ce qui permet de déterminer les paramètres et la symétrie de la maille cristalline. Cette loi, permet déterminer à partir de l'angle de diffraction la distance entre les plans réticulaires.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \qquad (2.3)$$

où θ est l'angle entre le rayonnement incident et le rayonnement diffracté, d est la distance réticulaire des plans parallèles d'indice de Miller hkl, n est un nombre entier appelé ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde.

Dans cette étude, j'ai utilisé l'échantillon sous forme de poudre dont les cristaux ont une orientation aléatoire. De cette façon, lorsque le rayonnement monochromatique de photons X entre en contact avec la poudre, la diffraction génère des anneaux concentriques appelés *anneaux de Debye* (Fig. 2.11a). J'ai utilisé le logiciel Fit2D (Hammersley, 1998) pour traiter les images 2D de diffraction. Ce logiciel permet de transformer les anneaux de Debye qui correspondent à la réponse du détecteur en un diffractogramme (Fig. 2.11b).

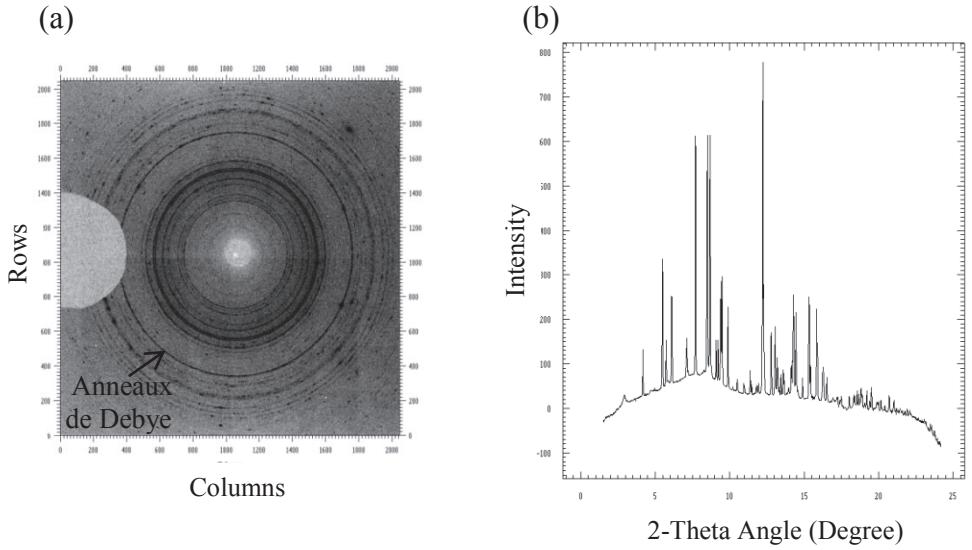


Figure 2.11: *Conversion de la plaque d'image (a) obtenue pour l'échantillon P3 à un instant de temps, t = 4 min et (b) diffractogramme I = f(2θ).*

Nous avons mesuré entre 20 et 45 diffractogrammes pour chaque expérience; chaque diffractogramme a ensuite été affiné avec le logiciel EXPGUI basé sur l'interface graphique General Structure Analysis System, GSAS (Larson and Von Dreele, 1994). L'intensité des pics de diffraction associés à une phase dépend de sa proportion au sein de l'assemblage, donc il est possible de déterminer la proportion des différents minéraux en réalisant un raffinement des intensités. Pour l'identification des phases et des paramètres de maille, j'ai utilisé un ajustement de type Le Bail (Le Bail et al., 1988) qui permet d'identifier les pics indépendants et d'intégrer les groupes de pics qui se chevauchent pour les distinguer. Pour la quantification de chaque phase formée dans les réactions l'ajustement de type Rietveld (Rietveld, 1969) a été utilisé. Le calcul des proportions des phases implique de connaître la masse volumique,

c'est-à-dire la composition chimique en éléments majeurs des différents minéraux. La présence d'une phase minérale peut être détectée à partir d'une abondance de 2 à 3 % pds en CED; cette limite de détection varie cependant en fonction de l'amplitude du bruit de fond.

Pour le traitement de chaque diffractogramme, j'ai commencé par soustraire la ligne de base à l'aide de points d'ancrage ensuite traités par une fonction de Chebyschev. Les intensités des pics ont été raffinées par l'ajustement du profil des pics (fonction Voigt) et de leur position; l'incertitude est généralement de l'ordre de 10^{-2} $Å^3$.

L'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble-France

L'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) est un synchrotron de troisième génération et compte parmi les trois les plus importants dans le monde. Il se trouve sur le polygone scientifique de Grenoble, France et comprend 844 mètres de circonférence. Le synchrotron est constitué principalement par un *anneau de stockage* dans lequel circulent les électrons; ces électrons sont accélérés dans un accélérateur linéaire *(Linac)* et rejoignent un accélérateur circulaire appelé *booster*, ainsi, lorsque les électrons atteignent une énergie de 6 GeV ils sont injectés dans l'anneau de stockage (Fig. 2.12). Dans l'anneau circule un courant qui varie entre 40 et 200 mA selon le type de remplissage.

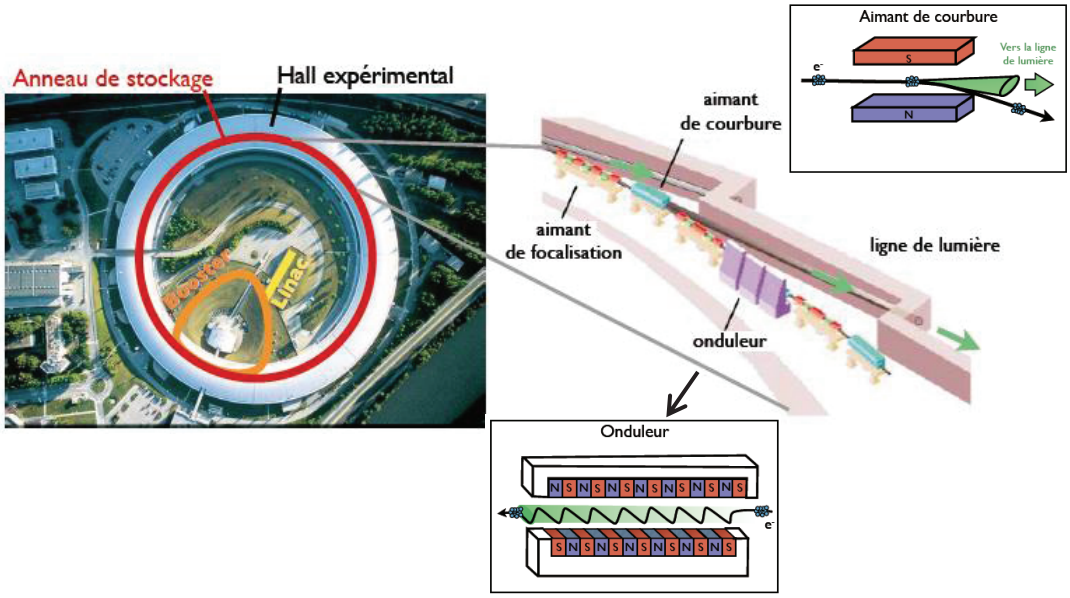


Figure 2.12: *Schéma de l'ESRF qui montre son fonctionnement et la manière dont le rayonnement synchrotron (en vert) est créé (source : http://www.esrf.eu/).*

Puis, dans des *aimants de courbures*, les électrons sont déviés de quelques degrés et émettent des rayons X appelés *rayonnement ou lumière synchrotron*. Ce rayonnement a une direction tangentielle au rayon de courbure donnant ainsi lieu à une *ligne de lumière*.

Dans cette étude, les réactions ont été effectuées dans la lp-DAC où il était nécessaire de focaliser le faisceau sur quelques μm^2 pour arriver à faire une analyse très ponctuelle par diffraction. Les expériences faites sur la ligne de haute pression ID-27 sont présentées ci-dessous.

Ligne de lumière de haute pression ID-27

La ligne ID-27 est employée pour réaliser des expériences en conditions extrêmes de haute pression et température. La Figure 2.13 montre un schéma de la ligne de haute pression ID-27, constituée de trois cabanes. Dans la *cabane expérimentale* se trouvent le détecteur MARCCD®165 (MarReasearch) qui permet l'acquisition des diffractogrammes et le « pinhole » qui permet d'avoir au centre de la CED une taille de faisceau de 5x3 μm^2. Les

expériences à ultra haute pression et au chauffage laser peuvent s'effectuer dans la cabine expérimentale en aval. Les expériences en CED ou en presse gros volume type Paris-Edinburgh peuvent s'effectuer dans la cabine expérimentale en amont. Il y aussi une *cabine optique* dans laquelle se trouve le monochromateur qui permet de sélectionner une large gamme d'énergies entre 6 et 90 keV (Mezouar et al., 2005). Le monochromateur permet la sélection de l'énergie incidente qui passe à travers l'échantillon. L'énergie E_0 = 33 keV, correspondant au seuil d'absorption K de l'iode, a été sélectionnée pour faire les expériences. Dans cette cabine se trouvent aussi deux miroirs multicouches qui permettent de focaliser le faisceau monochromatique; les miroirs ont une géométrie Kirkpatrick-Baez (Hignette et al., 2003) et une *cabane de contrôle* permet d'inspecter les opérations.

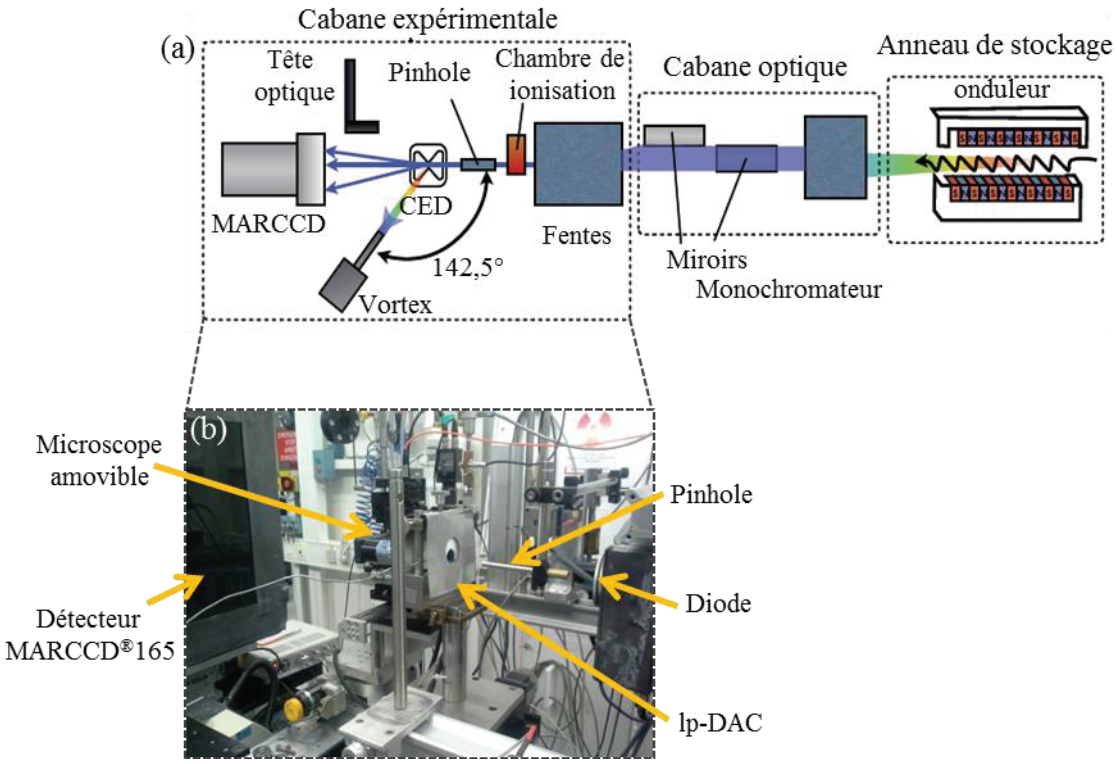


Figure 2.13: *Description de la ligne de lumière ID-27 à l'ESRF. (a) le schéma montre la structure des cabines et la trajectoire de la lumière de DRX (Journaux, 2013) et (b) photographie de la cabine expérimentale avec la lp-DAC sur la ligne de lumière (photo : Coll. avec H. Cardon, à l'ESRF, Grenoble).*

Un microscope amovible couplé à une caméra permet de mesurer la pression par la fluorescence du rubis ainsi que d'avoir un contrôle optique dans la lp-DAC.

Montage expérimental et acquisition des spectres de DRX

La lp-DAC a été installée sur la ligne ID-27 et alignée (Fig. 2.14). Le faisceau de rayons X incident focalisé dans la lp-DAC a été diffracté par l'échantillon comprimé entre les diamants. Nous avons utilisé un faisceau $\lambda = 0{,}3738$ Å (I absorption K edge) focalisé jusqu'à 10x10 microns par le système de miroirs permettant d'obtenir la focalisation dans les deux plans du faisceau. Le signal diffracté a été enregistré par le détecteur situé à 675 mm de l'échantillon et les spectres ont été collectés dans l'intervalle 2θ entre 2 à 24 degrés.

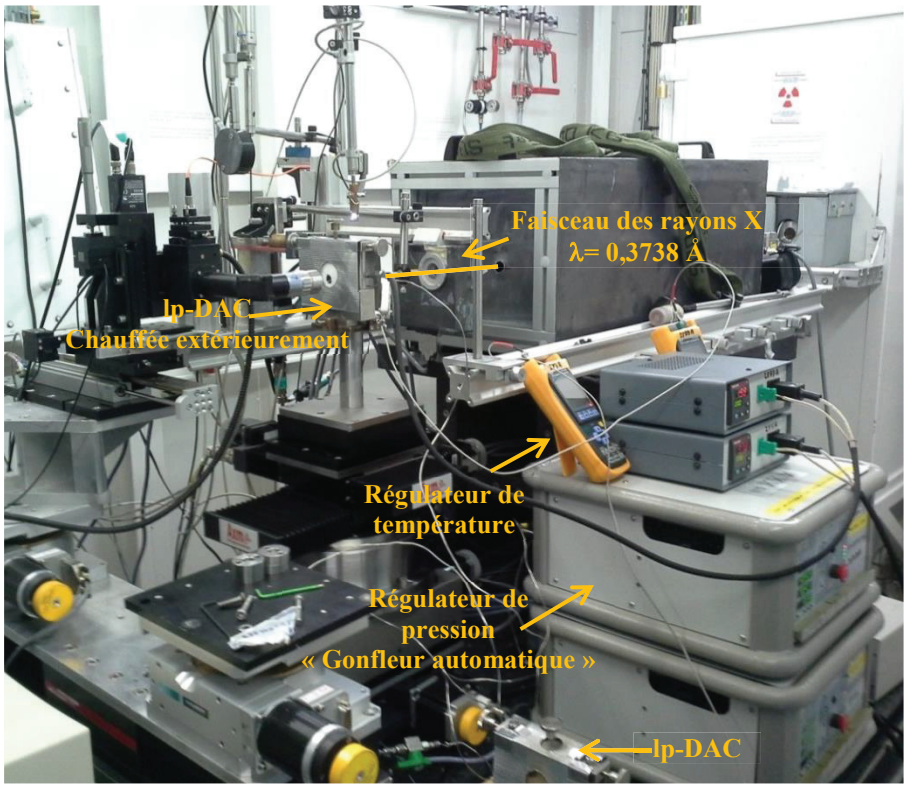


***Figure 2.14**: Montage expérimentale de l'étude in situ de la réaction de serpentinisation sur la ligne ID-27 à l'ESRF (photo : Coll. avec H. Cardon, à l'ESRF, Grenoble).*

Les diffractogrammes ont été collectés pendant 10 secondes toutes les 1 à 2 minutes au début des expériences pour enregistrer s'il y avait une transformation minéralogique significative; puis les intervalles de temps ont été adaptés à l'avancement des réactions. Les spectres ont été acquis sur une durée entre 4 et 33 heures selon l'expérience; ces expériences ont été menées en parallèle pour optimiser le temps de mise à disposition de la ligne de lumière. Les expériences ont été arrêtées quand les intensités relatives des lignes de diffraction des réactifs et des produits de réaction ont cessé d'évoluer avec le temps. Ensuite, la lp-DAC a été refroidie rapidement à température ambiante par coupure de l'alimentation de l'élément chauffant, puis décomprimée lentement. Le joint contenant le solide a été récupéré pour être ensuite analysé par différentes techniques analytiques.

2.3.1 Construction des graphes de cinétique

Les données de diffraction des rayons X obtenues *in situ* par rayonnement synchrotron ont permis l'étude expérimentale des cinétiques de réactions, parce qu'il a été possible de suivre en temps réel les transformations minéralogiques. En effet, l'intensité des pics de diffraction des phases est proportionnelle à l'abondance des minéraux au sein de l'assemblage polycristallin, ce qui a permis de suivre l'avancement de la réaction au cours du temps.

Les courbes ont été construites à partir des données obtenues par la quantification de chaque phase à partir de l'ajustement de type Rietveld (Rietveld, 1969) et elles décrivent l'évolution d'une phase au cours du temps. J'ai utilisé l'équation d'Avrami (équation 2.4) pour interpréter la cinétique des réactions.

$$y = 1 - \exp(-kt)^n \qquad (2.4)$$

où k est une constante de vitesse en s^{-n}, t est le temps en secondes, y est la fraction transformée et n est une constante qui dépend du mécanisme de réaction.

L'équation d'Avrami a une forme sigmoïdale (Avrami, 1939) et peut être linéarisée pour obtenir une ligne droite, selon l'équation (2.5). Cette équation permet graphiquement d'obtenir

la valeur de n utilisée comme un paramètre empirique pour comparer les mécanismes de réaction et peut être déterminée à partir de la pente de la droite. L'interception avec l'axe y indique la valeur de n ln k avec laquelle la constante de vitesse k est déterminée (Christian, 1965).

$$-\ln\ln(1-y) = n\ln k + n\ln t \qquad (2.5)$$

2.4 Méthodes analytiques *ex situ*

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le fonctionnement du microscope électronique est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection des signaux provenant de l'interaction des électrons avec l'échantillon. Lorsque les électrons interagissent avec la surface de l'échantillon, ils pénètrent plus ou moins profondément dans le matériau et affectent un volume appelé *poire d'interaction*. Le volume de la poire d'interaction dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons vont perdre leur énergie par des interactions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes comme la réémission d'électrons et de photons, l'absorption d'électrons, les courants induits, le changement des potentiels électriques, l'élévation de la température locale et la vibration du réseau (Goldstein et al., 1981). L'ensemble des radiations peut être émise lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon; elles sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet (Fig. 2.15).

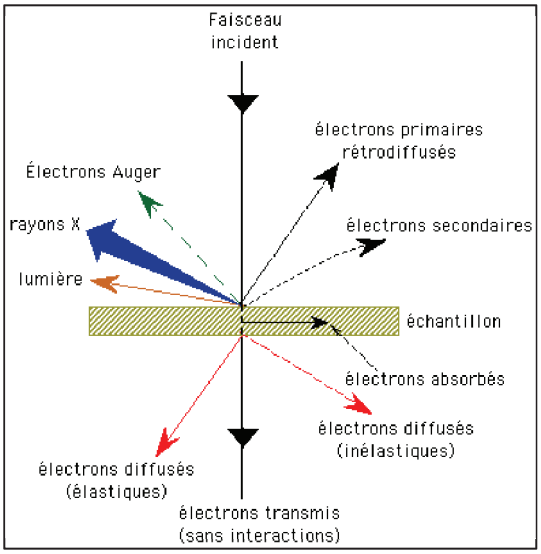


Figure 2.15: *Ensemble des radiations pouvant être émises à partir de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon (source : http://www.mssmat.ecp.fr).*

La microscopie électronique à balayage MEB (« Scanning Electron Microscopy, SEM », en anglais) permet de former un faisceau quasi parallèle, très fin (quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV (émis par un filament de tungstène en V dans le vide et focalisés par le wehnelt), de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Les détecteurs d'électrons spécifiques (en général secondaires ou rétrodiffusés) normalement complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images précises (Flegler et al., 1993).

Les images MEB obtenues dans ce travail ont été prises avec une machine Zeiss^{TM} Vision 40 au Centre Lyonnais de Microscopie (CLYM, Lyon, France). Ces images ont été prises à une distance de 3 – 5 mm et avec une tension d'accélération de 6 – 10 kV en modes électrons secondaires et rétrodiffusés.

Un profil détaillé des éléments présents sur la surface de quelques échantillons a été déterminé par énergie dispersive des rayons X (en anglais « energy dispersive X-ray analysis, EDX »). Ces analyses ont été réalisées au Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC, Grenoble, France) en utilisant une machine Zeiss^{TM} Vision 55. Pour cela nous avons utilisé une tension d'accélération de 10 kV et une distance de travail de 7 – 9 mm avec un grossissement de 1000x.

Diffraction des rayons X (DRX)

Le principe de DRX est expliqué dans la section 2.3 de ce chapitre. Les diffractogrammes *ex situ* ont été obtenus au Centre de Diffractométrie Henri Longchambon à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA, Lyon, France) avec un diffractomètre de modèle Gemini A Ultra de marque Oxford diffraction. Les diffractogrammes ont été obtenus avec une radiation monochromatique de Cu- Kα (40,0 KeV), une longueur d'onde λ = 1,54 Å et une taille de faisceau de 500 µm. Le signal de diffraction a été collecté entre 10 et 70 degrés avec un détecteur PQD (« Position Sensitive Detector ») basé sur la technologie Mikrogap™ et acquis pendant 1 heure. Les spectres ont été traités avec le logiciel DIFFRAC.EVA V2.1. L'identification des phases et leur analyse quantitative est basée sur les valeurs RIR (« Reference Identity Ration ») en utilisant la base de données ICDD. L'erreur des mesures est ± 1%.

Pour les échantillons P12 et P13, les spectres de DRX ont été pris avec le joint en raison de la petite quantité d'échantillon. Pour cela, l'échantillon a été placé de manière à ce que le faisceau de DRX traverse le centre du joint où il se trouvait (Fig. 2.16) à une distance de 70 mm et un angle de 40°. Il faut souligner que comme la taille du faisceau de DRX est plus grande que la taille du trou du joint, il était inévitable d'obtenir dans le spectre le signal correspondant à l'or.

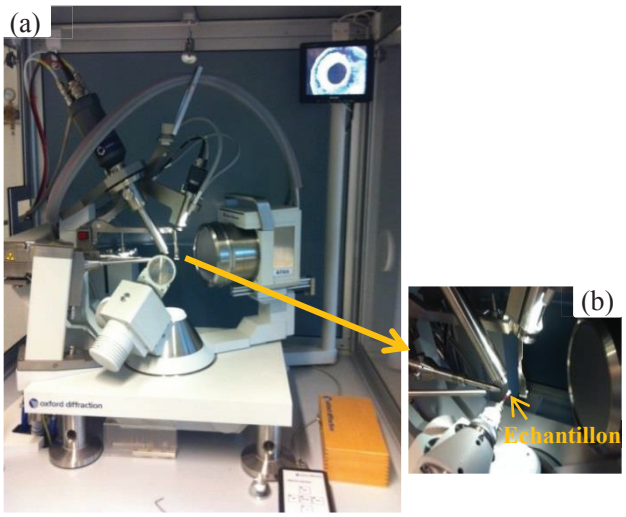


Figure 2.16: *(a) appareil de DRX modèle Gemini A Ultra de marque Oxford diffraction à l'ISA et (b) disposition de l'échantillon dans l'appareil de DRX.*

Spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman, repose sur la diffusion inélastique de la lumière qui permet l'étude des rotations et des vibrations moléculaires, et a été découverte par Raman en 1928. Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique de fréquence ν_0 interagit avec un échantillon, la lumière est diffusée par cet échantillon. La lumière diffusée a la même fréquence que la lumière incidente, connue comme *diffusion Rayleigh*. Cependant une très faible fraction présente un changement de fréquence, qui est lié à l'interaction inélastique de la lumière avec la matière (Ferraro and Nakamoto, 1994). Lorsque la lumière diffusée a des fréquences différentes de celles de la radiation incidente, le phénomène est connu comme la *diffusion Raman* (Fig. 2.17).

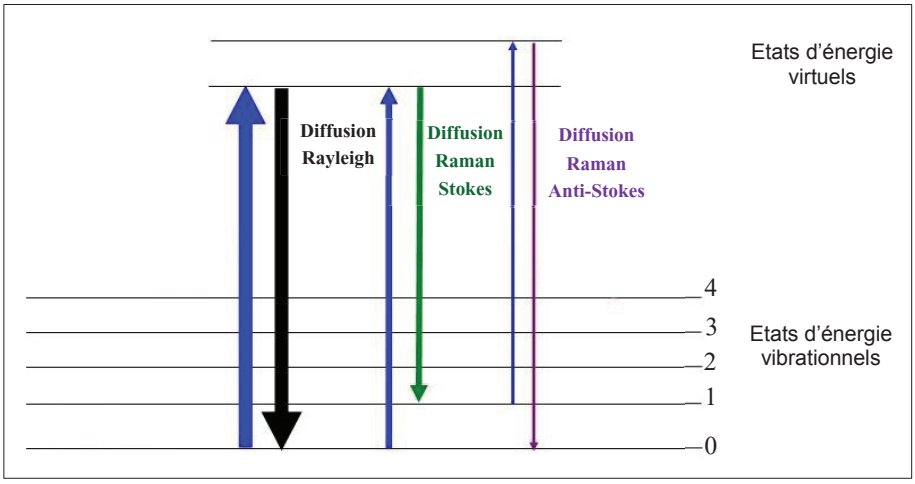


Figure 2.17: *Représentation graphique des niveaux d'énergie montrant les diffusions Rayleigh et Raman (modifiée de: http://Espectroscopia_Raman/).*

L'effet Raman a lieu lorsque l'interaction photons-molécule est inélastique. Cela peut donner lieu à deux phénomènes : 1) si le photon dispersé a une fréquence inférieure à celle du photon incident, soit ν_0-ν_r, un transfert d'énergie du photon à la molécule se produit; celle-ci atteint un niveau d'énergie non permis et revient à un niveau permis supérieur à son niveau initial, cela correspond à la *dispersion Stokes-Raman*. 2) si le photon dispersé a une fréquence plus élevée que celle du photon incident, c'est-à-dire ν_0+ν_r, un transfert d'énergie de la molécule vers le photon est produit, ce qui signifie qu'avant la collision la molécule n'est pas à son état

fondamental, mais à un niveau d'énergie supérieur, et qu'après la collision elle revient à cet état fondamental, ce phénomène est connu sous le nom de *dispersion Raman anti-Stokes*.

Dans ce travail, les spectres Raman ont été mesurés au Laboratoire de Géologie de Lyon (ENS de Lyon, France) avec un spectromètre Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800. La source de lumière est un laser argon-ion de longueur d'onde de 514,5 nm. Le temps d'acquisition des spectres était d'environ 3 à 20 secondes, en fonction de la phase minéralogique à analyser, distribué sur 3 cycles d'accumulation, avec une puissance du laser sur l'échantillon entre 10 et 70 mW. Les résolutions spatiales et spectrales étaient respectivement de 3 μm et 1 cm^{-1}. Les spectres Raman ont été mesurés dans la région spectrale de basse fréquence entre 200 et 1200 cm^{-1} pour caractériser les modes de réseau internes des silicates, et dans la région spectrale de haute fréquence entre 3000 et 3800 cm^{-1} pour caractériser les vibrations d'étirement symétrique des groupes hydroxyles.

Analyse de la phase liquide

Les fractions liquides des flacons ont été analysées par Spectroscopie Raman et par ICP-AES. Les spectres Raman ont été acquis comme il a été expliqué dans le point précédent, mais dans une région spectrale comprise entre 500 et 1000 cm^{-1} pour analyser la formation d'espèces de silicium et entre 900 et 1500 cm^{-1} pour mesurer l'ion bicarbonate et carbonate.

Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage induit (ICP-AES)

La spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage induit (« Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry », ICP-AES; en anglais) repose sur les méthodes de spectroscopie d'émission et est caractérisée par l'utilisation d'un plasma d'argon induit comme source d'excitation des éléments.

L'échantillon à analyser est transporté sous forme d'aérosol dans une torche à plasma d'argon où il est atomisé et excité. En se désexcitant, les atomes émettent des photons à différentes longueurs d'onde qui sont caractéristiques des éléments. La température élevée du plasma

(entre 6000 et 8000 K) permet la dissociation des molécules car l'argon libère une énergie conduisant à l'excitation des éléments. Ainsi, un spectre atomique défini par des raies d'émission caractéristiques de chaque élément.

Cette technique a l'avantage d'avoir une très grande sensibilité, dont ordre de grandeur est de $mg.l^{-1}$. Il est donc possible d'obtenir une bonne précision, et de faire une analyse multi-élémentaire (analyse dans un même échantillon de tous les éléments présents).

Les solutions ont été analysées au Laboratoire de Géologie de Lyon (ENS de Lyon, France) avec un ICP-AES modèle ICAP 6000 Series ThermoFisher Scientific. L'acide nitrique concentré (HNO_3) a été utilisé pour stabiliser les éléments en solutions. L'incertitude des mesures de concentrations est de ± 3%.

Analyse de la phase gazeuse

Micro-chromatographie de gaz (µ-GC)

La chromatographie gazeuse (CG) est une technique qui permet de séparer les molécules d'un mélange. Elle s'applique exclusivement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition.

L'échantillon est introduit dans la tête de la colonne chromatographique avec une seringue qui traverse une membrane souple, appelée *septum*; le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée de la colonne pour se retrouver dans une chambre en amont de la colonne appelée *injecteur*. L'injecteur est traversé par le gaz porteur (ou gaz vecteur) et porté à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon. Ensuite, les différents composés de l'échantillon sont emportés par le gaz porteur à travers la colonne et séparés en fonction de leur masse moléculaire. Un phénomène de rétention chromatographique avec les différents composés est généré et est associé au temps de sortie de la colonne appelé *temps de rétention*. Il s'agit du temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal sur le détecteur, qui détermine en continu la quantité de chacun des constituants (Dévallez, 1976 ; Tranchant, 1996). Le signal électronique correspondant dessine chaque pic en fonction de son intensité; l'ensemble des pics s'appelle *chromatogramme*. Il faut prendre en considération le fait que, pour favoriser le transport de tous les composés à travers la colonne (élution), il est nécessaire

d'avoir la bonne température du four, qui doit être légèrement supérieure à la température d'ébullition des composés de manière à ce qu'ils ne sortent pas trop tôt et par conséquent que les pics ne soient pas confondus avec ceux du temps mort (volume de rétention de l'échantillon).

Dans cette étude j'ai utilisé un µ-GC SRA Instruments au Laboratoire de Géologie de Lyon (Université Claude Bernard Lyon 1, France). Cet appareil a l'avantage de prélever de faibles quantités de gaz, entre 1 et 10 µl, et diffère des chromatographes conventionnels car il est constitué de quatre modules analytiques qui fonctionnent en parallèle et permettent de séparer les différents constituants d'un mélange de gaz en trois minutes ou moins parce que chacun de ces modules se comporte comme un chromatographe en phase gazeuse, c'est-à-dire que chaque module opère avec son propre gaz vecteur et son détecteur. Le module analytique est constitué d'un détecteur universel à conductibilité thermique appelé *microcatharomètre*, d'un injecteur automatique et d'une colonne capillaire (Fig. 2.18). Il est possible avec chaque détecteur d'obtenir un chromatogramme dont les pics de chaque composant du mélange de gaz sont séparés. Dans le µ-GC une pompe à membrane garantit que le prélèvement de l'échantillon soit le même dans chaque module.

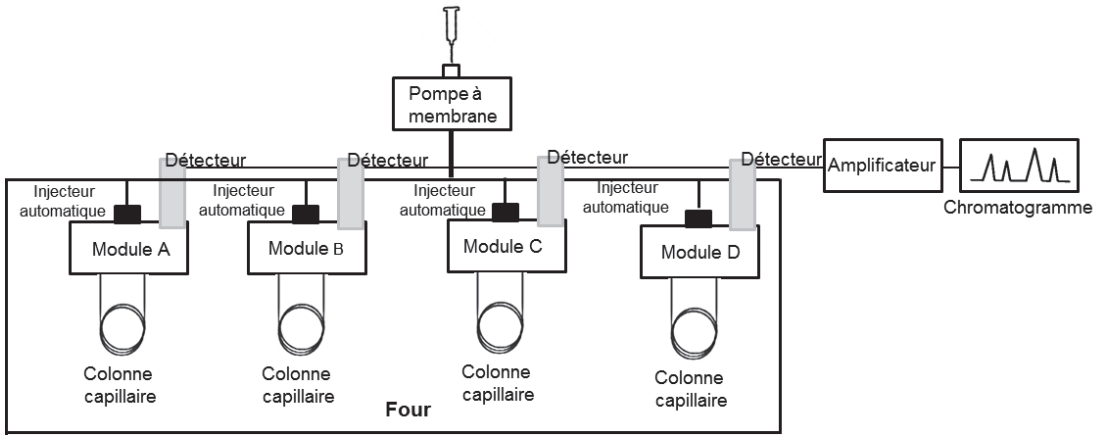


Figure 2.18: *Représentation du micro-chromatographe de gaz constitué de quatre modules analytiques.*

Chaque module permet de déterminer différents gaz. Dans le *module A* a été mesuré l'H_2, dans le *module B* a été mesuré le CH_4 et le CO, dans le *module C* a été mesuré le CO_2 et dans le *module D* ont été mesurés les composés de poids moléculaire plus élevés. Les pics correspondant à chaque gaz ont été traités avec logiciel SOPRANE version 3.0 pour les quantifier.

Le µ-GC a été étalonné avec un gaz étalon dont la composition est présentée dans le tableau 2.6. Ce gaz étalon a été choisi avec une composition proche de celle des principaux gaz formés dans la réaction étudiée. L'argon a été utilisé comme gaz vecteur pour analyser l'H_2 et l'hélium pour analyser le CO, CO_2, CH_4 et les composés de poids moléculaire plus élevé.

Tableau 2.6: Composition du gaz étalon utilisé pour la calibration du µ-GC avec une matrice de N_2.

Gaz	ppm
H_2	500
CH_4	10
CO	1000
CO_2	1000
C_2H_6	1
C_3H_8	1

L'échantillonnage en gaz des flacons a été effectué en perçant les bouchons avec une aiguille de 6,8 cm de long en acier inoxydable directement connectée par un tube capillaire au µ-CG (Fig. 2.19). Pour chaque flacon quatre analyses ont été réalisées pour obtenir une reproductibilité des données avec ± 0,0004 % d'incertitude.



Figure 2.19: *Micro-chromatographe de gaz (µ-CG) SRA Instruments à droite et l'échantillonnage de un flacon avec le µ-CG à gauche.*

Les paramètres utilisés pour faire les mesures sont décrits dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7: Paramètres utilisés pour la mesure des gaz sur le µ-GC.

Chauffage de l'injecteur (°C)	60
Chauffage de la colonne (°C)	60-90
Pression de la colonne (psi)	25-30
Durée du balayage (s)	10
Durée d'injection (ms)	150-200
Durée de l'analyse (s)	180

2.5 Modélisation à basse température avec les logiciels PHREEQC et EQ3/6

J'ai utilisé le logiciel PHREEQC version 3-a pour modéliser la réaction de serpentinisation avec les conditions utilisées dans cette étude à 80 °C et pression ambiante. Ce logiciel a été utilisé dans le but de comparer les résultats avec ceux qui ont été obtenus expérimentalement, spécifiquement en ce qui concerne à la formation des différentes phases solides, d'espèces qui peuvent se former dans des fractions liquides et gazeuses, ainsi que pour déterminer quelques paramètres thermodynamiques.

Le simulateur PHREEQC permet d'exécuter des calculs géochimiques en solution aqueuse pour simuler des réactions chimiques et des systèmes de transport en eaux naturelles mais aussi des processus de laboratoire ou industriels. Le programme repose sur l'équilibre chimique de solutions aqueuses en interaction avec des minéraux, des gaz, des solutions solides, et aussi sur l'échange et la sorption en surface, ce qui est représenté par l'abréviation pH-REdox-EQuilibrium (PHREEQC). Ce programme permet de modéliser les réactions cinétiques et de transport en une dimension. Le simulateur PHREEQC utilise ou s'appuie sur deux types de modèles aqueux; le premier est associé à des ions et l'autre est fondé sur le modèle SIT (théorie de l'interaction d'ion spécifique). A partir de ces modèles avec le simulateur il est possible de faire des calculs d'indices de saturation et de spéciation, de simuler des réactions par étapes et de faire des modélisations inverses.

Le calcul des paramètres ou des variables est basé sur les équations suivantes: 1) l'effet de la température peut être modélisé avec l'enthalpie de réaction (équation de Van't Hoff) ou une équation polynomiale de la constante d'équilibre, 2) l'effet de la pression est simulé par des paramètres pour la définition des volumes spécifiques des espèces aqueuses. La pression, la température et la force ionique sont basées sur l'équation Redlich (Redlich and Meyer, 1964). La solubilité des gaz dans un mélange gazeux à haute pression est calculée avec l'équation d'état de Peng – Robinson (Peng and Robinson, 1976). À partir de cette même équation, il est également possible de calculer les paramètres des volumes spécifiques d'espèces aqueuses et des volumes molaires de minéraux.

Le simulateur utilise quatre bases de données: 1) PHQREEQC.DAT est la moins complète, 2) Wateq4f.dat est une base de données additionnelle pour les métaux lourds, 3) minteq.dat est une base de données plus complète pour les composés organiques et 4) LLNl.dat est une base de données conséquente qui contient une large gamme de minéraux (Parkhurst and Appelo, 2013). Cette dernière base de données a été utilisée dans cette étude pour effectuer des simulations à basse température et pression ambiante.

Le logiciel PHQREEQC a été utilisé pour modéliser les conditions initiales et finales dans la réaction. En raison du fait que ce logiciel calcule la spéciation/concentration des espèces aqueuses à l'équilibre ainsi que l'indice de saturation basé sur des paramètres d'entrée (imput parameters), nous avons utilisé le logiciel EQ3/6 version 8.0a pour complémenter l'information concernant aux calculs/paramètres thermodynamiques avec l'aide de James Leong de l'Arizona State University. Le logiciel EQ3/6 version 8.0a a permis de simuler la dissolution du minéral (dans cette étude de l'olivine) et prédit quels minéraux peuvent se former avec l'augmentation de la dissolution faisant varier la concentration en mol/Kg de solution, mais sans prendre en considération le temps. Ce logiciel a également permis de simuler la concentration des espèces aqueuses à partir d'un chemin de réaction.

Chapitre 3

Effet contrasté de l'aluminium sur la cinétique de la réaction de serpentinisation de l'olivine et du pyroxène en conditions hydrothermales

Ce chapitre présente les résultats obtenus dans ce travail de thèse de l'effet contrasté de l'aluminium sur la cinétique de la réaction de serpentinisation de l'olivine et/ou du pyroxène en conditions hydrothermales. Ces expériences ont été réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble (France) en utilisant la cellule à enclume de diamant dite de basse pression (lp-DAC) dans le but de simuler les conditions hydrothermales océaniques et de suivre la réaction *in situ*. La cinétique et le mécanisme de l'hydratation de l'olivine et de l'orthopyroxène ont été évalués à haute pression et température (200 °C, 340 °C et 200 MPa).

La plupart des études expérimentales sur la cinétique et les mécanismes de la réaction de serpentinisation ont été effectuées à partir de l'olivine et très peu à partir du pyroxène. La majorité de ces études ont été réalisées en utilisent un fluide simple tel que l'eau pure ou l'eau salée. Dans cette étude nous avons évalué l'interaction entre l'olivine et/ou l'orthopyroxène avec une solution aqueuse simulant l'eau de mer, ayant la particularité d'être riche en aluminium, dans le but de comprendre le rôle de la composition chimique du fluide sur la cinétique et les mécanismes de la réaction de serpentinisation à partir de ces deux minéraux. Cette étude a permis de déterminer un effet contraire de l'aluminium sur la cinétique de serpentinisation de l'olivine par rapport à celle de l'orthopyroxène. Nous avons déterminé que la cinétique de l'olivine est accélérée fortement, d'environ un ordre de grandeur, tandis que celle de l'orthopyroxène est ralentie d'un facteur ~ 4. Dans l'expérience avec l'olivine et olivine+orthopyroxène, la précipitation de magnétite témoigne de l'oxydation du Fe (II) probablement couplé à la réduction de l'eau dans les conditions de réaction. Ce fait suggère de façon indirecte la production d'H_2 à partir de ces réactions.

Ces résultats sont publiés dans la revue Chemical Geology intitulé « Contrasted effect of aluminum on olivine and pyroxene serpentinization under hydrothermal conditions » par Maria Pens, Muriel Andreani, Isabelle Daniel, Jean-Phillipe Perrillat et Herve Cardon. Le résumé de l'article en français est présenté ci-dessous.

Résumé de l'article

L'olivine et le pyroxène sont les principaux composants des roches ultramafiques. L'altération hydrothermale de ces roches conduit à la réaction de serpentinisation qui forme principalement de la serpentine et des quantités variables de talc, brucite et magnétite, ainsi que de l'hydrogène. La cinétique de serpentinisation du pyroxène en conditions hydrothermales a été très peu étudiée par rapport à celle de l'olivine, et celles-ci n'ont été évaluées expérimentalement que dans fluides aqueux simples. Dans cette étude, nous avons évalué l'effet de l'aluminium sur la cinétique de serpentinisation de l'olivine et/ou orthopyroxène à 200 °C, 340 °C et 200 MPa pour simuler les conditions hydrothermales. Nous avons utilisé la cellule à enclume de diamant dite de basse pression (lp-DAC) et la diffraction de rayons X à résolution dans le temps pour suivre *in situ* l'avancement de la réaction de serpentinisation dans quatre expériences. Nous avons aussi réalisé deux expériences longues supplémentaires avec l'orthopyroxène pendant six jours à 340 °C et 200 MPa pour lesquels le suivi *in situ* n'a pas été possible. A 340 °C, en présence d'Al, la conversion de l'olivine en serpentine est extrêmement rapide (mi-temps de réaction $t_{1/2}$ = 7h) tandis que l'orthopyroxène a réagi pas beaucoup, même d'après 6 jours (11 %). Contrairement à l'olivine, la conversion de l'orthopyroxène en serpentine était plus rapide sans Al (48 % en 6 jours). La serpentine et la magnétite ont été observées dans toutes les expériences avec l'olivine à 200 et 340 °C et avec l'orthopyroxène+olivine à 340 °C. Dans l'expérience avec l'orthopyroxène seul, nous avons observé la formation exclusive de proto-serpentine. Nous supposons que l'effet contrasté de l'Al sur la cinétique de serpentinisation de l'olivine et de l'orthopyroxène résulte de la complexation de l'Al dans la solution réagissant différemment avec les différentes surfaces de ces minéraux pendant leurs dissolutions. La surface de l'olivine chargée positivement dans nos conditions (4 < pH < 10) permet l'absorption du complexe $Al(OH)_4^-$ chargé négativement, tandis que la surface neutre de l'orthopyroxène ne le permet pas. Ce processus d'absorption facilite la dissolution de l'olivine et la nucléation-croissance de la lizardite enrichie en Al.

Mots-clés: Serpentinisation, cinétique de réaction, altération hydrothermale, diffraction des rayons X.

Chemical Geology 441 (2016) 256–264

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemgeo

Contrasted effect of aluminum on the serpentinization rate of olivine and orthopyroxene under hydrothermal conditions

Maria Pens, Muriel Andreani, Isabelle Daniel *, Jean-Phillipe Perrillat, Herve Cardon

Univ. Lyon, Univ. Claude Bernard Lyon 1, Ens de Lyon, CNRS, UMR 5276 Laboratoire de Géologie de Lyon, F-69622 Villeurbanne, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 18 April 2016
Received in revised form 3 August 2016
Accepted 5 August 2016
Available online 12 August 2016

Keywords:
Serpentinization rate
Olivine
Pyroxene
Hydrothermal alteration
X-ray diffraction

ABSTRACT

Olivine and pyroxene are the major minerals of ultramafic rocks. The hydrothermal alteration of these rocks leads to the serpentinization reaction that mainly forms serpentine and variable amounts of talc, brucite and magnetite, as well as hydrogen. The serpentinization kinetics of pyroxene under hydrothermal conditions has been very little studied in comparison with olivine, and both have been evaluated experimentally only in simple aqueous fluids. Here, we evaluate the effect of aluminum on the serpentinization rate of olivine and orthopyroxene at 200 °C, 340°C and 200 MPa to simulate natural hydrothermal conditions. We used low-pressure diamond-anvil cells (lp-DAC) and time-resolved X-ray diffraction to monitor *in situ* the progress of the serpentinization reaction in four experiments. We also performed two long-lasting additional experiments with orthopyroxene for six days at 340 °C and 200 MPa, for which *in situ* monitoring was not possible. At 340 °C in presence of Al, olivine conversion into lizardite is extremely fast (half-time reaction $t_{1/2} = 7$ h) while orthopyroxene did not react much even after 6 days (11%). In contrast to olivine, orthopyroxene conversion to serpentine was faster without Al (48% in 6 days). Magnetite was also observed in the run with olivine only at 340 °C. In experiments run with orthopyroxene only, we observed the exclusive formation of proto-serpentine instead of lizardite. We propose that the contrasted effect of Al on the serpentinization rate of olivine and orthopyroxene results from the complexation of Al in the solution that reacts differently with the different mineral surfaces during their dissolution. The positively charged olivine surface allows the adsorption of the dominant negatively charged $Al(OH)_4^-$ complex, while the neutral surface of orthopyroxene does not. This adsorption process could facilitate both the dissolution of olivine and the nucleation-growth of an Al-enriched lizardite.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Peridotites constitute the major part of the oceanic lithosphere. They are sometimes exposed on the seafloor along fracture zones or at ridges on the side of axial valleys, in regions where magmatic activity is limited (*e.g.* Bonatti and Michael, 1989; Dick, 1989; Cannat, 1993; Cannat et al., 1995). During oceanic hydrothermal reactions, olivine $(Mg,Fe)_2SiO_4$ and orthopyroxene $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$ that are the main minerals of abyssal harzburgites become hydrated and transform into variable amount of serpentine, talc, brucite and iron oxides. In a closed system, serpentine and brucite are produced through the hydration of olivine (Eq. (1)), while talc and serpentine rather result from the hydration of orthopyroxene (Eq. (2)):

$$\underset{\text{Forsterite}}{2\ Mg_2SiO_4} + \underset{\text{water}}{3\ H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Serpentine}}{Mg_3Si_2O_5(OH)_4} + \underset{\text{Brucite}}{Mg(OH)_2} \quad (1)$$

$$\underset{\text{Enstatite}}{6\ MgSiO_3} + \underset{\text{water}}{3\ H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Serpentine}}{Mg_3Si_2O_5(OH)_4} + \underset{\text{Talc}}{Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2} \quad (2)$$

Depending on temperature and the initial mode of the peridotite, *i.e.* the relative amount (in wt%) of olivine and orthopyroxene (Ol:Opx), serpentine can form at equilibrium as the sole hydration product for Ol:Opx ~ 60:40 (Eq. (3)) or jointly with either talc or brucite depending on the silica activity:

$$\underset{\text{Forsterite}}{Mg_2SiO_4} + \underset{\text{Enstatite}}{MgSiO_3} + \underset{\text{water}}{2\ H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Serpentine}}{Mg_3Si_2O_5(OH)_4} \quad (3)$$

To date, several studies have measured the kinetics of olivine serpentinization under a variety of P-T conditions (Martin and Fyfe, 1970; Wegner and Ernst, 1983; Seyfried et al., 2007; Marcaillou et al., 2011; Malvoisin et al., 2012; Godard et al., 2013; Andreani et al., 2013) and fewer have dealt with the kinetics of orthopyroxene's serpentinization (Martin and Fyfe, 1970; Janecky and Seyfried, 1986; Allen and Seyfried 2003). These studies have shown that the hydration

* Corresponding author.
E-mail address: isabelle.daniel@ens-lyon.fr (I. Daniel).

http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.007
0009-2541/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

of both minerals is generally faster at high pressure, *ca.* in the hundred MPa range (Martin and Fyfe, 1970; Wegner and Ernst, 1983) even if it remains relatively slow, with a maximum of half conversion in *ca.* one week. This value is obtained for the optimum temperature of reaction estimated between 270 and 300 °C for olivine and over 300 °C for orthopyroxene. Orthopyroxene is serpentinized much faster than that of olivine for $T \geq 300$ °C, at least for $P \geq 50$ MPa (Martin and Fyfe, 1970; Janecky and Seyfried, 1986; Allen and Seyfried 2003). At lower pressure, the serpentinization rate decreases significantly and several months are required to expect the full conversion of minerals, *e.g.* 80% of olivine conversion in 60–600 days depending on grain size at 300 °C, 50 MPa (Malvoisin et al., 2012). All the abovementioned experimental studies lead to the quasi-exclusive formation of serpentine after olivine or orthopyroxene, without talc, despite stoichiometric predictions at equilibrium. Talc was only observed to form after orthopyroxene at $T = 400$ °C (Allen and Seyfried, 2003). Exploring beyond the $MgO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ (MSH) system, Andreani et al. (2013) reported that olivine is fully converted in 2 days only in presence of aluminum in hydrothermal fluids. This questioned the role of aluminum, which is present in variable amount in the minerals of the oceanic crust, *e.g.* pyroxenes, spinels, plagioclases, on the hydration kinetics of both olivine and orthopyroxene. Aluminum is also among mobile elements in metamorphic and metasomatic reactions at high pressure and high temperature. The solubility of Al in fluids is related to the formation of Al-Si complexes in silica-rich fluids (Pokrovski et al., 1996; Pokrovsky and Schott, 2000 ; Tropper and Manning, 2007; Manning, 2007).

In the present study, we measured the rate of serpentinization of olivine, orthopyroxene, and olivine + orthopyroxene (Ol + Opx) in presence of aluminum in a series of hydrothermal experiments performed in low-pressure diamond-anvil cells (lp-DAC) at 200 and 340 °C, 200 MPa. Four reactions were monitored using *in situ* X-ray diffraction at the Synchrotron (ID 27 beamline, ESRF, France) and the transformation of minerals was followed in real-time. Two longer experiments with orthopyroxene were analyzed *ex situ* after six days at 340 °C and 200 MPa.

2. Experimental methods

2.1. Starting materials

Experiments were performed with natural olivine from Brazil, whose exact chemical formula is $(Mg_{0.89}Fe_{0.09}Ni_{0.01})_2SiO_4$ (Bello, 2011) and orthopyroxene from a dunite xenolite collected in the Velay region (Massif Central, France), whose exact chemical formula is $(Mg_{1.68}Fe_{0.17}Al_{0.10}Ca_{0.04}Cr_{0.01})(Si_{1.90}Al_{0.10})O_6$ obtained from electron microprobe (EPMA) measurements (Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand, France). Minerals were ground in an automatic zirconia mortar (Retsch™). Then the powder was passed successively through sieves of 125, 63 and 32 μm in size and we selected the $32 < Ø < 63$ μm powder fraction for the present study. This corresponds to an effective diameter $De = 46$ μm (Tester et al., 1994). The powder was washed three times using double-distilled and deionized water in order to remove the ultrafine particles that could possibly be attached to grain surfaces. Powders were characterized by XRD to ensure for purity. The orthopyroxene powder contained trace amount of olivine and serpentine.

Aqueous solutions contained 0.55 $mol \cdot kg^{-1}$ NaCl and were prepared from extra dry reagent grade (99.99% ultrapure NaCl, Aldrich™). Corundum microspheres (ruby; Cr^{3+}:Al_2O_3) *ca.* 50 μm in diameter served both as a pressure gauge (Chervin et al., 2001) and a source of aluminum when temperature was high enough for them to dissolve ($T > 280$ °C; Andreani et al., 2013). For the experiment at 200 °C, we added to the solution 0.4 $mol \cdot kg^{-1}$ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.0%, Alfa Aesar™). The solutions were all prepared by dissolving the reagents in double-distilled and deionized water (18 MΩ cm).

2.2. The low-pressure diamond-anvil cell

Experiments were performed in an externally heated low-pressure diamond-anvil cell (lp-DAC) with a large diamond anvil of 1.4 mm culet and an opposed thin window of 500 μm thickness (for details see Oger et al., 2006 and Andreani et al., 2013). Olivine and/or orthopyroxene powder was loaded together with the aqueous fluid into a sample chamber of 380 μm diameter and 300 μm height. The sample chamber was drilled in a Ni gasket and lined with Au to prevent reaction between the fluid and nickel. The lp-DAC was externally heated by a resistive sleeve and thermally insulated with ceramic fiber tape for a high thermal stability. Temperature was read from a commercially calibrated K-type thermocouple located next to the diamond anvil. Pressure was applied and regulated through a gas-driven membrane (Chervin et al., 1995) using an automatic pressure regulator (Sanchez technologies™). Pressure in the sample chamber was calculated from the shift of the R1 fluorescence of ruby microspheres (Mao et al., 1986; Journaux et al., 2013).

The thermodynamic path was similar for all experiments and included a cold compression to 200 MPa, followed by quick heating at 10 °C/min to the target temperature, *i.e.* 200 or 340 °C. Then, pressure and temperature were maintained constant thanks to temperature and pressure regulations, while serpentinization proceeded. All experiments were conducted with excess of water, which was confirmed at the end of the runs.

2.3. X-ray diffraction

Four hydrothermal hydration reactions of olivine, orthopyroxene, and Ol + Opx were followed *in situ* using angle dispersive X-ray diffraction (XRD) at the ID27 beamline of the ESRF (Grenoble, France). The incident monochromatic X-ray beam of wavelength $\lambda = 0.3738$ Å (Iodine K-edge) was focused down to 10×10 μm^2 by a set of mirrors in the Kirkpatrick-Baez geometry. The 2D high-resolution diffracted signal was collected in 10 s with a MARCCD® 165 detector located at 675 mm of the sample over a 2θ range between 2 and 24°, allowing to distinguish peaks at d_{khl} between 0.90 Å and 10.59 Å. The 2D patterns were acquired every 2 to 5 min at the beginning of the experiments to monitor any fast mineralogical transformation for 2 h, and then every 15 to 30 min. Two experiments however did not show rapid mineralogical transformation and were continued with XRD acquisitions every 2 to 4 h. Reactions were monitored as long as the relative intensities of the diffraction lines of reactant and product phases changed as a function of time, with a limit of 36 h compatible with the dwell time of synchrotron beamtime. Experiments were stopped when the reaction did not apparently progress any further.

The two-dimensional Debye rings were integrated after corrections of spatial distortion using Fit2D (Hammersley, 1998). The GSAS software package (Larson and Von Dreele, 1994) was used for phase identification, unit-cell parameters refinement and determination of phase proportions. Phases were identified and unit-cell parameters were refined using the Le Bail method while the Rietveld method served for quantification of phase proportions in weight % (wt%).

Two complementary long-lasting reactions were carried out for 6 days. Quenched products were analyzed *ex situ* using a Gemini A Ultra model Oxford Diffractometer at the ISA (Lyon, France). Measurements were performed with a monochromatic Cu-$K\alpha_1$ radiation of $\lambda = 1.54$ Å focused to reach a beam size of 500 μm. Diffraction signal was collected between 10 and 70° with position sensitive detector (Mikrogap™) located at 70 mm and 40° from the sample. Data were processed using DIFFRAC.EVA (version 2.1). Phase identification and quantitative analysis of phases are based on reference intensity ratio using the ICDD database.

2.4. Characterization of quenched solid products

Solid samples were recovered in the gasket at the end of the experiments after water had evaporated and were further characterized using

Raman spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM). Raman spectroscopy was performed at the Laboratoire de Géologie de Lyon (ENS de Lyon, France) with a confocal Horiba Jobin-Yvon™ LabRam HR800 spectrometer using an argon-ion laser at 514.5 nm wavelength as a light source. Spectra were acquired during 3 to 20 s, depending on the mineralogical phase analyzed, and distributed over three accumulation cycles, with a laser power on the sample between 10 and 70 mW. The spatial and spectral resolutions were 3 μm and 1 cm^{-1}, respectively. Raman spectroscopic measurements were carried between 150 and 1200 cm^{-1} to characterize the internal and lattice modes and between 3600 and 3800 cm^{-1} to characterize the symmetric stretching modes of the hydroxyl groups of the hydrous product phases.

Scanning Electron Microscopy was performed with a Zeiss™ Vision 40 machine at the Centre Lyonnais of Microscopy (CLYM, Lyon France). We used a working distance of 3–5 mm and an accelerating voltage of 6–10 kV in secondary electron and backscattered electron modes. Energy dispersive spectroscopy (EDS) was performed at the Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC, Grenoble France) using a Zeiss™ Vision 55 machine. We used an accelerating voltage of 10 kV and a working distance of 9 mm with a magnification of 1000×.

3. Results

All experiments were performed at 200 MPa and 340 °C but one at 200 °C. Experiments Kin8 and P4 measured the rate of serpentinization of olivine at 340 °C and 200 °C, respectively. Three experiments measured the rate of serpentinization of orthopyroxene (P5, P12, and P13) and one investigated the serpentinization of Ol + Opx (P9). The starting aqueous fluid was a first order analog of seawater with a NaCl concentration of 0.55 $mol \cdot kg^{-1}$. Experimental conditions are summarized in Table 1.

3.1. Minerals formed during serpentinization

Serpentinization of olivine (Kin8 and P4 experiments) led to the formation of lizardite that is clearly visible in the SEM images of the surface of the quenched experiments (Fig. 1a-b). The crystals observed at the end of the experiment at 340 °C (Kin8) were much larger than those at the end of the experiment at 200 °C (P4) and displayed a characteristic platy hexagonal morphology. Small octahedral magnetite crystals and large but thin crystals of brucite were also observed at the end of the experiment at 340 °C (Kin8; Fig. 1a). Raman spectra consistently showed the presence Al-rich lizardite, with three characteristic very intense bands at 231, 386 and 686 cm^{-1} at low frequency and a signature in the OH-stretching spectral region with two bands at 3685 and 3703 cm^{-1} (Fig. 1c). The additional signal between 450 and 550 cm^{-1} was characteristic of Al-enrichment (Andreani et al., 2013). After 34 h at 340 °C, 200 MPa there was no remaining Raman signal from the starting olivine (Kin8), whereas it almost overwhelmed the signal of lizardite at the end of the experiment at 200 °C (P4). Note that the two OH-stretching bands in the experiment at 200 °C (P4) were not well defined compared to those in the experiment at 340 °C. This suggests that the serpentine formed at 200 °C was less crystallized than at 340 °C (Fig. 1b).

Table 1
Experimental conditions, starting minerals, fluid composition and reaction products.

Run #	P (MPa)	T (°C)	Duration (hrs)	Starting minerals	Fluid composition (mol.kg-1)	Reaction products[a]
Kin8	200	340	34	Ol, Crn	NaCl 0.55 *m*	Lz, Mag, Brc
P4	200	200	26	Ol, Crn	NaCl 0.55 *m*, $AlCl_3$ 0.4 *m*	Lz
P5	200	340	24	Opx, Crn	NaCl 0.55 *m*	P-srp
P9	200	340	21	70:30 Ol:Opx, Crn	NaCl 0.55 *m*	Lz
P12	200	335	144	Opx, Crn	NaCl 0.55 *m*	P-srp
P13	200	335	144	Opx	NaCl 0.55 *m*	P-srp

[a] Ol, olivine ; Opx, orthopyroxene ; Lz, lizardite ; P-srp, proto-serpentine ; Mag, magnetite ; Brc, brucite; Crn, corundum.

The SEM image of the surface of the quenched experiment P9 after 21 h at 340 °C showed that olivine and orthopyroxene have transformed into lizardite (Fig. 2a) in the form of thin hexagonal platelets *ca.* ~1 μm in diameter (Fig. 2b). One of the corundum microspheres added in the experiment was still visible at the end of the experiment P9 and the EDX-SEM chemical analysis of lizardite close to the microsphere indicated that it was enriched in aluminum compared to the lizardite formed tens of μm away. Raman spectra (Fig. 2c) qualitatively indicated that the degree of transformation of olivine and orthopyroxene was quite low compared to that of olivine as the sole reactant mineral in similar (*P,T,t*) conditions (Kin8).

On the SEM image at the end of experiment P5 not show here, we observed orthopyroxene only, indicating that it had hardly transformed after 24 h at 340 °C. The SEM images of P13 (Fig. 3a) representative of the two six-day long experiments P12 and P13 exhibited minerals with a honeycomb texture. Their Raman spectra displayed large bands at frequencies similar to those of serpentine at 210, 318, 367, 667 and 1058 cm^{-1} (Fig. 3b). However, in the high frequency region, the signal of the OH-stretching vibrations was too weak to indicate serpentine. This led us to propose that orthopyroxene had transformed into proto-serpentine that is a poorly crystallized precursor of serpentine (Yada and Iishi, 1977; Andreani et al., 2004, 2008; Bloise et al., 2012), whether the fluid contained alumina or not since P12 contained alumina but P13 did not.

Although brucite and magnetite have been observed in the SEM images among reaction products, the diffraction peaks of brucite were never detected in the diffraction patterns, suggesting that they were below detection limit (*ca.* 1–3 wt%). The diffraction peaks of magnetite were detected and quantifiable in Kin8 only.

From the stoichiometry of reactions (3) and (4), some talc is expected to form together with serpentine from orthopyroxene (P5, P12, P13) and Ol + Opx mixture (P9). However, we only obtained serpentine and no talc, as already observed experimentally for $T < 400$ °C by Martin and Fyfe (1970).

3.2. In situ X-ray diffraction and rate of serpentinization

Fig. 4 displays a zoom between 2 and 12° (2θ) of selected diffraction patterns measured *in situ* during the serpentinization of olivine (a), Ol + Opx (b), and orthopyroxene (c) at 340 °C. The $t = 0$ was set when the system had reached the selected temperature of reaction. The high-resolution patterns obtained for olivine and Ol + Opx clearly show at low two-theta angle the very distinctive basal (001) plane of lizardite. Its intensity obviously increased as a function of time as serpentinization progressed. During the experiment with orthopyroxene only (Fig. 4c), the slow serpentine formation is characterized by the development of the (010) plane instead of the (001) one. The hydration of olivine at 200 °C is not shown here but presents similar patterns as the one observed at 340 °C, with a lesser extent of reaction.

Fig. 4a shows that serpentinization of olivine at 340 °C started immediately. Some lizardite even formed during heating to 340 °C at 200 MPa, which took approximately 40 min. Hence, for this experiment only, we fixed $t = 0$ as the beginning of heating instead of setting it when 340 °C ws reached. A Rietveld refinement indicated that 27 wt% of olivine had already transformed into lizardite during the 40 min of heating. Then, the $(001)_{Lz}$ peak intensity and the relative amount of lizardite as deduced from Rieltveld refinement increased until the experiment was stopped at $t = 34$ h with 70% of the olivine transformed into lizardite and magnetite. At 200 °C, the appearance of the first lizardite diffraction line was delayed for 2.3 h. Then the intensity of the $(001)_{Lz}$ peak progressively increased until the end of the

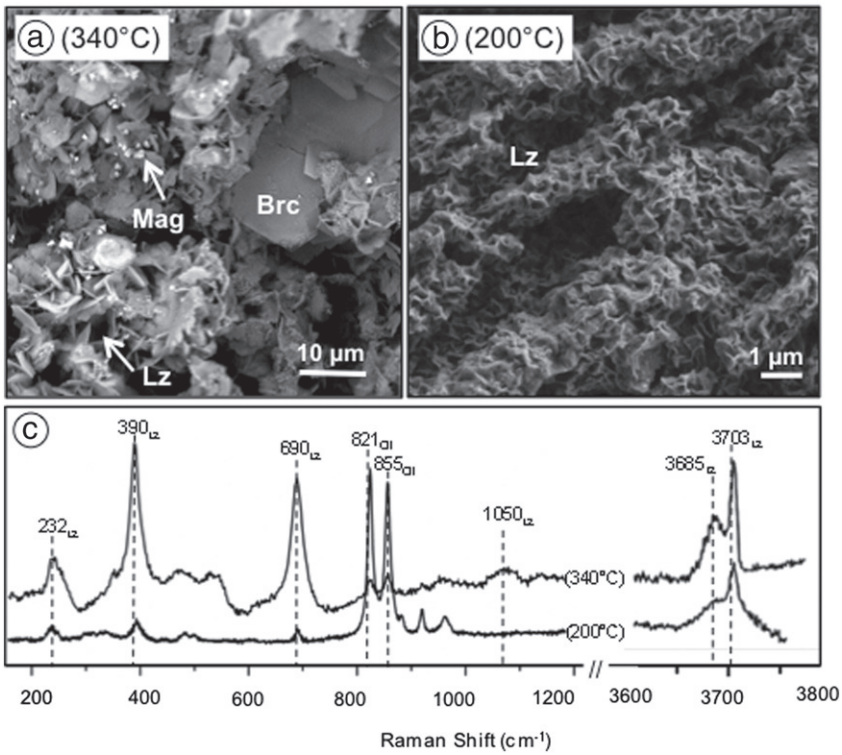


Fig. 1. SEM images and Raman spectra of reaction products at the end of experiments started with olivine. a) SEM image of Kin8 experiment at 340 °C shows serpentine with a hexagonal morphology, as well as magnetite and brucite; b) SEM image of P4 experiment at 200 °C shows serpentine that covers the olivine surface; c) Raman spectra of products display bands characteristics of lizardite and olivine. (Ol: olivine , Lz: lizardite, Brc: brucite, Mag: magnetite).

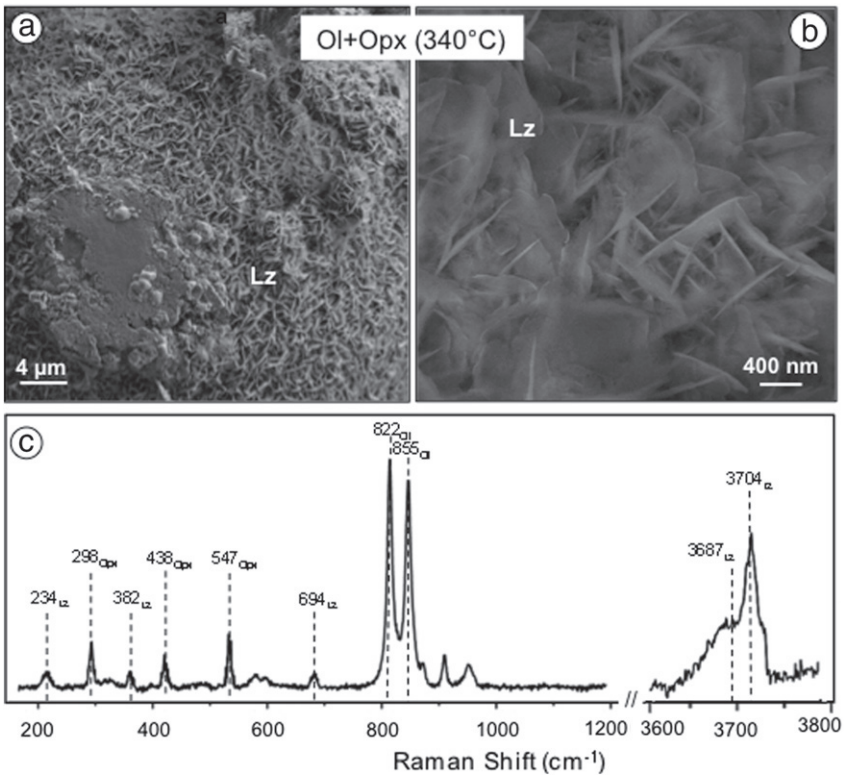


Fig. 2. SEM images and Raman spectra of reaction products at the end of experiments started with Ol + Opx (P9). (a) The SEM image shows small serpentine *ca.* ~1 μm in diameter grown on the surface of olivine and orthopyroxene and a zoom (b). (c) A typical Raman spectrum indicates that the degree of transformation of Ol + Opx into serpentine is quite low.

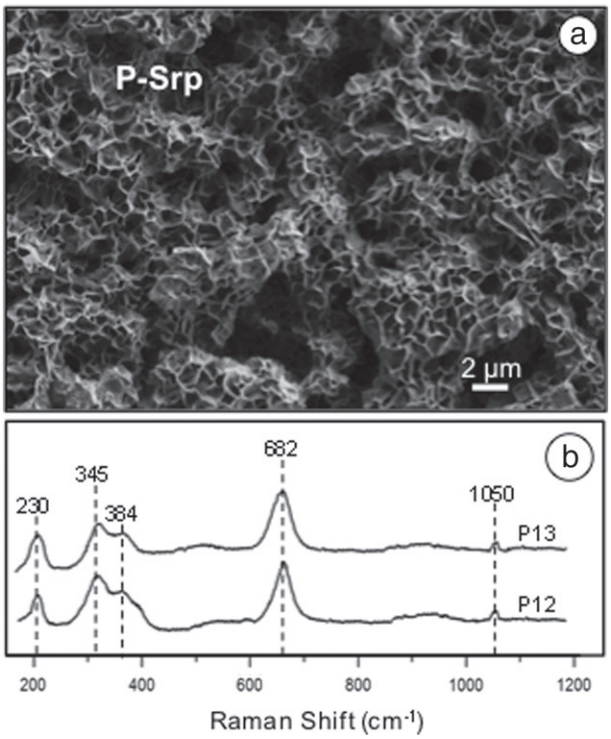


Fig. 3. SEM images and Raman spectra of serpentine resulting from the hydration of pyroxene (P5, P12 and P13). (a) The SEM image shows serpentine with a honeycomb texture characteristic of proto-serpentine. b) Raman spectra of run products have only signal at low frequency and display large bands typical of chrysotile and proto-serpentine. (P-Srp: proto-serpentine).

experiment at $t = 26$ h and no more than 10% of olivine was transformed into serpentine which is less than the amount of lizardite observed at the onset of the reaction at 340 °C. At 200 °C, the diffraction lines of lizardite were clearly broader (*e.g.* (001) and (100) peaks) than at 340 °C suggesting that the serpentine formed at 200 °C was less ordered than at 340 °C, in good agreement with the SEM images and the Raman spectra taken after quenching the experiment (Fig. 1).

In the sample with Ol + Opx as reactants, the characteristic (001) line of lizardite appeared at $t = 1.2$ h (Fig. 4b) and its intensity progressively increased to $t = 21$ h, with 12% of lizardite formed at the end of the experiment.

In the sample with orthopyroxene only as the silicate reactant (Fig. 4c), the formation of serpentine was documented by the late appearance of the weak (010) peak of serpentine at $t = 15$ h. It slowly increased until the experiment was stopped at $t = 24$ h at which time only 1 to 3% of the orthopyroxene had transformed into serpentine. The same experiment P12 run *ex-situ* for 144 h showed 11% of conversion to serpentine (Fig. supp1) at the end. This is four times less than the Opx run for 144 h without Al that showed 48% of conversion (Fig. A1, supp1).

The diffraction peaks of magnetite were identified only in the diffraction patterns of Kin8 experiment, *i.e.* in the experiment run with olivine and with the largest reaction yield, which produced 11 wt% of magnetite after ~1.5 days.

Thanks to a careful Rietveld refinement of the diffraction patterns measured during serpentinization, we could follow reaction progress expressed as the relative amount of serpentine formed as a function of time (Fig. 5). We analyzed the isothermal transformation data using the convenient Avrami law (Eq. (4)) as currently done for the formation and dehydration of hydrous Fe-Mg phyllosilicates (*e.g.*, Wegner and Ernst, 1983; Fumagalli et al., 2001; Cattaneo et al., 2003; Llana-Funez et al., 2007; Chollet et al., 2011; Gualtieri et al., 2012):

$$y = 1 - \exp(-rt^n) \quad (4)$$

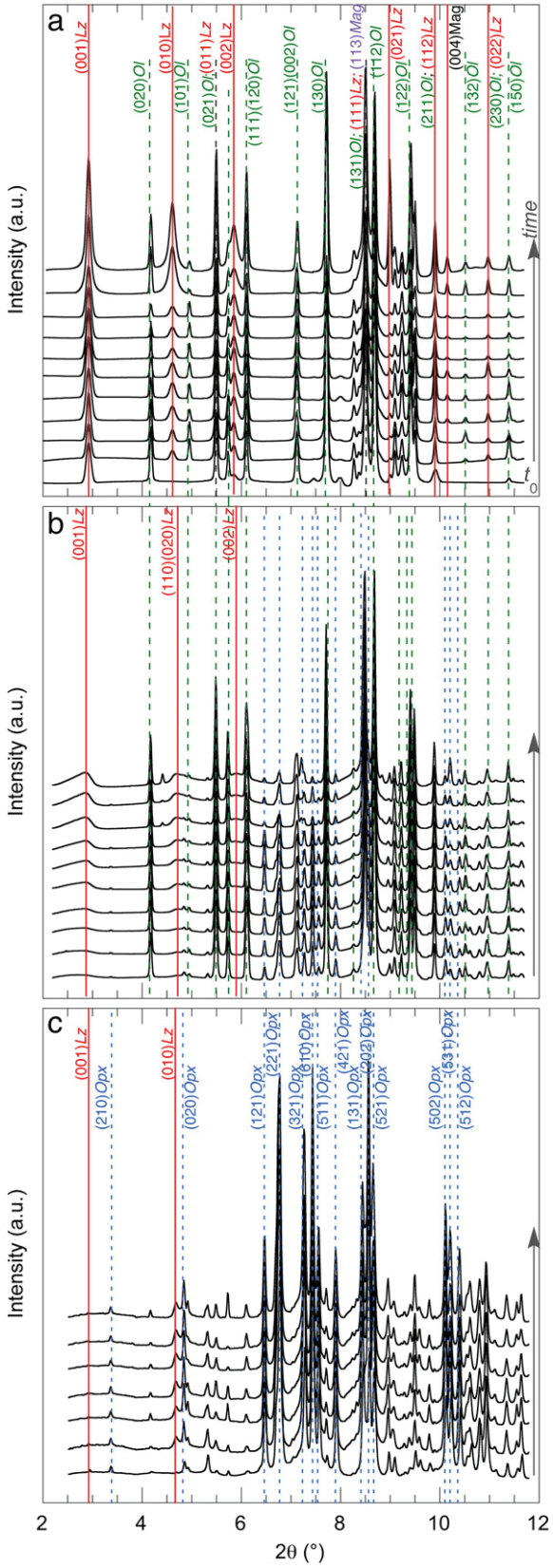


Fig. 4. Selected diffraction patterns measured *in situ* during the hydration of olivine (a), Ol + Opx (b) and orthopyroxene (c). The most intense and distinctive diffraction lines of products and reactants are labeled along solid, dashed and dotted lines for lizardite (red), olivine (green) and orthopyroxene (blue), respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

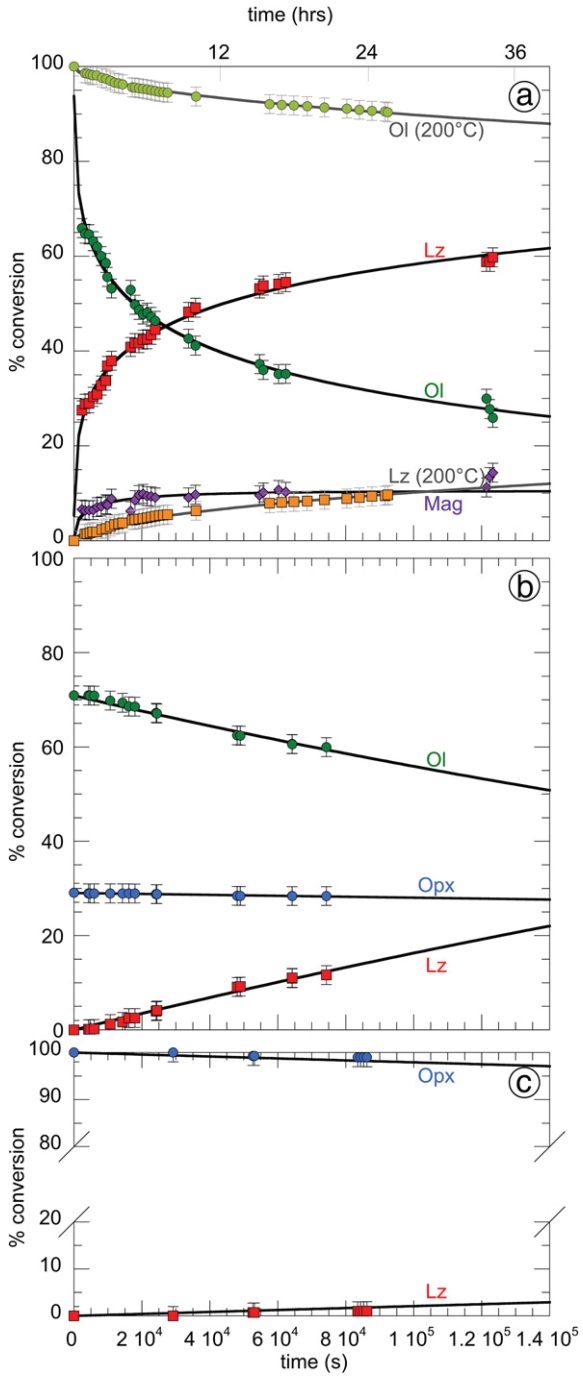


Fig. 5. Rate of serpentinization of olivine and/or orthopyroxene at 340 °C. (a) Olivine transforms into serpentine and magnetite. Pale symbols correspond to the low temperature experiment at 200 °C. (b) Ol + Opx transform into serpentine. c) Orthopyroxene barely converts into serpentine during the dwell time of the experiment. Curves are Avrami fits to the data that result from the Rietveld refinement of the diffraction patterns.

where r is the rate constant (s^{-1}), t is time (s^{-n}), y is the fraction of serpentine and n is a constant that could help to compare reaction mechanisms in terms of the relative importance of nucleation and growth. The best-fit values of n and r obtained from a least-square fit to the transformation–time data of serpentine are summarized in Table 2 and displayed with the data in Fig. 5. The curves representing the decay of olivine and/or orthopyroxene as a function of time are the complementary curves. The values of the rate constant r span over eight orders of magnitude depending on the starting mineral. Compared to the very fast serpentinization of olivine, orthopyroxene serpentinization is eight orders of magnitude slower and the serpentinization of Ol + Opx is intermediate.

Table 2
Serpentinization rates.

Run #; mineral		r (s^{-1})	n	% serpentinization after 6 days	Time for half-conversion
Kin8	Ol	3.1(2) 10^{-2}	0.32(1)		
	Lz	3.0(2) 10^{-2}	0.31(1)	74%	7 h
	Mag	–	0.5(1)		
P4	Ol	2.2(3) 10^{-4}	0.53(1)		
	Lz	2.2(3) 10^{-4}	0.53(1)	23%	38 days
P9	Ol	2.38(7) 10^{-6}	1		
	Opx	–	–		
	Srp	1.78(5) 10^{-6}	1	60%	4.5 days
P5	Opx	3.15(7) 10^{-10}	1.5		
	Srp	3.15(7) 10^{-10}	1.5	11%	20 days
P12		–	–	11%[a]	–
P13		–	–	48%[a]	6 days

[a] Not from *in situ* measurements.

Table 2 gives the tranformation parameters and the calculated conversion % of primary minerals into serpentine after 6 days for each experiment. Samples containing olivine only, P4 and Kin8, run at 200 and 340 °C respectively, showed that the percentage of conversion of olivine into serpentine is 23% and 74% for runs P4 and Kin8. Serpentine percentage at the end of the reaction for the experiments that contained Ol + Opx and orthopyroxene only, P9 and P5 respectively, were 60% for P9 runs and 11% for P5 run.

At end of the *ex situ* experiments, *i.e.* at $t = 144$ h (6 days), P12 experiment (with Al) displayed 11% of orthopyroxene conversion into serpentine while P13 experiment, run without Al, showed 48% of orthopyroxene conversion into serpentine, *i.e.* ~four times more. In the diffraction patterns, the diffraction peaks of reaction products are similar to those of lizardite but they are relatively broad suggesting that it is a rather poorly crystallized phase such as proto-serpentine (Fig. A1, in supplementary materials).

4. Discussion

4.1. Comparison of serpentinization rates of olivine and orthopyroxene

From the values of r (Table 2), we obtain a quantitative estimate of the relative rates of olivine serpentinization that can be compared to orthopyroxene serpentinization for similar grain size. In presence of aluminum, it was determined that, at 340 °C, the r value of olivine (10^{-2} s^{-1}) is much higher than the one of orthopyroxene (10^{-10} s^{-1}) and that the mixture of both mineral shows an intermediate value (10^{-6} s^{-1}). The calculated half-times of conversion ($t_{1/2}$) show that the fastest reactions with Al are the ones containing olivine at 340 °C, the slowest reaction being the one run at 200 °C with olivine. In the P9 experiment starting with Ol + Opx, olivine serpentinization is dominant and orthopyroxene reaction is limiting (Fig. 5b). The value of $n = 1$ is significantly different from that in Kin8 ($n = 0.3$) indicative of some change in the reaction mechanism of olivine in presence of orthopyroxene.

As the serpentinization reaction occurs in a heterogeneous system (solid-fluid), the activation energy (Ea) that is obtained from the variation of the rate constant r with temperature is actually only an apparent one, Ea_{app} (Martin and Fyfe, 1970). The calculated Ea_{app} for olivine serpentinization in presence of Al is 85 kJ·mol^{-1}. This value is higher than those already reported for serpentinization in similar (P,T) conditions without Al in the fluid phase. Martin and Fyfe (1970) and Wegner and Ernst (1983) proposed respectively $Ea_{app} = 12$ kJ·mol^{-1} and $Ea_{app} = 25$–30 kJ·mol^{-1}. The value reported here is actually in better agreement with those reported for olivine dissolution at lower P-T and acidic conditions: Ea_{app} ~ 65–80 kJ·mol^{-1} (Rimstidt et al., 2012).

For orthopyroxene, Ea_{app} could not be determined because the reaction rate at 340 °C was so slow that we could not expect any observable reaction at 200 °C under reasonable working time.

The previous works of Martin and Fyfe (1970) and Wegner and Ernst (1983) are the only ones available for quantitatively evaluating the effect of Al on conversion rates of olivine and/or orthopyroxene into serpentine at 1–2 kbar, 200–360 °C, with comparable grain size but in pure water. In comparison with the results of Wegner and Ernst (1983), the present ones show that olivine serpentinization rate is significantly enhanced by Al, as previously reported by Andreani et al. (2013), and that the effect of Al increases with increasing temperature (Fig. 6). A $t = 11$ days, the conversion of olivine increased from 6% to 30% at 200 °C and from 15% to 85% at 340 °C. Half of the olivine is converted in 7 h at 200 MPa, 340 °C. This tendency is also observed when the present results are compared to those of Martin and Fyfe (1970) at 340 °C; however it is less obvious at 200 °C. This mainly results from the bell shape evolution of the reaction yield as a function temperature, with a maximum at 270 °C, that was deduced by Martin and Fyfe (1970) while Wegner and Ernst (1983) described an optimum temperature for serpentinization at 305 °C, before olivine become stable. Malvoisin et al. (2012) proposed the same peak temperature at 300 °C for $P = 50$ MPa while describing a slower reaction rate. This definitely underlines the role of pressure on the serpentinization rate of olivine. For orthopyroxene, we obtained a half-conversion time without Al at 340 °C $t_{1/2} = 6$ days that is similar to the one of Martin and Fyfe (1970), $t_{1/2} = 5.5$ days. However, in presence of dissolved Al we observed a much lower conversion rate limited to 11% after 6 days, leading to $t_{1/2} = 20$ days. Hence, Al has a contrasted effect on olivine and orthopyroxene serpentinization. Results on Ol + Opx mixtures displays an intermediate value of $t_{1/2} = 4.5$ days, but plots very close to the olivine curve after 15 days (Fig. 6). Again, these results at 340 °C are very close to the one of Martin and Fyfe (1970) for Ol + Opx mixtures at 200 °C, whereas their data at 340 °C plot well below, and even below the data for olivine or orthopyroxene only. This awkward effect of temperature described by Martin and Fyfe (1970) is not yet explained and makes any further detailed comparison very difficult.

4.2. Effect of aluminum on reaction mechanisms and reaction products

Understanding the contrasted effect of aluminum on the serpentinization rate of olivine and orthopyroxene requires that we consider their structural differences and their dissolution mechanisms.

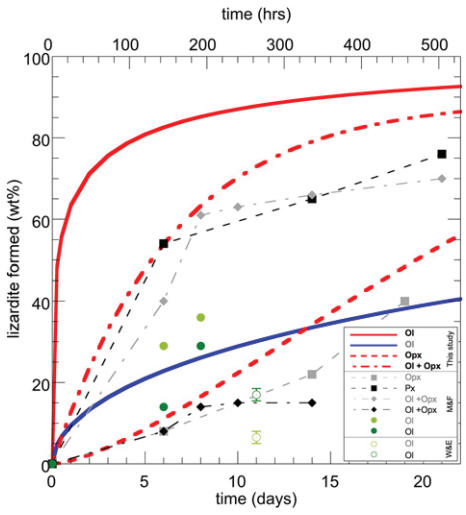


Fig. 6. Kinetics of serpentinization of olivine and orthopyroxene measured in the present study compared with few previous results available in the literature for comparable grain size and *P-T* conditions (Martin and Fyfe, 1970; Wegner and Ernst, 1983).

The dissolution of olivine as a function of pH and *T* has attracted a lot of attention over the past decades (see review in Oelkers, 1999). It is proposed that the dissolution of olivine is initiated by either the protonation under acidic conditions or deprotonation under basic conditions of its surface. This tends to weaken the Mg-O-Si linkages in the adjacent structure of the mineral, leading to bond breaking. Compared with other protonation/deprotonation reactions, the breaking of Mg-O bonds is relatively slow but leads to the simultaneous release of magnesium and silica from the structure of the olivine, *i.e.* to the complete destruction of its structure (see review by Rimstidt et al., 2012 and references therein). Much less data exits for orthopyroxene dissolution. The available data describe its dissolution by an exchange mechanism of one Mg^{2+} ion by two aqueous protons near the mineral surface, leading to the breakdown of exposed Mg-O bonds and to the partial release of silica from the tetrahedral chains. Breaking of *Si*-O-Si linkages within the tetrahedral chains is a slow process (Schott et al., 1981; Oelkers, 1999) and leads to a non-simultaneous release of magnesium and silicon in the structure of orthopyroxene (Luce et al., 1972; Schott et al., 1981; Berner and Schott, 1982; Schott and Berner, 1985; Petit et al., 1987; Schott and Petit, 1987; Peck et al., 1988; Casey et al., 1993; Oelkers, 1999). These differences between the dissolution mechanisms of olivine and orthopyroxene create different mineral surface environments. At ambient conditions, which are the only conditions investigated so far to the best of our knowledge, the pH of the point of zero charge (pH_{ZPC}) of olivine is ~10, and its surface is therefore positively charged during dissolution for pH < 10 (Oelkers, 1999; Pokrovsky and Schott, 2000). In contrast, the cation-exchange mechanism described for enstatite for pH ≤ 7 at least, leads to the formation of a neutral surface, and a dependence of the dissolution rate on the aqueous activity of magnesium at ambient conditions (Schott et al., 1981; Oelkers and Schott, 2001).

In the present study, we could show that the serpentinization of olivine is accelerated in presence of Al in solution, whereas it delays the serpentinization of orthopyroxene. The pH of the solution that reacted with olivine and/or orthopyroxene was calculated to be 5.1 at 2 kbar and 340 °C at the beginning of the reaction; *i.e.* close to neutrality under those conditions (EQ3/6; Wolery and Daveler, 1992). Calculations also showed that the dominant aluminum species in solution was $Al(OH)_4^-$ (99.9% or more) under such conditions and throughout all experiments run at 2 kbar and 340 °C, and Al could reach concentrations of *ca.* 200 ppm. The concentrations of $Al(OH)_4^-$ in the solution were comparable, whether the mineral source of aluminum was corundum or plagioclase that is a source of Al more relevant to the oceanic lithosphere (EQ6; Wolery, 1992). This negatively charged species can be adsorbed on the positively charged surface of olivine where the dissolving interface simultaneously release magnesium ions $Mg^{2+}{}_{(aq)}$ and silicate groups $H_4SiO_{4(aq)}$. At 300 °C and 86 bars, Salvi et al. (1998) showed that in presence of $H_4SiO_{4(aq)}$ and $Al(OH)_4^-$ in solution, the dominant species becomes an Al-Si complex in the form of $Al(OH)_3H_3SiO_4^-$, which may still be stable in the kilobar range. Some of these complexes as well as the remaining silicate groups $SiO_4{}^{4-}{}_{(aq)}$ and aluminum species in solution could interact with $Mg^{2+}{}_{(aq)}$ ions to form the first seeds of serpentine near olivine surface where it is observed to nucleate. In such a model, the serpentinization reaction occurs *via* a dissolution-complexation-precipitation mechanism on the olivine surface. The formation of Al-Si complexes should favor the release of Si from the dissolving interface and the interactions between the species that are mandatory for serpentine nucleation, hence accelerating olivine serpentinization relative to Al-free systems. This effect may be extrapolated to conditions under which the olivine surface is still positive during dissolution and the dominant Al species in solution is negatively charged (Salvi et al., 1998; Pokrovsky and Schott, 2000). This corresponds to pH conditions between 4 and 10 at ambient conditions, which cannot be extrapolated to the high-pressure and temperature conditions of the present experimental study, since the point of zero charge of mineral surfaces is experimentally and theoretically unknown under such conditions.

In contrast to olivine, the cation exchange mechanism at the onset of orthopyroxene dissolution results in an electrically neutral surface, for pH ≤ 7 under ambient conditions. Hence, $Al(OH)_4^-$ may not adsorb on the mineral surface preventing or limiting the formation of Al-Si complexes at its vicinity. This mechanism could explain the lack of positive effect of Al on the dissolution rate of orthopyroxene. The actual negative effect of Al on the serpentinization rate of orthopyroxene cannot be explained at this stage.

The mechanisms proposed above definitely deserve further investigation, especially under high *P-T* conditions, a regime in which values of pH_{ZPC} of minerals are nominally unknown either experimentally or theoretically, and Al, Al-Si speciation is still poorly constrained.

Our detailed observations of the reaction products also show that aluminum has an effect on the nature, composition and morphology of reaction products. For instance, the formation of well-crystallized platy crystals of lizardite, variably enriched in aluminum, was observed in all Al-bearing experiments (*e.g.* Fig. 2) instead of chrysotile, which is usually observed. Wicks and Whittaker (1975) suggested that the substitution of Si or Mg by Al in tetrahedral and octahedral position, respectively, can occur in natural serpentine. These partial substitutions, although not necessary for a flat structure, help to reduce the lattice misfit between the tetrahedral and octahedral layers in the serpentine structure and stabilize lizardite (Wicks and Whittaker, 1975; Caruso and Chernosky, 1979). Mellini (1982) also proposed that the substitution of cations in the tetrahedral and octahedral layers by trivalent cations (*e.g.* Al^{3+}) would alter the charge balance and result in an excess of negative charges on the tetrahedral layer and positive charges on the octahedral layer. Such a charge distribution would lead to a stronger electrostatic interaction between the layers and could well explain the exclusive precipitation of flat serpentine in the present experiment.

5. Conclusions

Compared to the results available in the literature, the present study shows that dissolved Al accelerates the serpentinization of olivine and delays orthopyroxene's serpentinization in the *P-T* range 200 MPa – 200 °C–350 °C. This contrasted effect on olivine and orthopyroxene may be attributed to the difference in the electrical charge of mineral surface during the first stage of dissolution, *i.e.* positive for olivine and neutral for orthopyroxene. In the case of olivine, Al facilitates the dissolution of olivine and the nucleation of Al-enriched serpentine through a dissolution-complexation-precipitation mechanism that includes the formation of Al-Si complexes on the surface olivine, a mechanism that cannot occur on the surface of orthopyroxene. The present-day lack of data on Al-speciation in aqueous fluids at high pressure and temperature conditions limits our understanding of such fluid-rock reactions. Magnetite formed in experiments run with olivine at 340 °C and 200 MPa, which testifies of the oxidation of iron most probably coupled to the reduction of water, *i.e.* to the release of H_2 under our experimental conditions. According to the results of the present study, the release of hydrogen in natural environments can occur more readily in Al-rich area such as metasomatic zones. This would necessarily create strong redox gradients with locally highly reduced environments. Those experimental results are relevant to a wide range of geological settings and fluid pH, in particular those of hydrothermal reactions in the oceanic lithosphere, at mid-oceanic ridges and subduction zones. They also underline the need for experimental data and thermo-chemical predictions relevant to the complex fluid chemistry in the high *P-T* conditions relevant to those settings.

Supplementary data to this article can be found online at http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.007.

Acknowledgments

The authors are grateful to G. Montagnac for helping with Raman Spectroscopic measurements at the Ecole Normale Supérieure de Lyon, France, to R. Vera for his help with diffraction measurement at the Centre de Diffractométrie Henri Longchambon, Université Lyon 1, France and to the European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France, for provision of beamtime at the ID27. The authors also thank D. Sverjensky for fruitful discussions on Al speciation in aqueous fluids. This project was funded by the CNRS-INSU SYSTER program and the Deep Carbon Observatory. MP salary was supported by Fundayacucho, Venezuela.

References

Allen, D.E., Seyfried Jr, 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. Geochim. Cosmochim. Acta 67, 1531–1542. http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01173-0.

Andreani, M., Baronnet, A., Boullier, A.-M., Gratier, J.-P., 2004. A microstructural study of "crack-seal" type serpentine vein using SEM and TEM techniques. Eur. J. Mineral. 16, 585–595.

Andreani, M., Grauby, O., Baronnet, A., Muñoz, M., 2008. Occurrence, composition and growth of polyhedral serpentine. Eur. J. Mineral. 20, 159–171.

Andreani, M., Daniel, I., Pollet-Villard, M., 2013. Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. Am. Mineral. 98, 1738–1744.

Bello, L., 2011. Experimental study of grain growth in the upper mantle. Ecole Normale Supérieure de Lyon 9.

Berner, R.A., Schott, J., 1982. Mechanism of pyroxene and amphibole weathering; II, observations of soil grains. Am. J. Sci. 282, 1214–1231.

Bloise, A., Belluso, E., Catalano, M., Barrese, E., Miriello, D., Apollaro, C., 2012. Hydrothermal alteration of glass to chrysotile. J. Am. Ceram. Soc. 95, 3050–3055.

Bonatti, E., Michael, P.J., 1989. Mantle peridotites from continental rifts to ocean basins to subduction zones. Earth Planet. Sci. Lett. 91, 297–311.

Cannat, M., 1993. Emplacement of mantle rocks in the seafloor at mid-ocean ridges. J. Geophys. Res. Solid Earth 1978–2012 98, 4163–4172.

Cannat, M., Mevel, C., Maia, M., Deplus, C., Durand, C., Gente, P., Agrinier, P., Belarouchi, A., Dubuisson, G., Humler, E., 1995. Thin crust, ultramafic exposures, and rugged faulting patterns at the mid-Atlantic ridge (22–24 N). Geology 23, 49–52.

Caruso, L.J., Chernosky, J.V., 1979. The stability of lizardite. Can. Mineral. 17, 757–769.

Casey, W.H., Westrich, H.R., Banfield, J.F., Ferruzzi, G., Arnold, G.W., 1993. Leaching and reconstruction at the surfaces of dissolving chain-silicate minerals. Nature 366, 253–256.

Cattaneo, A., Gualtieri, A.F., Artioli, G., 2003. Kinetic study of the dehydroxylation of chrysotile asbestos with temperature by in situ XRPD. Phys. Chem. Miner. 30, 177–183.

Chervin, J.C., Canny, B., Besson, J.M., Pruzan, P., 1995. A diamond anvil cell for IR microspectroscopy. Rev. Sci. Instrum. 66, 2595–2598.

Chervin, J.C., Canny, B., Mancinelli, M., 2001. Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells. Int. J. High Press. Res. 21, 305–314.

Chollet, M., Daniel, I., Koga, K.T., Petitgirard, S., Morard, G., 2011. Kinetics and mechanism of antigorite dehydration: implications for subduction zone seismicity. J. Geophys. Res. 116, B04203.

Dick, H.J.B., 1989. Abyssal peridotites, very slow spreading ridges and ocean ridge magmatism. Geol. Soc. Lond. Spec. Publ. 42, 71–105.

Fumagalli, P., Stixrude, L., Poli, S., Snyder, D., 2001. The 10 Å phase: a high-pressure expandable sheet silicate stable during subduction of hydrated lithosphere. Earth Planet. Sci. Lett. 186, 125–141.

Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., 2013. Incipient hydration of mantle lithosphere at ridges: A reactive-percolation experiment. Earth Planet. Sci. Lett. 371, 92–102.

Gualtieri, A.F., Giacobbe, C., Viti, C., 2012. The dehydroxylation of serpentine group minerals. Am. Mineral. 97, 666–680.

Hammersley, A.P., 1998. FIT2D V9. 129 Reference Manual V3. 1. Inter Rep ESRF98HA01 ESRF Grenoble.

Janecky, D.R., Seyfried Jr., W.E., 1986. Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: experimental investigations of mineralogy and major element chemistry. Geochim. Cosmochim. Acta 50, 1357–1378.

Journaux, B., Daniel, I., Caracas, R., Montagnac, G., Cardon, H., 2013. Influence of NaCl on ice VI and ice VII melting curves up to 6 GPa, implications for large icy moons. Icarus 226, 355–363.

Larson, A.C., Von Dreele, R.B., 1994. Gsas. Gen. Struct. Anal. Syst. LANSCE MS-H805 Los Alamos N. M..

Llana-Funez, S., Brodie, K.H., Rutter, E.H., Arkwright, J.C., 2007. Experimental dehydration kinetics of serpentinite using pore volumometry. J. Metamorph. Geol. 25, 423–438.

Luce, R.W., Bartlett, R.W., Parks, G.A., 1972. Dissolution kinetics of magnesium silicates. Geochim. Cosmochim. Acta 36, 35–50.

Malvoisin, B., Brunet, F., Carlut, J., Rouméjon, S., Cannat, M., 2012. Serpentinization of oceanic peridotites: 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrotehrmal alteration. J. Geophys. Res. 117, B04102.

Manning, C.E., 2007. Solubility of corundum + kyanite in H_2O at 700 °C and 10 kbar: evidence for Al-Si complexing at high pressure and temperature. Geofluids 7, 258–269.

Mao, H.K., Xu, J., Bell, P.M., 1986. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. J. Geophys. Res. 91, 4673–4676.

Marcaillou, C., Munoz, M., Vidal, O., Parra, T., Harfouche, M., 2011. Mineralogical evidence for H2 degassing during serpentinization at 300 °C/300 bar. Earth Planet. Sci. Lett. 303, 281–290.

Martin, B., Fyfe, W.S., 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. Chem. Geol. 6, 185–202.
Mellini, M., 1982. The crystal structure of lizardite 1 T: hydrogen bonds and polytypism. Am. Mineral. 67, 587–598.
Oelkers, E.H., 1999. A comparison of enstatite and forsterite dissolution rates and mechanisms. Growth Dissolution Pattern Form. Geosystems Kluwer Acad. Publ., Dordr. NL, pp. 253–268.
Oelkers, E.H., Schott, J., 2001. An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 1219–1231.
Oger, P.M., Daniel, I., Picard, A., 2006. Development of a low-pressure diamond anvil cell and analytical tools to monitor microbial activities in situ under controlled P and T. Biochim. Biophys. Acta BBA Proteins Proteomics 1764, 434–442.
Peck, J.A., Farnan, I., Stebbins, J.F., 1988. Disordering and the progress of hydration at the surface of diopside: a cross-polarisation MAS-NMR study. Geochim. Cosmochim. Acta 52, 3017–3021.
Petit, J-C., Delia Mea, G., Dran, J-C., Schott, J., Berner, R.A., 1987. Mechanism of diopside dissolution from hydrogen depth profiling. Nature 325, 705–707.
Pokrovski, G.S., Schott, J., Harrichoury, J.-C., Sergeyev, A.S., 1996. The stability of aluminum silicate complexes in acidic solutions from 25 to 150 °C. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 2495–2501.
Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2000. Forsterite surface composition in aqueous solutions: a combined potentiometric, electrokinetic, and spectroscopic approach. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 3299–3312.
Rimstidt, J.D., Brantley, S., Olsen, A., 2012. Systematic view of forsterite dissolution rate data. Geochim. Cosmochim. Acta 99, 159–178.
Salvi, S., Pokrovski, G.S., Schott, J., 1998. Experimental investigation of aluminum-silica aqueous complexing at 300 °C. Chem. Geol. 151, 51–67.
Seyfried Jr, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q., 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200 °C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 3872–3886. http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2007.05.015.
Schott, J., Berner, R.A., 1985. Dissolution mechanisms of pyroxenes and olivines during weathering. The Chemistry of Weathering. Springer, pp. 35–53.
Schott, J., Petit, J.-C., 1987. New Evidence for the Mechanisms of Dissolution of Silicate Minerals. Aquat. Surf. Chem. Chem. Process. Part.Water Interface John Wiley Sons, N. Y., pp. 293–315 (14 Fig. 3 Table 58 Ref., 1987).
Schott, J., Berner, R.A., Sjöberg, E.L., 1981. Mechanism of pyroxene and amphibole weathering—I. Experimental studies of iron-free minerals. Geochim. Cosmochim. Acta 45, 2123–2135.
Tester, J.W., Worley, W.G., Robinson, B.A., Grigsby, C.O., Feerer, J.L., 1994. Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 °C TO 625 °C. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 2407–2420.
Tropper, P., Manning, C.E., 2007. The solubility of corundum in H_2O at high pressure and temperature and its implications for Al mobility in the deep crust and upper mantle. Chem. Geol. 240, 54–60.
Wegner, W.W., Ernst, W.G., 1983. Experimentally determined hydration and dehydration reaction rates in the system $MgO–SiO_2–H_2O$. Am. J. Sci. 283, 151–180.
Wicks, F.J., Whittaker, E.J.W., 1975. A reappraisal of the structures of the serpentine minerals. Can. Mineral. 13, 227–243.
Wolery, T.J., 1992. EQ3/6, a Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide (Version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA.
Wolery, T.J., Daveler, S.A., 1992. EQ6, a Computer Program for Reaction Path Modeling of Aqueous Geochemical Systems: Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA.
Yada, K., Iishi, K., 1977. Growth and microstructure of synthetic chrysotile. Am. Mineral. 62, 958–965.

Chapitre 4

Cinétique et mécanisme de la réaction de serpentinisation sous conditions hydrothermales alcalines

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur la cinétique et le mécanisme de la réaction de serpentinisation en conditions hydrothermales alcalines. Les expériences ont été réalisées en cellule à enclume de diamant dite de basse pression (lp-DAC) à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble (France). Huit expériences avec de l'olivine ont été réalisées à hautes pression et température (200 °C, 340 °C et 200 MPa) dans le but de simuler conditions hydrothermales océaniques. La plupart des études de l'hydratation de l'olivine n'ont été réalisées qu'avec de l'eau pure ou l'eau salée. L'originalité de ce travail est basée sur le fait que l'hydratation de l'olivine a été évaluée en présence d'une solution aqueuse simulant l'eau de mer riche en aluminium et/ou ions (bi)-carbonates à différentes valeurs de concentration et de pH (tamponnés avec NaOH). Ces solutions ont permis de comprendre le rôle de la composition chimique du fluide sur la cinétique et les mécanismes de la réaction de serpentinisation.

A partir de cette étude nous avons : 1) constaté que quand le pH augmente, la vitesse de serpentinisation de l'olivine augmente, et 2) déterminé que, selon le pH, la vitesse de dissolution de l'olivine évolue de façon contraire à sa vitesse de serpentinisation. C'est-à-dire que, quand le pH augmente, sa vitesse de serpentinisation augmente légèrement alors que sa vitesse de dissolution diminue. Nous avons établi que l'étape limitante dans la cinétique de la réaction de serpentinisation de l'olivine, spécifiquement à pH > 5, est la précipitation de la serpentine, riche en aluminium, et non la dissolution de l'olivine. Dans ces réactions, la formation de serpentine et de magnétite a été observée dans toutes les expériences. La précipitation de magnétite apporte une preuve indirecte de la production de H_2.

Ces résultats vont être présentés dans un article intitulé « Kinetics and mechanism of serpentinization under alkaline hydrothermal conditions » par Maria Pens, Muriel Andreani, Isabelle Daniel, Jean-Phillipe Perrillat et Herve Cardon. Ci-dessous le résumé de l'article en français est présenté.

Résumé de l'article

L'olivine est un des minéraux les plus abondants dans le manteau de la terre. Quand elle est en contact avec l'eau de mer, elle s'hydrate et conduit à la précipitation de différentes phases solides, telles que la serpentine, la magnétite et la brucite, ainsi que de l'H_2. L'H_2 peut réagir avec le CO_2 dissout dans l'eau de mer et conduire à la précipitation de magnésite ainsi qu'à la formation abiotique d'hydrocarbures. De plus, l'aluminium est un des éléments les plus abondants dans la croûte océanique et est très soluble dans les fluides hydrothermaux. Des études récentes ont montré que la cinétique de la réaction de serpentinisation est accélérée en présence de cet élément. Nous avons évalué la cinétique de la réaction de serpentinisation en utilisant des compositions de fluides composées de NaCl, Al et/ou HCO_3^- à valeurs de pH 3, 9 et 14 dans le but de déterminer l'effet du pH, de la température et le rôle de ces espèces sur la cinétique de cette réaction. Nous avons utilisé la cellule à enclume de diamant dite de basse pression (lp-DAC) et la diffraction de rayons X à résolution dans le temps pour suivre les réactions *in-situ*. Les expériences ont été réalisées à 200, 340 °C et 200 MPa. Nous avons comparé les résultats de cette étude de serpentinisation de l'olivine avec les études qui ont évalué la dissolution de l'olivine. Nous avons déterminé à partir de la relation log $V_{1/2}$ *vs* pH que, quand le pH augmente, la vitesse de dissolution de l'olivine diminue. Un effet contraire à ce qui est observé pour la serpentinisation de l'olivine. Nous avons déterminé que l'étape limitante de la serpentinisation de l'olivine est contrôlée par la précipitation de serpentine à pH > 5.

Mots-clés: Serpentinisation, altération hydrothermale, interaction fluide-roche, cinétique de réaction, diffraction des rayons X, aluminium.

Kinetics and mechanism of serpentinization under alkaline hydrothermal conditions

Maria Pens, Muriel Andreani, Jean-Phillipe Perrillat, Herve Cardon and Isabelle Daniel

Laboratoire de Géologie de Lyon, UMR 5276, CNRS, Université Lyon 1 and ENS de Lyon,
2 rue Raphael Dubois, 69622 Villeurbanne, France

Abstract

Olivine is one of the most abundant mineral in the Earth's mantle. In contact with sea water, its hydration leads to the precipitation of different solid phases such as serpentine, magnetite and brucite, and also hydrogen. The hydrogen can react with the CO_2 dissolved in seawater, leading to precipitation of magnesite as well as the abiotic formation of hydrocarbons. Moreover, aluminum is one of the most abundant elements in the oceanic crust and very soluble in the hydrothermal fluids. Recent studies have shown that the kinetics of serpentinization reaction is accelerated in presence of this element. We evaluate the kinetics of serpentinization reaction using fluid compositions containing NaCl, Al and/or HCO_3^-, at pH values of 3, 9 and 14 with the objective of determining the effect of the pH, the temperature and the role de these species on the kinetics of this reaction. We used low-pressure diamond-anvil cell (lp-DAC) and time-resolved X-ray diffraction to follow the reactions *in-situ*. The experiments were carried at 200, 340 °C and 200 MPa in order to simulate hydrothermal conditions. We observed that at pH 9, formations of serpentine, magnesite and magnetite prevail. At pH 14, formations of lizardite, magnetite and brucite prevail; and at pH 3 formations of lizardite and magnetite prevail. We determined that the kinetics of serpentinization reaction is faster at pH 14, then at pH 9 and then at pH 3. We compared the results obtained in this study about of the olivine serpentinization with other

studies that evaluated the olivine dissolution. We determined from the relationship log $V_{1/2}$ *vs* pH that as the pH increases, the olivine dissolution decreases, opposite effect observed in the olivine serpentenization. We determined that the limiting step of olivine serpentinization is controlled by the precipitation of serpentine at pH > 5.

Keywords: Serpentinization, hydrothermal alteration, fluid-rock interaction, reaction kinetic, X-ray diffraction, aluminum.

1. Introduction

Olivine [$(Mg,Fe)_2SiO_4$] is the most abundant mineral in the mafic and ultramafic rocks of the Earth's mantle. It is present in a ratio ~90 mol% Mg_2SiO_4 (forsterite) and ~10% mol Fe_2SiO_4 (fayalite) (Agee, 1998). Mafic and ultramafic rocks are oceanic ridges. When they are subject to a strong extension, they crack, causing numerous fractures, allowing the seawater to rush within the depths of the oceanic crust (Cann et al., 1997; Karson, 1999). So, hydrothermal alteration of the rock oceanic mantle leads to the hydration of silicates (i.e. olivine) occurring the reaction of serpentinization (1). Serpentinization reaction can take place along of hydrothermal system with basalt-hosted characteristics (high-temperature metal-rich fluids) (Charlou et al., 2002), in ophiolite sequences originated from a variety of tectonic events like extension and plume-related events (Dilek and Furnes, 2011) and in marine environment associated to subduction zones (Mottl et al., 2003).

$$Mg_{1.8}Fe_{0.2}SiO_4 + 1.37\ H_2O \longrightarrow 0.5\ Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 0.3Mg(OH)_2 + 0.067\ Fe_3O_4 + 0.067\ H_2 \quad (1)$$

Olivine (Fo90) Water Serpentine Brucite Magnetite Hydrogen

Thus, when water medium reacts with the ferrous ions [Fe (II)] contained in the olivine, they are oxidized by water to ferric ion [Fe (III)], which typically precipitates as magnetite

(Fe_3O_4), while the hydrogen of water is reduced to H_2. The hydrogen formed from serpentinization reaction is a very good reducer because it can reduce CO_2, when present, to form methane and other organic compounds, according to Fisher-Tropsch type reaction (2).

$$(3n+1)H_2 + nCO_{2\,(aq)} \longrightarrow C_nH_{2n+2} + 2nH_2O \qquad (2)$$

Abiotic formation of hydrocarbons and other organic compounds in geological systems can consist in the reduction of any oxidized carbon source such as CO or HCO_3^- by the H_2 (McCollom and Seewald, 2007). When the olivine reacts with the CO_2 dissolved in water in less reducer environments, it forms carbonates such as calcite [$CaCO_3$], dolomite [$Ca,Mg(CO_3)_2$], siderite [$FeCO_3$] or magnesite [$MgCO_3$], as for example the reaction (3).

$$2\ Mg_2SiO_4 + CO_2 + 2\ H_2O \longrightarrow Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + MgCO_3 \qquad (3)$$

Mg-olivine — Serpentine — Magnesite

The CO_2 or HCO_3^- may come from different sources. First, the hydrothermal circulation occurs from the combination of magmatic and tectonic processes at high temperatures (360 °C) and acid pH (~ 2-3) (Von Damm, 1995) significantly enriched in magmatic volatiles such as CO and CO_2. Indeed, Black Smoker systems usually contain high concentrations of magmatic CO_2 (4 - 215 mmol/Kg) that can be dissolved to form HCO_3^- in aqueous hydrothermal fluids, which form carbonates by biogenic and abiogenic processes (Kelley et al., 2002). Second, seawater is another source of CO_2 or HCO_3^- by the abundant precipitation of seawater-derived carbonates in fractures and chimneys at low temperatures (40-91 °C) and alkaline pH as e.g. Lost City hydrothermal field (Kelley et al., 2005).

The rate of olivine dissolution has been widely investigated mainly with or without CO_2. The majority of these studies have determined that the dissolution of this species which determines the pH of fluid, has an effect on the dissolution rate of this mineral (Pokrovsky & Schott,

2000 ; Giammar et al., 2005; Hänchen et al, 2006; Prigiobbe et al., 2009; Kaszuba et al., 2013). Prigiobbe et al., 2009 determined that for pH > 8 the dissolution of olivine is favored in presence of CO_2. However, other studies have shown that the presence of CO_2 inhibits the dissolution of olivine. For example, Wogelius and Walther, 1991; Pokrovsky and Schott 2000 at pH > 9 at 25 °C and Hänchen et al., 2006 for pH > 5 at 120 °C.

On the other hand, the majority of the studies on olivine serpentinization have been performed with pure/salt water (Martin and Fyfe, 1970; Wegner and Ernst, 1983; Marcaillou et al., 2011; Godard et al., 2013; Andreani et al., 2013) with a duration between 5 and 24 days, obtaining a maximum value of conversion into serpentine of ~ 45% in 18 days. However, few studies have been performed of olivine serpentinization in presence of fluids rich in different species that are found in this geological context, as CO_2/HCO_3^- (Lafay et al., 2012, 2014) and aluminum (Andreani et al., 2013; Pens et al., submitted). These studies have reported that the serpentinization reaction occurs faster, obtaining 98% de serpentine in 90 days in presence of HCO_3^- to pH 13.5 and 100% of serpentine in less than 2 days in presence of aluminum at pH ~ 7 (Andreani et al., 2013).

Aluminum is one of the most abundant species in the hydrothermal fluids and is in a concentration range between 10^{-4} and 10^{-2} m (Salvi et al., 1998). It is also found in natural opened systems associated with a constant flow of water and it is very soluble in fluids associated to metamorphic and metasomatic processes (Carmichael, 1969). Aluminum has the ability to form dimers or polymeric complexes with the aqueous silica ($H_4SiO_4^0$) from the dissolution of silicates (e.g. olivine) (Salvi et al., 1998; Tropper and Manning, 2007). Thus, due to the fact that aluminum is one of the most abundant elements in the oceanic crust, as well as HCO_3^- may come from different sources in hydrothermal system, the kinetic of serpentinization reaction was evaluated in presence of a rich fluid in Al and/or HCO_3^- to pH 9, 14 and 3. We performed a series of experiments using low-pressure diamond-anvil cell (lp-

DAC) and the reactions were carried out using time-resolved X-ray diffraction on the Synchrotron (Grenoble, France) at 200 °C, 340 °C and 200 MPa in order to simulate natural hydrothermal conditions, and to make a real-time monitoring mineralogical conversion following the reaction progress *in- situ*.

2. Experimental methods

2.1 Starting materials and lp-DAC assembly

2.1.1 Powder preparation

Natural olivine from Brazil, which exact chemical formula is $(Mg_{0.89}Fe_{0.09}Ni_{0.01})_2SiO_4$ (Bello, 2011) was used to perform the experiments. Mineral was ground in an automatic zirconia mortar (Retsch™) and the powder fraction used was between 32< - <63 μm. Double-distilled and deionized water was used to wash three times the powder to remove the ultrafine particles that remained on the grains.

2.1.2 Aqueous solution preparation

Aqueous solutions consisted in a solution of 0.55 $mol.kg^{-1}$ prepared from extra dry reagent grade NaCl (99.99% ultrapure, Aldrich™) in addition of $NaHCO_3$ and/or $AlCl_3.6H_2O$. A solution that contained 0.4 $mol.kg^{-1}$ and another solution 0.2 $mol.kg^{-1}$ were prepared from extra dry reagent grade $NaHCO_3$ (99.7 %, Aldrich™). Three solutions of $AlCl_3.6H_2O$ (99.0%, Alfa Aesar) were prepared to different concentrations. Two solutions contained 0.2 $mol.kg^{-1}$ and 0.32 $mol.kg^{-1}$ at pH 14 and a solution 0.4 $mol.kg^{-1}$ at pH 3 (adjusted pH with NaOH 1N). These solutions were prepared at pH 3 and pH 14 because the aluminum precipitates between pH 4 and pH 10 in aluminum hydroxide. All reagents were dissolved in double-distilled and deionized water (18 MΩ cm) at ambient temperature. The pH was measured with a pH paper

(MColorpHast^{TM}) at ambient conditions, pH uncertainty is ±1. Aqueous solutions compositions utilized in the experiments are shown in the Table 1.

2.1.3 lp-DAC assembly

Description/characteristics of low-pressure diamond-anvil cell (lp-DAC) used in this study and the protocol followed to measure the temperature and pressure are the same as the ones of Andreani et al., (2013) and Pens et al., (2016). Assembly of lp-DAC consisted in introducing the olivine powder and a drop of aqueous solution and ruby microspheres (Cr^{3+}:Al_2O_3) ca. 50 μm in diameter into a small Ni-gasket skirted with gold of 300 μm thickness and 380 μm internal. Ruby microspheres acted both as a pressure gauge by ruby fluorescence method and as a source of aluminum in the aqueous solution when the experiments were run at temperatures > 280 °C (Andreani et al., 2013).

The temperature was followed by quick heating (10 °C/min ramp) to the targeted temperature 200 or 340°C, thus thermodynamic path was similar for all experiments. Except for an experiment (KIN 7), the heating rate used was of 20°C/min. The pressure was included at cold compression to 200 MPa and regulated through a gas-driven membrane (Chervin et al., 1995). However, in two experiments (KIN 9 and P7) ruby microspheres were not introduced, in order to not have any aluminum source into the system. In this case, the pressure was measured with the membrane of the lp-DAC. During the progress of serpentinization reaction, both temperature and pressure were maintained constant.

2.2 *In situ* X-ray diffraction (XRD)

The reactions were followed *in situ* using angle dispersive X-ray diffraction at the ID27 beamline of the ESRF (Grenoble, France). The acquisition conditions of series of XRD

patterns used in this study as well as the integration and correction of spatial distortion of XRD images in two dimensions using Fit2D software (Hammersley, 1998) and the identification and quantification of phase proportion from Le Bail method and Rietveld method (Larson and Von Dreele, 1994), respectively using GSAS software package fallowed the same protocol employed by Pens et al., (2016).

Series of XRD patterns were acquired with a collection time of 10 s every 1-2 min to the star of the experiments to monitor the mineralogical transformation. Then, series of XRD patterns were acquired every ~ 10-20 min when we observed that the reaction was stabilized to follow the process of the reaction. In one experiment (P7), no mineralogical transformation was observed the first two hours and the series of XRD patterns were acquired every 4-6 hours. The reactions were monitored as long as the relative intensities of diffraction lines of reactant and product phases changed with time. When we observed that the reaction did not progress any further, the experiments were stopped, except in two experiments (KIN 9 and P8) the reactions that were stopped arbitrarily for reasons of time in the synchrotron.

2.3 Characterization of solid phases

At the end of each experiment the gasket with the solid samples was recovered and characterized using Raman spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM). Raman spectroscopic measurements were carried out on the spectral regions between 200 to 1200 cm^{-1} in order to characterize the internal spectral regions and the lattice modes on the spectral regions within 3200 to 3800 cm^{-1} to characterize the symmetric stretching modes of the hydroxyl groups. Raman spectroscopy was performed at the Laboratoire de Géologie de Lyon (ENS de Lyon, France) with a confocal Horiba Jobin-Yvon™ LabRam HR800 spectrometer. The light source was an argon-ion laser at 514.5 nm wavelengths. Acquisition time was about 3 seconds distributed over three accumulation cycles, with a laser output

power on the sample adjusted from 10 to 70 mW. The spatial resolution and spectral resolution used were 3μm and 1cm^{-1}, respectively.

At the Centre Lyonnais of Microscopy (CLYM, Lyon France) a Zeiss™ Vision 40 machine was used to acquire the scanning electron microscopy (SEM) pictures. A voltage of 0.6-0.8 kV at a distance of 3-5 mm in secondary electron and backscattered electron modes was used in this study.

3. Results

Hydration of olivine was evaluated in five experiments run at 340 °C and three experiments run at 200 °C, all at 200 MPa in presence of Al and/or HCO_3^- in order to evaluate the effect of pH, temperature and the role de these species on the kinetics of serpentinization reaction. All aqueous solutions contained 0.55 $mol.kg^{-1}$ NaCl, at a similar concentration as the seawater. Table 1 showed the experimental conditions.

In almost all of the experiments the dissolution of the olivine was observed according to the characteristic etch pits formed on the surface of mineral in a preferential direction, as it is easily visible in the SEM image of experiment KIN 9 (Fig. 1). The precipitation of serpentine grains was also observed.

3.1 Solid phases formed in the serpentinization

3.1.1 pH 9

Four experiments run to pH 9 (KIN7, P3, KIN 9 and P7) lead to the formation of serpentine, magnesite and magnetite, which are well visible in the SEM images (Fig. 1b-c). At 340 °C, the experiments that contained Al+HCO_3^- (KIN 7 and P3), the type of serpentine formed was

the lizardite and is present in form of very thin sheets with a hexagonal morphology ca. ~ 2.5 – 3.5 μm in diameter (Fig. 1b). While the type of serpentine mainly formed in the experiment that contained HCO_3^- only (KIN 9) is the chrysotile, which is present in fibrous form covering the surface of olivine grains (Fig. 1c). Large rhombohedrons magnesite crystals were observed as well as octahedral magnetite crystal in the P3 and KIN 9 experiments (Fig. 1b-c). However, in the KIN 7 experiment, a compact layer of magnetite and magnesite was formed (Fig. 1 Supplmentary). Three intense bands at 230, 389 and 690 cm^{-1} at low frequency show the presence of serpentine in the Raman spectra. Two other intense bands at 330 and 1096 cm^{-1} are observed in the same region corresponding to magnesite (Fig. 1d). In the OH-stretching window between 3600 and 3800 cm^{-1} both serpentines showed different shapes of Raman lines. One intense band at 3698 cm^{-1} was observed for the chrysotile and bimodal spectrum with a major band a 3706 cm^{-1} and a secondary band at 3685 cm^{-1} corresponding to lizardite (Rinaudo et al., 2003; Groppo et al., 2006; Schwartz et al., 2012).

From DRX, diffraction peaks of serpentine and olivine were observed in all experiments as well as were observed in the SEM images. The diffraction peak of magnetite was identified in the diffraction patterns for P3 and KIN 9 experiments. However it was not observed in KIN 7 experiment. The diffraction peaks of magnesite were detected in the diffraction patterns with very little intensity.

The experiment runs at 200 °C (P7) showed the formation of very small crystals of serpentine (~ 0.3 – 0.5 μm) compared to those formed at 340 °C. Rhombohedrons magnesite crystals and small octahedral magnetite crystals were observed at the end of the experiment. In the spectra Raman, three small bands at 230, 390 and 690 cm^{-1} showed the presence of serpentine, three very intense bands at 232, 320 and 1100 cm^{-1} showed the presence of magnesite and one intense band at 714 cm^{-1} showed the presence of magnetite. In the OH-stretching window, no band had been observed, due to the little amount of serpentine formed. For this reason, it was

not possible to identify what type of serpentine was formed in this experiment. From DRX, the diffraction peaks of serpentine, olivine and magnetite were observed. Diffraction lines of serpentine and magnetite showed very little intensity.

3.1.2 pH 14

The experiments run at pH 14 at 200 °C (P6 and P8) and 340 °C (P10) led to the formation of serpentine, brucite and magnetite, that are well visible in the SEM images (Fig. 2). Experiment at 340 °C (P10), the crystals of lizardite are much larger (~ 2.1 – 2.3 μm) with a platty hexagonal morphology (Fig. 2a) than these formed in the experiments run at 200 °C (P6 and P8) with a size between ~ 0.6 – 0.9 μm (Fig. 2a). Crystals of brucite were observed in the three experiments. In the experiment at 340 °C (P10) crystals with a diameter size of ~ 1.6 μm and ~ 0.6 μm of width were formed (Fig. 2a), while the crystals formed at 200 °C (P6 and P8) were larger and thicker, with ~ 5.7 μm of diameter and ~ 1.5 μm of width (Fig. 2b). SEM images show well that the formation of brucite was more predominant in the experiments run at 200 °C than in the experiment run at 340 °C. Small octahedral magnetite crystals were observed in all experiments at the end of the reaction. Raman spectra were consistent with these observed in the SEM images. Lizardite exhibited four bands at 230, 389, 690 and 1099 cm^{-1} and the brucite two bands at 432 and 523 cm^{-1} at low frequency (Fig. 1c). In the OH-stretching window, the lizardite showed two bands at 3685 and 3707 cm^{-1} corresponding to its characteristic bimodal spectrum (Rinaudo et al., 2003; Groppo et al., 2006; Schwartz et al., 2012). Diffraction patterns showed diffraction peaks of the lizardite and olivine. Diffraction peaks of magnetite and brucite were not identified in the diffraction patterns, suggesting that they were below the limits of detection.

3.1.3 pH 3

In the experiment run at pH 3 and 340 °C (P11) an homogeneous layer was formed over the entire surface of the joint used in the reaction. The layer was scraped and it was possible to observe from SEM, that it was serpentine, specifically lizardite and magnetite. The crystals of lizardite showed a platty hexagonal morphology and the magnetite crystallized in octahedral morphology. In Raman spectra, three bands at 230, 390 and 690 cm^{-1} were observed, corresponding to lizardite at low frequency. In the OH-stretching window a bimodal spectrum with two bands was observed, a major band at 3686 cm^{-1} and a secondary one at 3706 cm^{-1}, which are characteristics of lizardite. Lizardite and magnetite were both identified in the diffraction patterns.

2.2 Description of *in situ* XRD patterns and kinetics

Hydration of olivine both at 200 and 340 °C displayed sequences of diffraction patterns measured *in situ* (Fig. 3 and Fig. 4). These series of XRD patterns started at t=0 when the targeted temperature was reached at 200 or 340 °C. All XRD patterns showed an initially large peak for the very distinctive basal (001) line of lizardite at 2θ = 2.92°, i.e. d_{001}= 7.31 Å, which became thinner as their intensity increased as a function of time as serpentinzation reaction progressed while the intensity of olivine diffraction lines decreased.

The experiments run at pH 9 and 340 °C (KIN 7, P3 and KIN 9) showed that serpentinization reaction of olivine started more readily than the experiment run at 200 °C (P7). The experiments run with Al+HCO_3^- (KIN 7 and P3) at 340 °C showed that serpentinization of olivine started very readily. KIN 7 experiment, already at t = 0 min when the reaction had begun, showed an important intensity of the first lizardite XRD signal of the $(001)_{Lz}$ peak

(Fig. 3a). The intensity of this peak increased progressively until the end of the experiment at t = 17.8 h and 82% of olivine was transformed into serpentine. The heat rate used in the KIN 7 experiment was greater than in P3 experiment, thus in the P3 experiment the appearance of the first lizardite XRD $(001)_{Lz}$ peak was observed at t = 2 min (0.03 h). Then, the intensity of the $(001)_{Lz}$ peak progressively increased until the end of the experiment at t = 17.8 h (Fig. 3b). At this time, 81% of olivine was transformed into serpentine.

The experiments run with HCO_3^- only, KIN 9 and P7, at 340 and 200 °C respectively, showed that serpentinization of olivine started less readily than with Al+HCO_3^- ions. At 340 °C (KIN 9), the first lizardite XRD line appears at 14 min (0.5 h) and the intensity of the $(001)_{Lz}$ peak progressively increased until the end of the experiment at t = 6.9 h (Fig. 3c). The relative amount of lizardite deduced from Rieltveld refinement at the end of experiment was 37% of the olivine transformed into lizardite. While in the experiment at 200 °C (P7), the $(001)_{Lz}$ peak intensity is very weak and appears near half of experiment, at t = 8.6 h and slowly increases until the end of the experiment at t = 19.7 h (Fig. 3d) and only 3% of olivine was transformed into serpentine. The intensity of the diffraction peaks of magnesite detected in the diffraction patterns (e.g (104), Fig. 3e) were usually superposed with others mineral phases (olivine or serpentine), thus were difficult to quantify, due to the presence in less relative proportion than olivine and serpentine. Thus, the reaction progress and the quantification of phases were monitored as a function of time with the amount of serpentine formed during the reaction.

In experiments at pH 14 run at 200 °C (P6 and P8) and 340 °C (P10), the serpentinization of olivine started very readily. In P10 experiment at t=1 min, an important intensity the first lizardite XRD line of the $(001)_{Lz}$ peak was observed (Fig. 4a). At the end of the experiment at t=4 h (240 min), 59% of transformation of olivine into serpentine was obtained. This experiment showed the faster conversion of olivine into serpentine of all experiments

performed in this study. This percentage is ~ 2.5 to 3 times greater than the amount of lizardite formed in the experiments run at 200 °C. At 200 °C, in P8 experiment, the first lizardite XRD signal appeared at t=3 min (0.03 h) and the intensity of this $(001)_{Lz}$ peak progressively increased until the end of the experiment, at t=17.3 h (Fig. 4b), with a relative amount of lizardite deduced from Rieltveld refinement of 20%. In the P6 experiment, at t=2 min, the appearance of the first lizardite XRD line was observed, corresponding to the $(001)_{Lz}$ peak. The intensity of this peak increased progressively until the end of the experiment at t=18.6 h, while 23% of olivine was transformed into serpentine (Fig. 4c). Both, 200 and 340 °C experiments run show very thin diffraction lines in the XRD diffraction patterns suggesting an ordered crystallization of lizardite formed in these reactions. This fact is consistent with the SEM images and Raman spectra obtained in these experiments (Fig. 2).

Experiment run at 340 °C at pH 3, the appearance of the first lizardite XRD line was observed at t=8 min and the intensity of the $(001)_{Lz}$ peak progressively increased until the end of the experiment at t=5.8 h, with 24% of lizardite obtained from hydration of olivine (Fig. 4d). Diffraction lines of lizardite are thicker compared with those obtained in the experiments at pH 9 and pH 14, suggesting that the serpentine was not well crystallized. Diffraction peaks of magnetite were observed but were not sufficiently intense and were not possible to quantify.

The evolution of serpentine peaks (primary phase) as a function of time displayed in the XRD diffraction patterns allowed the determination of kinetic parameters according to Avrami equation (1) (Christian, 1965).

$$y = 1 - e^{(-kt)n} \qquad (1)$$

where k is the constant rate, t is time (s^{-1}), y is the fraction of transformed minerals and n is a constant that depends on the reaction mechanism. The value of n was obtained from linearization of equation (1) as follows:

$$-\ln\ln(1-y) = n\ln k + n\ln t \qquad (2)$$

In the experiments run at 340 °C (KIN 7, P3, KIN 9, P10 and P11) the trend of the curve suggests an overtime rapid increase of olivine conversion into serpentine. The curves show that the reaction started rapidly and increased, before decreasing as the reaction progressed, to finally reach equilibrium, suggesting that the reaction rates are fast. This behavior was observed for all pH values. The experiments run at 200 °C (P7, P8 and P6) showed a less rapid increase compared to the experiments run at 340 °C. However, the form of the kinetic curve is the same at both temperatures and pH values.

4. Discussion

4.1 Kinetic and mechanisms of reaction

The values of *k* and *n* were calculated from Avrami equation for all experiments (Table 2). Experiments run at 340 °C for all values of pH, with Al+HCO_3^- (KIN 7 and P3), HCO_3^- only (KIN 9) and Al only (P10 and P11), the shape of the kinetic curve shows a rapid increase from the beginning of the reaction, indicating a fast mineralogical transformation. The experiment run at 200 °C for all values of pH in presence of Al+HCO_3^- (P8), HCO_3^- ions only (P7) and Al only (P6) the shape of the kinetic curve showed a behavior with respect to shape of kinetic curve of the experiments run at 340 °C. However, these curves show a much slower increase at the beginning of the reaction and then gradually increase overtime (Fig. 5a-5b-5c). This behavior suggests a rapid dissolution of olivine, followed by precipitation of solid products, occurring rapid grain growth. The differences in the reaction rate are evidenced from values of *k* values obtained for each experiment (Table 2). In the experiment run at pH 14 at 340 °C (with Al only, P10) the obtained value of *k* was higher than at pH 9 (with Al+HCO_3^-, KIN 7 and P3) and at pH 3(with Al only, P11) for the same temperature.

However, conversion percentage of olivine into serpentine after 6 days at pH 14 is lower than those from experiments run at pH 9. 89% were obtained at pH 14 and 97% at pH 9. These results suggest that at pH 14 the reaction starts abruptly and then it stabilizes overtime. This observation could explain the small difference of values of $n \sim 0.4$ for the experiments run at pH 9 and $n \sim 0.3$ for the experiment runs at pH 14 (Table 2). The same behavior is observed for P8 (with Al+HCO_3^-) and P6 (with Al only) experiments run at 200 °C at pH 14. P6 experiment with Al only has a higher k value than P8 experiments with Al+HCO_3^-, nevertheless after 6 days, respectively 40% and 52% of serpentine were obtained. These results suggest that only the Al has a significant effect in the beginning of the olivine serpentinization.

The values of n between 0.3 – 0.5 suggest that the reaction mechanism was made by a rapid grain growth controlled by diffusion, which means an instantaneous nucleation on the surface of the grains of olivine. The nucleation is heterogeneous due to the products different formed on the surface of olivine grains with no olivine grain inside, as is well visible in the SEM image of the Fig. 1. From the relationship -ln ln (1-y) *vs* ln (time) obtained from the linearized Avrami equation (2). The experiments run at 340 °C at pH 9 (KIN 7, P3 and KIN 9) show straight lines parallels (Fig. 5d). Its behavior suggests that the reaction mechanism with Al+HCO_3^- and HCO_3^- was the same. Straight line obtained with the experiment run at 200 °C at pH 9 (P7) is not completely parallel with these obtained at 340 °C. It suggests that the reaction mechanism differs slightly. This difference may be mainly associated to the temperature. In the experiments run at 340 °C, the nucleation was instantaneous, while in the experiment runs at 200 °C the nucleation increased overtime by the effect of the temperature. Experiments run at pH 14 (Fig. 5e) at 200 °C (P8 with Al+HCO_3^- and P6 with Al only) and 340 °C (P10, with Al only), the straight lines are parallel in the experiments run with Al only. Nevertheless, the experiments run with Al+HCO_3^- show a straight line, little differentiated

with respect to those obtained with Al only. Experiment run at pH 3 at 340 °C (P11, with Al only) was compared with the experiment run by Pens et al., (2016), at pH 4 at 200 °C. From of the data obtained in this study, the plots were traced. Fig. 5f shows that straight lines are parallel, suggesting the same reaction mechanism.

The *n* values obtained in this study suggest the same reaction mechanism for all experiments. We consider that the serpentinization reaction is a heterogeneous system (olivine+fluid) where interfacial reactions may occur sequentially. The concentration of olivine in aqueous solution/fluid is released from the dissolution of mineral (step 1), followed by the formation of a mineral-fluid interface (step 2) and finally the precipitation of products from bulk solution (step 3).

In the dissolution of olivine (step 1), all the sites of the surface did not react identically, as the edges usually dissolve faster than the site on the basal surface (Kalinowski and Schweda, 1996). The dissolution of the olivine is normally associated to etch pits (Fig. 1a) features of dissolution of mineral in a preferential direction (Hövelmann et al., 2011; Velbel, 2009). This dissolution suggests a dissolution-precipitation process. Brantley, 2008 considers that in the reactions of dissolution-precipitation, the area of mineral surface changes overtime, thus it is considered that these reactions occur sequentially. In the dissolution of olivine, the pH is considered as one of the most important parameter often controlled by the presence of CO_2/HCO_3^- (Pokrovsky ans Schott, 2000; Giammar et al., 2005; Hänchen et al., 2006; Prigiobbe et al., 2009). Most of these studies are based on the mechanism proposed by Pokrovsky ans Schott, 2000. The dissolution of olivine is given by the type of surface groups formed on the surface of the olivine in accordance to pH. At pH > 9 without CO_2, the formation of surface groups $>MgOH_2^+$ occurs and to pH < 9, with CO_2, the formation of surface groups $>MgCO_3^-$ occurs.

The formation of a mineral-fluid interface (step 2) followed by olivine dissolution is intimately involved in the olivine serpentinization. Recent studies determined that, in the serpentinization of olivine, the dissolution of mineral is favored in presence of aluminum coming from the formation of Al-Si complexes in the interface (Andreani et al., 2013; Pens et al., 2016). The formations of these complexes accelerate the dissolution of olivine and therefore the rate of olivine serpentinization from a dissolution-complexation-precipitation mechanism at the olivine surface (Pens et al., 2016). From this study, the results suggest that Al-Si complexes type formed in the interface favors the olivine serpentinization as it increases the pH. At basic pH, the olivine serpentinization is faster than at acid pH.

The precipitations of different products (step 3) at the end of the reaction are influenced by the temperature and the pH. In the experiments run with Al+HCO_3^- at both temperatures 340 °C (KIN 7 and P3) and 200 °C (P8), without considering the pH of the medium, we observed by SEM that the formation of carbonates is favored at 340 °C (Fig. 1b-1c), while at 200 °C the formation of brucite is favored (Fig. 2b) suggesting that the magnesite is more stable at high temperatures, as determined by Guthrie et al., 2001. Moreover, the experiments run at pH 14, at 340 °C (P10) and 200 °C (P8 and P6), more brucite was visible from SEM images at 200 °C than from the experiment run at 340 °C (Fig. 2). Temperature has a major impact in the proportion of Fe^{2+} which precipitates as a particular component (McCollom and Bach, 2009). When the temperature decreases, the Fe^{2+} is preferably incorporated into the brucite [$Fe(OH)_2$], because at temperatures below 315 °C, olivine is unstable and serpentine together with brucite are the most stable minerals (Konn, 2009).

In the experiments run at 200 °C, the serpentine and the magnetite precipitated at both pH values at 9 (P7) and 14 (P6 and P8). But also, the magnesite precipitated at pH 9 and the brucite pH 14. Clearly the presence of HCO_3^- favored the precipitation of magnesite, from carbonation reaction. However, in P8 run with aluminum also, the brucite precipitated. These

results suggest that in the reaction of serpentinization, the aluminum has a more predominant effect than HCO_3^-. It seems that HCO_3^- allows to control the pH of the medium and is not directly involved in the reaction mechanism.

4.2 Experimental determination of the activation energy

The rate of serpentinization reaction is related to the interfacial reactions and hence must be taken into account that the activation energies are associated with transport and interfacial reaction (Brantley, 2008). The values were obtained from of the variation of the constant rate *k* with temperature and by to consider a heterogeneous system; we assume an apparent activation of energy. The activation energy (Ea) was calculated for all the values of pH from the data in % mol and temperature ranges used in this study. The value obtained at pH 3 was calculated from the data obtained by Pens et al., (2016), in the experiment run at 200 °C.

The values of Ea showed that when the pH increases the Ea increases. At pH 9 and 14 obtained values of Ea were lower than those obtained at acid pH. 75.9 kJ/mol and 88.1 kJ/mol were obtained at pH 9 and at pH 14, respectively. The obtained value at pH 3 was 42.8 kJ/mol. According to those results, we determined that the pH is a parameter that favors the minimum energy necessary to initiate the reaction. Hence, the pH promotes or accelerates the rate of olivine serpentinization. We determined that the products are formed with different molar volumes, thus the heterogeneous nucleation is favored by reduction of nucleation barriers (Burke, 1965).

We calculated the Ea for the experiments run with Al+HCO_3^-, at pH range: pH 9 (KIN 7 and P3) and pH 14 (P8). The value of Ea obtained was 65.6 kJ/mol. In this range of basic pH, we observed that the Ea is lower than in a pH range between 4-7 (68.5 kJ/mol), with Al only obtained by Pens et al., (2016). All these results suggest that $9 < pH \leq 14$ the rate of olivine serpentinization is more favored than $4 < pH < 7$.

Comparing the results of Ea obtained in this study with Al and/or HCO_3^- at different pH values, with others studies performed with pure/salt water, it was observed that the Ea values are larger. The values reported from Wogelius and Walther, 1992 and Oelkers, 1999 obtained from of hydration of olivine with pure/sale water at pH 2 are 79.7 and 75 kJ mol^{-1}, respectively. These differences suggest that the serpentinization reaction rate is more favored when the pH increases.

4.4 Dissolution rate and serpentinization rate of olivine

The dissolution of olivine has been widely studied and several authors have concluded that the pH associated to the composition of the fluid is the most important parameter that controls the dissolution of this mineral. Most of these studies have been performed without and with CO_2 (Pokrovsky ans Schott, 2000; Giammar et al., 2005; Hänchen et al., 2006; Prigiobbe et al., 2009) due to that, the species in solution determines the pH of the medium. The results obtained by various authors have led to different conclusions. However, the most significant are based on the mechanism proposed by Pokrovsky ans Schott, 2000 in the formation of a silica-rich layer ($>Si_2OH^+$) in acidic solutions and the formation of surface groups ($>MgOH_2^+$ and $>MgCO_3^-$) in basic solutions. Giammar et al., 2005 consider that a variation in the dissolution rate with the pH in presence of CO_2 is interpreted according to the type of species formed on the surface of olivine with the pH, based in the mechanisms proposed by Pokrovsky ans Schott, 2000. Hänchen et al., 2006 determined that at pH > 5 the dissolution rate decreases with an increase of pH in CO_2 free solutions. While, in presence of CO_2 at pH ≤ 5 the dissolution rate is increased. However, Prigiobbe et al., 2009 showed that the dissolution rate depends only of the pH for values > 8. Although a discrepancy exists, which corresponds to the exact pH value that favors the olivine dissolution, all studies showed that the dissolution rate of this mineral decrease as the pH increases.

On the other hand, the rate of serpentinization of olivine has been studied, but mainly in pure/salt water at different conditions of pressure ($1.6 \leq P \leq 300$ MPa) and temperature ($200 \leq T \leq 400$ °C) (Martin and Fyfe, 1970; Warren and Wegner, 1983; Marcaillou et al., 2011; Goldard et al., 2013; Andreani et al., 2013). However, very few studies have been performed in presence of species that can be found dissolved in natural systems as e.g. aluminum and HCO_3^-, as well as the effect of pH (Lafay et al., 2012; Andreani et al., 2013; Lafay et al., 2014).

Comparing the percentage of olivine conversion into serpentine obtained in this study to all the values of pH and temperature in presence of Al and/or HCO_3^-, from others studies that used pure/salad water, with a duration between 5 and 24 days, it is possible to note that a high percentage of olivine conversion into serpentine was obtained in less than one day (Fig. 6). For example, the maximum value obtained by Martin and Fyfe, 1970 of serpentine from olivine in pure water (pH ~ 6-7) was ~ 14% at 340 °C and ~ 29% at 200 °C in 6 days at 200-300 MPa (Fig. 6). From the equation 1, we calculated the amount of serpentine that could be formed in 6 days from all reactions run in this study (Table 2). We obtained a conversion percentage of serpentine at basic pH > 89 % at 340 °C and > 40% at 200 °C with Al only and Al+HCO_3^- suggesting that the presence of Al and/or HCO_3^-, as well as the pH has an effect in the augmentation of the olivine serpentinization. At 340 °C at pH 3, 63% of serpentine was obtained with Al only.

Although olivine dissolution and olivine serpentinization are intimately related, we determined from this study that the dependence of pH of the olivine dissolution and of the olivine serpentinization varies from one to another. We calculated half time rate values ($V_{1/2}$) from dissolution rate values (r) from of the data available of olivine dissolution obtained from different authors (Pokrovsky ans Schott, 2000; Hänchen et al., 2006; Prigiobbe et al., 2009). Inside a same plot, we compared both the dissolution and serpentinization of olivine, from log

$V_{1/2}$ *vs* pH (Fig. 7). We observed that for the dissolution of olivine, the straights have negative slopes, while in olivine serpentinization the straights have positive slopes. These differences in the slopes of the straights suggest that as the pH increases the dissolution of olivine decreases, opposite effect observed in olivine serpentenization. Thus, the differences in the slope of these straights suggest that in the serpentinization of olivine the limiting step is not determined by the dissolution of olivine. We consider that the rate-controlling step is the precipitation of serpentine, mainly rich in aluminum as it is present (Andreani et al., 2013; Pens et al, 2016) as showed in the Fig. A1. Fig. 7, it is worth noting that the straights corresponding to olivine serpentinization are below the straight olivine dissolution at pH < 5. This observation suggests that olivine serpentinization is favored at pH > 5 while the dissolution of olivine is favored at pH < 5.

4.5 Effect of pH with aluminum

Amphoteric property of aluminum with dissolved silica from olivine dissolution allows the formation of different Al-Si types in acidic and basic conditions. Different Al-Si complexes may form in solution depending on pH (Salvi et al., 1998). The formations of these complexes provide insight about why at basic pH the reaction of serpentinization is faster than at acid pH.

- *Basic pH*

At basic pH, the minerals formed from the reaction of serpentinization are mainly the serpentine and the brucite, as it is well visible in both SEM images and Raman spectroscopy (Fig. 2) from the experiments run with Al only (P10 and P6) according to the reaction 4. In basic medium, OH^- ions react with Mg^{2+} from olivine dissolution and causes precipitation of brucite (reaction 5).

$$2Mg_2SiO_4 + 3\ H_2O \rightleftarrows Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + Mg(OH)_2 \quad (4)$$

Olivine — Serpentine — Brucite

$$Mg^{2+}_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftarrows Mg(OH)_2 \quad (5)$$

Olivine dissolution at basic pH could be favored mainly by the formation of $Al(OH)_3H_3SiO_4^-$ complex (Pens et al., 2016). This complex is formed from tetrahydroxoaluminate (III) complex [$Al(OH)_4^-$], predominant species of aluminum hydroxide [$Al(OH)_3$] (reaction 6) (Castet et al., 1993, Wesolowski and Palmer, 1994; Salvi et al., 1998) and silicate groups ($H_4SiO_4^0$) released in the interface simultaneously with Mg^{2+} in the olivine serpentinization (Pens et al, 2016) according the reaction 7.

$$Al(OH)_{3\ (s)} + OH^-_{(aq)} \rightleftarrows Al(OH)_4^-{}_{(aq)} \quad (6)$$

$$Al(OH)_4^-{}_{(aq)} + H_4SiO_4^0{}_{(aq)} \rightleftarrows Al(OH)_3H_3SiO_4^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \quad (7)$$

In the formation of $Al(OH)_3H_3SiO_4^-$ complex, 70% Al is dissolved to pH > 4 (Salvi et al., 1998). This quantity of Al released in solution could lead to the saturation of the fluid in shorer time, leading to the rapid precipitation of different mineral phases, mainly the serpentine precipitation rich in Al (Andreani et al., 2013; Pens et al, 2016), increasing the rate of olivine serpentinization.

- *Acid pH*

At acidic pH, the precipitation of serpentine is predominant according to reaction (8) as it was determined in the experiment run at pH 3 (P11).

$$2\ Mg_2SiO_4 + 2\ H_2O \rightleftarrows Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + MgO \quad (8)$$

Olivine — Serpentine — Magnesium oxide

In acidic conditions, the predominant species of $Al(OH)_3$ is the aluminum ion (Al^{3+}) (reaction 9) (Pokrovski et al., 1996; Zotov and Keppler, 1998), which, in presence of $H_4SiO_4^0$ leads to the formation of the species $AlH_3SiO_4^{2+}$ (reaction 10). This species is the most dominant at acid pH (e.g. Browne and Driscoll, 1992; Farmer and Lumsdon, 1994; Pokrovski et al., 1996).

$$Al(OH)_{3(s)} + 3\ H_3O^+_{(aq)} \rightleftarrows Al^{3+}_{(aq)} + 6\ H_2O_{(l)} \quad (9)$$

$$Al^{3+}_{(aq)} + H_4SiO_4{}^0_{(aq)} \rightleftarrows AlH_3SiO_4{}^{2+}_{(aq)} + H^+_{(aq)} \quad (10)$$

The stability of $AlH_3SiO_4^{2+}$ species increases with increasing temperature and its formation may affect the solubility of minerals (Pokrovski et al, 1996; Zotov and Keppler, 1998). Therefore, the formation of this species could decrease/delay the dissolution of olivine compared to these formed at basic pH decreasing the olivine serpentinization at acid pH.

4.6 Geological implications: Hydrothermal sites and Ophiolites

Reaction conditions used in this study allows to extrapolate or compare with different parameters/conditions in natural systems. For example, with hydrothermal sites as Black Smokers and Lost City type field characterized by high temperatures and acidic pH and low temperatures and basic pH, respectively. As well as the hydrothermal fluid vents in Ophiolites are characterized to have very similar conditions to hydrothermal type Lost City. In these hydrothermal sites, serpentinization occurs from olivine in presence of water, leading to the formation of different mineral phases, as well as H_2 (reaction 1). The formation of H_2 is mainly associated with the formation of magnetite and/or serpentine according a redox

reaction. We observed the formation of magnetite by SEM (Fig. 1 and Fig. 2) and XRD (Fig. 3 and Fig. 4) in all samples indicating the generation of H_2 indirectly. Although the data on iron redox is required to estimate the hydrogen production in these experiments, in the natural systems, the H_2 has been detected in hydrothermal fluid vents with a concentration between 14 – 20 mM (Charlou et al., 2002; Kelley et al., 2005; Andreani et al., 2013).

In natural systems, both temperature and pH have an important role on serpentinization reaction as it was determined in this study. This reaction could occur in cold hydrothermal fluid vents and basic pH (e.g. Lost City, Ophiolites) and hot and acidic pH (e.g. Black Smokers) suggesting that both offer a pH gradient that is similar to the Hadean Ocean. Those conditions suggests favorable abiotic conditions for synthesis and accumulation of reduced carbon compounds (Shock and Schulte, 1998). Hydrothermal conditions suggest the importance of the serpentinization reaction in the generation of hydrogen-rich fluids and methane, as well as in the biological communities that can survive in these environments (Früh-Green et al., 2003).

5. Conclusions

Eight experiments were carried *in situ* using olivine and an aqueous solution that contained Al and/or HCO_3^- to values of pH 9, 14 and 3. Five experiments were run at 340 °C and three experiments were run at 200 °C, all at 200 MPa with the objective of evaluating the kinetics and mechanism of serpentinization reaction. We determined:

- A high olivine conversion percentage into serpentine in almost all the experiments in less than one day. Kinetics of serpentinization reaction is faster in presence of Al and/or HCO_3^- than with pure/salt water. The increase of reaction rate is given by a dissolution-

complexation-precipitation mechanism on the olivine surface from of the formation of Al-Si complexes that accelerates the dissolution of olivine.

- Kinetics of serpentinzation reaction is favored when increases the pH, opposite effect to dissolution of olivine. It was determined that at pH > 5 the olivine serpentinization is favored and at pH < 5 the olivine dissolution is favored. The limiting step in the olivine serpentinization is the precipitation of serpentine and not the olivine dissolution.

- The formation of serpentine and magnetite was observed in all reactions indicating the oxidation of Fe (II) from olivine to Fe (III), suggesting the indirect formation of H_2. Magnetite is more abundant at 340 °C than at 200 °C, nevertheless serpentine can accommodate some Fe(III). The chrysotile is the predominant species of serpentine with HCO_3^- and with Al, only the lizardite is present. Although the serpentine remains always dominant, the magnesite was formed both at 200 and 340 °C with HCO_3^- only at pH 9, while the brucite prevails with Al only at pH 14 at both 200 and 340 °C.

- In the natural systems, kinetically, the presence of Al/HCO_3^- together with pH and temperature favors the serpentine formation and possibly H_2 production even with elevated HCO_3^- concentrations represent favorable conditions for carbon reduction.

Acknowledgements

Authors thank G. Montganac for helping with Raman Spectroscopy measurements at the Ecole Normale Superieur de Lyon, France, to B. Van de Moortèle for to take some SEM imaging supported by the CLYM (Lyon University, France) and to the European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France, for provision of beamtime at the ID27. MP is supported by Fundayacucho, Venezuela.

References

Agee, C.B., 1998. Phase transformations and seismic structure in the upper mantle and transition zone. Rev. Mineral. Geochem. 37, 165–203.

Andreani, M., Daniel, I., Pollet-Villard, M., 2013. Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. Am. Mineral. 98, 1738–1744.

Brantley, S.L., 2008. Kinetics of mineral dissolution, in: Kinetics of Water-Rock Interaction. Springer, pp. 151–210.

Burke, J., 1965. The kinetics of phase transformations in metals. 226.

Cann, J.R., Blackman, D.K., Smith, D.K., McAllister, E., Janssen, B., Mello, S., Avgerinos, E., Pascoe, A.R., Escartin, J., 1997. Corrugated slip surfaces formed at ridge-transform intersections on the Mid-Atlantic Ridge. Nature 4, 322–328.

Carmichael, D.M., 1969. On the mechanism of prograde metamorphic reactions in quartz-bearing pelitic rocks. Contrib. Mineral. Petrol. 20, 244–267.

Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Holm, N., 2002. Geochemistry of high H2 and CH4 vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36° 14′N, MAR). Chem. Geol. 191, 345–359.

Chervin, J.C., Canny, B., Besson, J.M., Pruzan, P., 1995. A diamond anvil cell for IR microspectroscopy. Rev. Sci. Instrum. 66, 2595–2598.

Christian, J.W., 1965. The Theory of Transformations in Metals and Alloys (Part I+ II). Pergamon Press.

Dilek, Y., Furnes, H., 2011. Ophiolite genesis and global tectonics: Geochemical and tectonic fingerprinting of ancient oceanic lithosphere. Geol. Soc. Am. Bull. 123, 387–411.

Giammar, D.E., Bruant, R.G., Peters, C.A., 2005. Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. Chem. Geol. 217, 257–276.

Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., 2013. Incipient hydration of mantle lithosphere at ridges: A reactive-percolation experiment. Earth Planet. Sci. Lett. 371, 92–102.

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. Eur. J. Mineral. 18, 319–329.

Guthrie, G.D., Carey, J.W., Bergfeld, D., Byler, D., Chipera, S., Ziock, H.-J., Lackner, K.S., 2001. Geochemical aspects of the carbonation of magnesium silicates in an aqueous medium, in: NETL Conference on Carbon Sequestration. pp. 1–14.

Hammersley, A.P., 1998. FIT2D V9. 129 Reference Manual V3. 1. Inter Rep ESRF98HA01 ESRF Grenoble.

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_2. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 4403–4416.

Hövelmann, J., Austrheim, H. akon, Beinlich, A., Anne Munz, I., 2011. Experimental study of the carbonation of partially serpentinized and weathered peridotites. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 6760–6779.

Kalinowski, B.E., Schweda, P., 1996. Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1–4, room temperature. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 367–385.

Karson, J.A., 1999. Geological investigation of a lineated massif at the Kane Transform Fault: Implications for oceanic core complexes. Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci. 357, 713–740.

Kaszuba, J., Yardley, B., Andreani, M., 2013. Experimental perspectives of mineral dissolution and precipitation due to carbon dioxide-water-rock interactions. Rev. Mineral. Geochem. 77, 153–188.

Kelley, D.S., Baross, J.A., Delaney, J.R., 2002. Volcanoes, fluids, and life at mid-ocean ridge spreading centers. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 30, 385–491.

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., 2005. A serpentinite-hosted ecosystem: the Lost City hydrothermal field. Science 307, 1428–1434.

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. Chem. Geol. 368, 63–75.

Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Janots, E., Chiriac, R., Findling, N., Toche, F., 2012. Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions. J. Cryst. Growth 347, 62–72.

Larson, A.C., Von Dreele, R.B., 1994. Gsas. Gen. Struct. Anal. Syst. LANSCE MS-H805 Los Alamos N. M.

Luce, R.W., Bartlett, R.W., Parks, G.A., 1972. Dissolution kinetics of magnesium silicates. Geochim. Cosmochim. Acta 36, 35–50.

Manning, C.E., 2007. Solubility of corundum+ kyanite in H2O at 700 °C and 10 kbar: evidence for Al-Si complexing at high pressure and temperature. Geofluids 7, 258–269.

Marcaillou, C., Munoz, M., Vidal, O., Parra, T., Harfouche, M., 2011. Mineralogical evidence for H2 degassing during serpentinization at 300° C/300bar. Earth Planet. Sci. Lett. 303, 281–290.

Martin, B., Fyfe, W.S., 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. Chem. Geol. 6, 185–202.

McCollom, T.M., Seewald, J.S., 2007. Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments. Chem. Rev. 107, 382–401.

Mellini, M., 1982. Niocalite revised: twinning and crystal structure. Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitteilungen 30, 249–266.

Mottl, M.J., Komor, S.C., Fryer, P., Moyer, C.L., 2003. Deep-slab fluids fuel extremophilic Archaea on a Mariana forearc serpentinite mud volcano: Ocean Drilling Program Leg 195. Geochem. Geophys. Geosystems 4.

Oger, P.M., Daniel, I., Picard, A., 2006. Development of a low-pressure diamond anvil cell and analytical tools to monitor microbial activities in situ under controlled P and T. Biochim. Biophys. Acta BBA-Proteins Proteomics 1764, 434–442.

Pokrovski, G.S., Schott, J., Harrichoury, J.-C., Sergeyev, A.S., 1996. The stability of aluminum silicate complexes in acidic solutions from 25 to 150 C. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 2495–2501.

Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2000. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25 °C and pH from 1 to 12. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 3313–3325.

Prigiobbe, V., Costa, G., Baciocchi, R., Hänchen, M., Mazzotti, M., 2009. The effect of CO_2 and salinity on olivine dissolution kinetics at. Chem. Eng. Sci. 64, 3510–3515.

Rinaudo, C., Gastaldi, D., Belluso, E., 2003. Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-Raman spectroscopy. Can. Mineral. 41, 883–890.

Schwartz, S., Guillot, S., Tricart, P., Bernet, M., Jourdan, S., Dumont, T., Montagnac, G., 2012. Source tracing of detrital serpentinite in the Oligocene molasse deposits from the western Alps (Barrême basin): implications for relief formation in the internal zone. Geol. Mag. 149, 841–856.
Tompkins, F.C., 1976. Decomposition reactions, in: Treatise on Solid State Chemistry. Springer, pp. 193–231.
Tropper, P., Manning, C.E., 2007. The solubility of corundum in H_2O at high pressure and temperature and its implications for Al mobility in the deep crust and upper mantle. Chem. Geol. 240, 54–60.
Velbel, M.A., 2009. Dissolution of olivine during natural weathering. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 6098–6113.
Vernon, R.H., 1979. Formation of late sillimanite by hydrogen metasomatism (base-leaching) in some high-grade gneisses. Lithos 12, 143–152.
Von Damm, K.L., 1995. Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids. Geophys. Monogr. Ser. 91, 222–247.
Wegner, W.W., Ernst, W.G., 1983. Experimentally determined hydration and dehydration reaction rates in the system $MgO–SiO_2–H_2O$. Am J Sci 283, 151–180.
Wogelius, R.A., Walther, J.V., 1991. Olivine dissolution at 25 °C: Effects of pH, CO_2, and organic acids. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 943–954.
Yardley, B.W., 1977. The nature and significance of the mechanism of sillimanite growth in the Connemara Schists, Ireland. Contrib. Mineral. Petrol. 65, 53–58.

Table captions

Table 1. Description and conditions of each experience.

Table 2. Olivine conversion percentage into serpentine and kinetics parameters of the reaction.

Figure captions

Fig.1: (a) SEM image shows olivine dissolution associated to etch pits in a preferential direction. Precipitated serpentine on the surface of olivine is observed. SEM images (b) and (c) show products obtained from olivine serpentinization with $Al+HCO_3^-$ and HCO_3^- only at pH 9 at 340°C. (b) SEM picture of the P3 experiment shows the formation of lizardite with a platy hexagonal morphology, magnesite in form of large rhombohedrons and magnetite octahedral crystals, (c) SEM picture of KIN9 experiment shows the chrysotile in form fibrous,

large rhombohedrons magnesite crystals and octahedral magnetite crystal, (d) Raman spectra of P3 and KIN9 experiments show in frequency very intense low region bands which correspond to serpentine and magnesite. Three intense bands correspond to serpentine and two bands to magnesite. In OH-stretching window the chrysotile presents an intense peak at 3699 cm^{-1} while lizardite shows a bimodal peak at 3702 cm^{-1} and 3687 cm^{-1}, corresponding to KIN 9 and P3, respectively.

(Ol : olivine, Lz : lizardite, Ctl: chrysotile, Srp: serpentine, Mgs: magnesite, Brc: brucite, Mag: magnetite).

Fig. 2: Experiments run with Al only at pH 14 (a) at 340 °C (P10) and (b) at 200 °C (P6). In both experiments, lizardite was formed. The lizardite is present in form of very thin sheets with a platy hexagonal morphology covering the entire surface of ruby and the surface of olivine grains. At 340 °C, the sheets are larger than these formed at 200 °C. Magnetite is present in octahedral crystals and brucite is observed in forms of larger and thicker crystals of ~ 5.7 µm of diameter and ~ 1.5 µm of width in the experiment run at 200 °C, while the brucite formed at 340 °C is smaller and seems to be in less proportion (c) Raman spectra of P10 and P6 experiments showed low frequency bands corresponding to the serpentine and brucite, and two bands well defined at 3685 cm^{-1} and 3703 cm^{-1} are observed in the OH-stretching window appropriate of bimodal spectra of lizardite.

Fig. 3: XRD patterns show the progress of serpentinization reaction overtime (scale time is not linear). XRD patterns show that the intensity of diffraction lines of serpentine are progressively increased while the diffraction lines of olivine decreases during the progress of the reaction. XRD patterns corresponding to (a) KIN 7, (b) P3 (c) KIN 9 and (d) P7 experiments with Al+HCO_3^- and HCO_3^- only at pH 9 show the different diffraction lines

corresponding to mineral phases formed, the serpentine, magnetite and magnesite. (e) Zoon of XRD patterns of KIN 9 experiment shows the (104) peak of magnesite.

Fig. 4: XRD patterns of experiments run with Al only at 340 and 200 °C at pH 14 (a) P10 runs and (c) P6 runs, respectively. XRD patterns (b) with Al+HCO_3^- at 200 °C at pH 14 (P8 runs) and (d) with Al only at 340 °C at pH 3 (P11 runs). XRD patterns show the increase of diffraction lines of lizardite and magnetite and the decrease of diffraction lines of olivine overtime. The diffraction lines of lizardite are thin in all experiment except for the P11 runs, the diffraction lines are thicker suggesting that the serpentine is not good crystallized.

Fig. 5: Conversion percentage of olivine into serpentine overtime is showed in the kinetic graphs of experiments run at 200 and 340 °C with an aqueous solution composed of Al and/or HCO_3^- to pH 9, 14 and 3. Kinetics curves (a) pH 9, (b) pH 14 and (b) pH 3 show a rapid increase from the beginning of the reaction mainly for experiments run at 340 °C, indicating a fast mineralogical transformation, after increases before decreasing as the reaction progresses, to finally reach equilibrium. Plot of –ln ln (1-y) vs ln (t) are showed for each pH values. The slope is equal to the constant n and the intercept on the y axis is value of the rate constant k (at ln (t) =0). Experiments run to pH 9 (d) show straight lines parallels to those of the experiments run at 340 °C suggesting the same reaction mechanism, while the straight line obtained in the experiment runs at 200 °C showing a slight difference with these obtained at 340 °C. Experiments run at pH 14 (e) and pH 3 (f) straight lines are parallels for all the experiments suggesting the same reaction mechanism.
(Graphics of the P4 experiment were plotted from data Pens et al., 2016).

Fig. 6: Data collection of serpentine percentage from experimental studies was performed from serpentinization olivine to similar condition of *P-T* used in this study with pure/salt water and Al only. The results obtained in this study with Al and/or HCO_3^- show a high percentage of olivine conversion into serpentine in less time compared with these performed with pure/salt water.

Fig. 7: Plot of log $V_{1/2}$ *vs* pH show straights with negative slopes corresponding to the data of the olivine dissolution. The straights with positive slopes correspond to serpentinization of olivine. It shows that as the pH increases the dissolution rate of olivine decreases, opposite effect in olivine serpentinization.

Fig. 1 Supplmentary: EDX-SEM chemical analysis of KIN 7 experiment shows that the serpentine formed near Al_2O_3 microspheres is rich in aluminum (a) while the serpentine formed far of Al_2O_3 microspheres is rich in magnesium (c). (b) SEM picture of KIN 7 experiment shows an Al_2O_3 microsphere covered with lizardite and a layer compacted of magnesite and magnetite formed during olivine serpentinization.

Table 1

Run #	P (MPa)	T (°C)	Duration (hrs)	Starting minerals	Fluid composition (mol.kg-1)	pH	Reaction products*
Kin7	200	340	18	Ol, Crn	NaCl 0.55*m*, $NaHCO_3$ 0.4*m*	9	Lz, Mag, Mgs
P3	200	340	18	Ol, Crn	NaCl 0.55*m*, $NaHCO_3$ 0.4*m*	9	Lz, Mag, Mgs
Kin9	200	340	7	Ol	NaCl 0.55*m*, $NaHCO_3$ 0.4*m*	9	Ctl, Mag, Mgs
P7	200	200	20	Ol	NaCl 0.55*m*, $NaHCO_3$ 0.4*m*	9	Srp, Mag, Mgs
P10	200	340	4	Ol, Crn	NaCl 0.55*m*, $AlCl_3$ 0.32*m*	14	Lz, Mag, Brc
P8	200	200	17	Ol, Crn	NaCl 0.55*m*, $AlCl_3$ 0.2*m*, $NaHCO_3$ 0.2*m*	14	Lz, Mag, Brc
P6	200	200	19	Ol, Crn	NaCl 0.55*m* $AlCl_3$ 0.32*m*	14	Lz, Mag, Brc
P11	200	340	6	Ol, Crn	NaCl 0.55*m* $AlCl_3$ 0.4*m*	3	Lz, Mag
P4**	200	200	26	Ol	NaCl 0.55*m* $AlCl_3$ 0.4*m*	4	Lz, Mag

* Ol, olivine ; Crn, corundum ; Lz, lizardite ; Ctl, chrysotile ; Mag, magnetite ; Mgs, magnesite, Brc, brucite

** Pens et al., (2016).

Table 2

Run #; mineral		k (s^{-n})	n	% serpentinization after 6 days	Time for half-conversion
Kin7	Ol	1.9(2) 10^{-2}	0.39(1)		
	Lz	1.9(2) 10^{-2}	0.39(1)	97 %	2.2 hrs
P3	Ol	1.9(1) 10^{-2}	0.39(7)		
	Lz	1.9(1) 10^{-2}	0.39(7)	97 %	2.4 hrs
Kin9	Ol	1.5(2) 10^{-2}	0.33(2)		
	Ctl	9.8(1) 10^{-3}	0.38(1)	78 %	18 hrs
P7	Ol	3.4(1) 10^{-4}	0.51(2)		
	Srp	3.4(1) 10^{-4}	0.51(2)	26 %	2.6 months
P10	Ol	7.2(3) 10^{-2}	0.26(5)		
	Lz	7.2(3) 10^{-2}	0.26(5)	89 %	1.6 hrs
P8	Ol	3.0(6) 10^{-4}	0.60(2)		
	Lz	5.6(7) 10^{-4}	0.54(1)	52 %	5 days
P6	Ol	6.7(2) 10^{-3}	0.32(2)		
	Lz	6.7(2) 10^{-3}	0.32(2)	40 %	15 days
P11	Ol	3.3(1) 10^{-3}	0.43(3)		
	Lz	3.3(1) 10^{-3}	0.43(3)	63 %	64 hrs
P4*	Ol	2.2(3) 10^{-4}	0.53(1)		
	Lz	2.2(3) 10^{-4}	0.53(1)	23 %	38 days

* Pens et al., (2016).

Figure 1

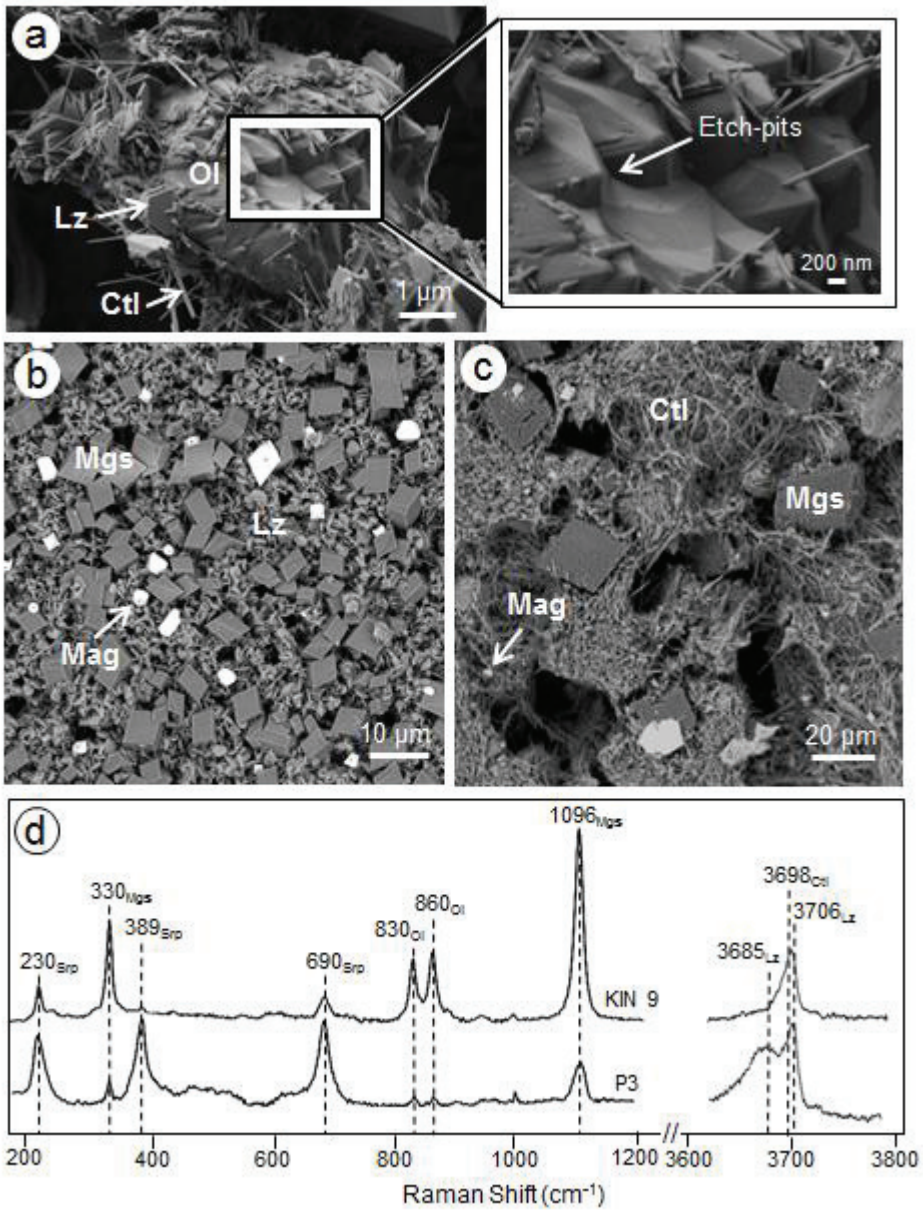

a
Ol
Lz
Ctl
1 µm
Etch-pits
200 nm
b
Mgs
Lz
Mag
10 µm
c
Ctl
Mgs
Mag
20 µm
d
1096Mgs
330Mgs
389Srp
860Ol
830Ol
230Srp
690Srp
3698Ctl
3706Lz
3685Lz
KIN 9
P3
200
400
600
800
1000
1200
3600
3700
3800
Raman Shift (cm-1)

Figure 2

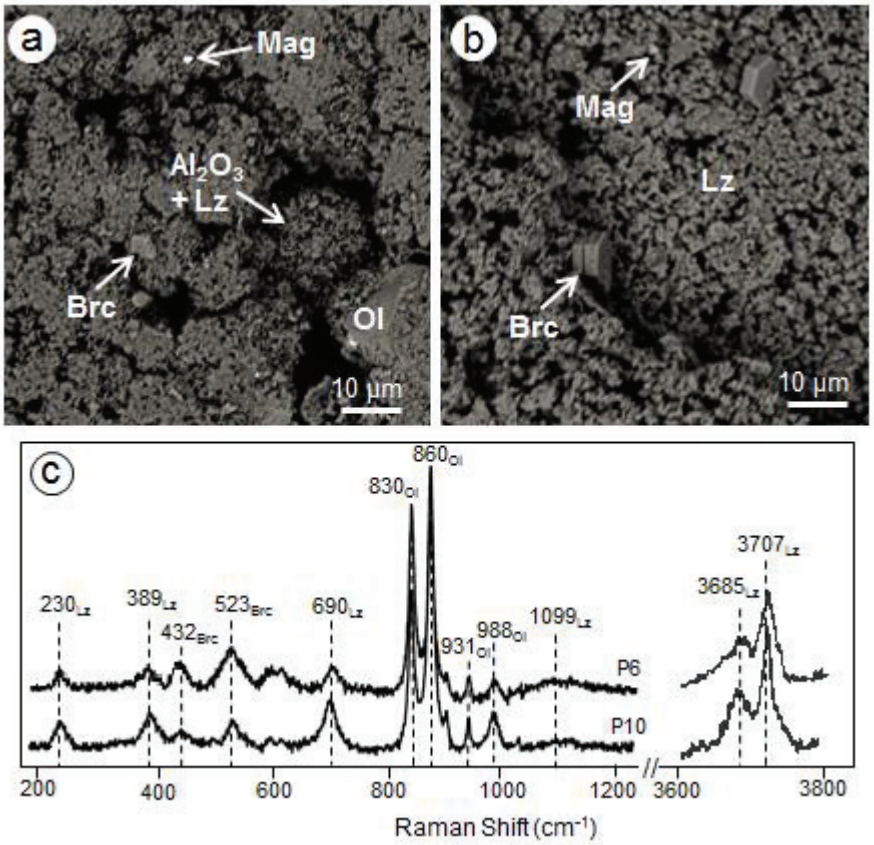

a
Mag
Al_2O_3 + Lz
Brc
Ol
10 µm
b
Mag
Lz
Brc
10 µm
c
860_{Ol}
830_{Ol}
3707_{Lz}
3685_{Lz}
230_{Lz}
389_{Lz}
523_{Brc}
690_{Lz}
432_{Brc}
931_{Ol}
988_{Ol}
1099_{Lz}
P6
P10
200
400
600
800
1000
1200
3600
3800
Raman Shift (cm^{-1})

Figure 3

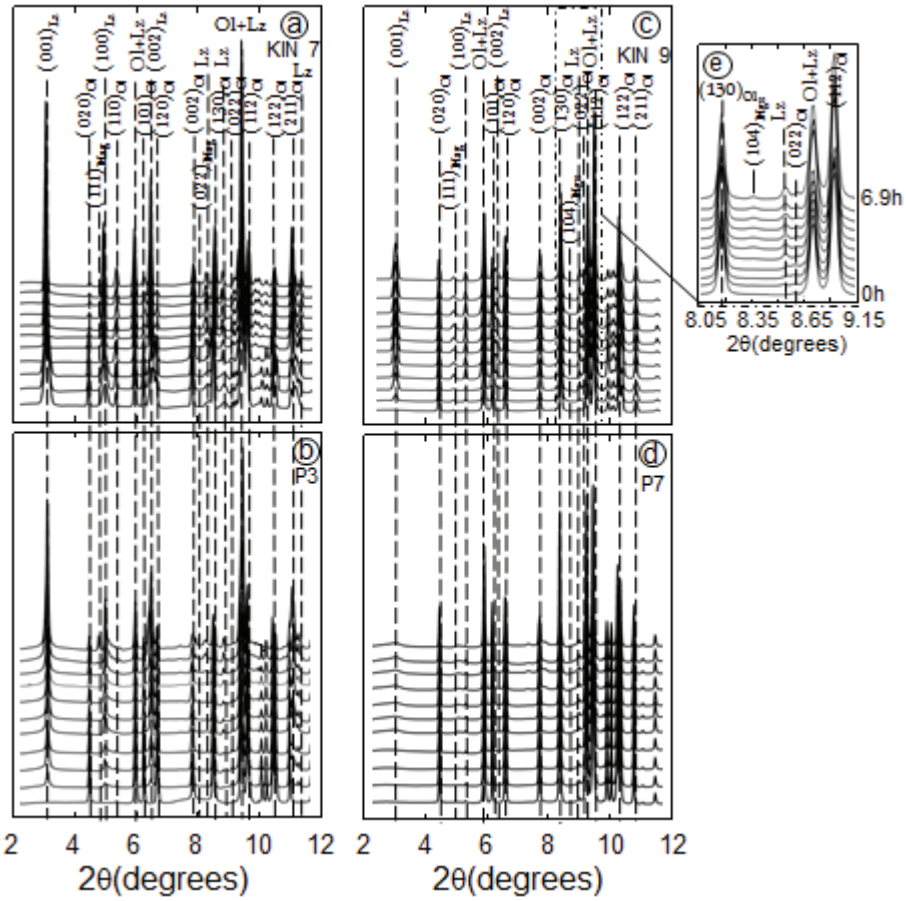

a
KIN 7
Ol+Lz
b
P3
c
KIN 9
d
P7
e
6.9h
0h
8.05 8.35 8.65 9.15
2θ(degrees)
2 4 6 8 10 12
2θ(degrees)
2 4 6 8 10 12
2θ(degrees)

Figure 4

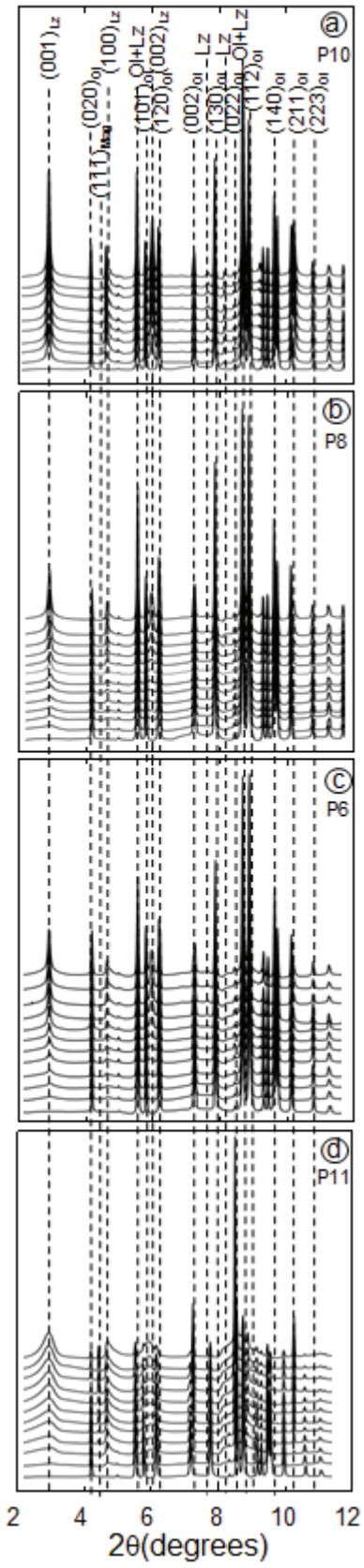

(001)Lz
(020)OI
(100)Lz
(111)Mag
(101)OI+Lz
(120)OI
(002)Lz
(002)OI - Lz
(130)OI - Lz
(022)OI - OI+Lz
(112)OI
(140)OI
(211)OI
(223)OI
a
P10
b
P8
c
P6
d
P11
2
4
6
8
10
12
2θ(degrees)

Figure 5

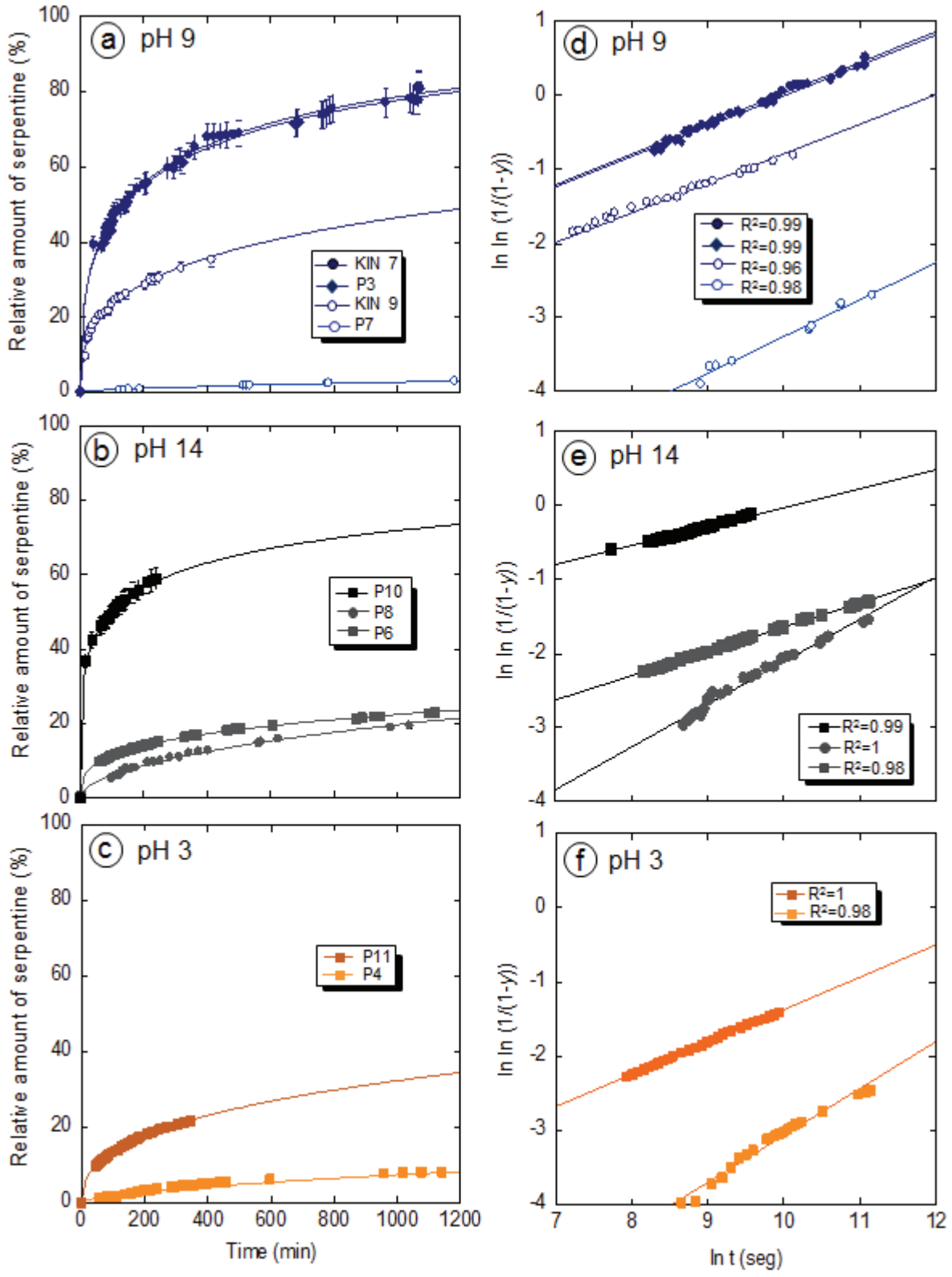

a pH 9
Relative amount of serpentine (%)
KIN 7
P3
KIN 9
P7
b pH 14
P10
P8
P6
c pH 3
P11
P4
Time (min)
d pH 9
ln ln (1/(1-y))
R²=0.99
R²=0.99
R²=0.96
R²=0.98
e pH 14
R²=0.99
R²=1
R²=0.98
f pH 3
R²=1
R²=0.98
ln t (seg)

Figure 6

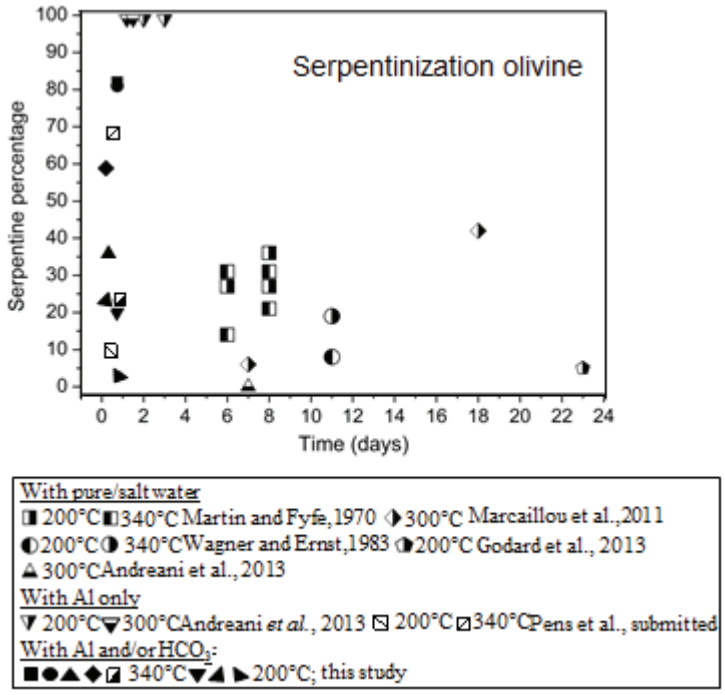

Serpentinization olivine
Serpentine percentage
Time (days)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
With pure/salt water
200°C 340°C Martin and Fyfe, 1970 300°C Marcaillou et al., 2011
200°C 340°C Wagner and Ernst, 1983 200°C Godard et al., 2013
300°C Andreani et al., 2013
With Al only
200°C 300°C Andreani et al., 2013 200°C 340°C Pens et al., submitted
With Al and/or HCO3:
340°C 200°C; this study

Figure 7

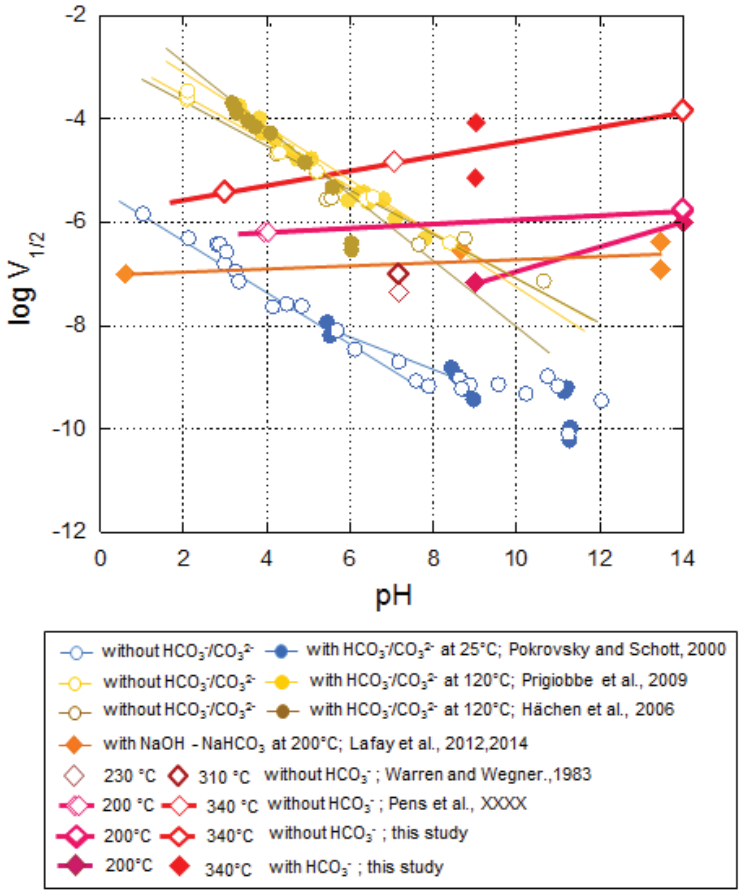
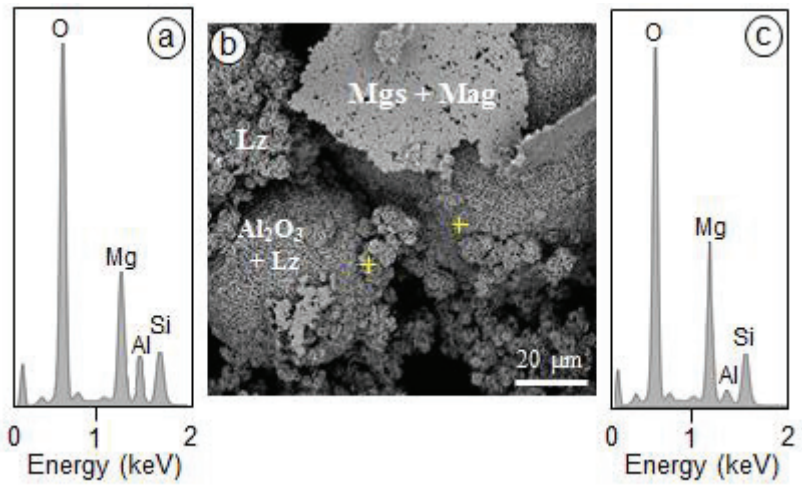

log V1/2
pH
-2
-4
-6
-8
-10
-12
0
2
4
6
8
10
12
14
without HCO3-/CO32-
with HCO3-/CO32- at 25°C; Pokrovsky and Schott, 2000
without HCO3-/CO32-
with HCO3-/CO32- at 120°C; Prigiobbe et al., 2009
without HCO3-/CO32-
with HCO3-/CO32- at 120°C; Hächen et al., 2006
with NaOH - NaHCO3 at 200°C; Lafay et al., 2012,2014
230 °C
310 °C
without HCO3- ; Warren and Wegner.,1983
200 °C
340 °C
without HCO3- ; Pens et al., XXXX
200°C
340°C
without HCO3- ; this study
200°C
340°C
with HCO3- ; this study

Figure 1 - Supplementary material



Chapitre 5

Formation d'H_2 et de CH_4 au cours de la réaction de serpentinisation à 80 °C et pression ambiante

Introduction

La réaction de serpentinisation peut avoir lieu dans les systèmes hydrothermaux médio-océaniques comme les fumeurs noirs (Charlou et al., 2002; Flores et al., 2011) caractérisés par des températures élevées > 350 °C et un pH acide (2 – 3), et des dépôts de sulfures, ou bien dans le type « Lost City », formés de cheminées de carbonates, et caractérises par des températures comprises entre 40 – 91 °C et un pH basique (9 – 11) (Kelley et al., 2001, 2005). Cette réaction est également décrite en milieu continental dans des systèmes hydrothermaux de basse température (40 – 90 °C) et pH basique (9 – 11) tels que l'Ophiolite Semail en Oman (Barnes and O'Neil, 1969 ; Barnes et al., 1978 ; Neal and Stanger, 1984b ; Stanger, 1985), celle de Bosnie (Barnes et al., 1978), de Nouvelle Calédonie (Launay and Fontes, 1985), de Ligurie dans les Alpes Italiennes (Cipolli et al., 2004 ; Chavagnac et al., 2013), d'Ontario (Sader et al., 2007), à Terre-Neuve (Szponar et al., 2012) et en Californie (Barnes & O'Neil, 1969 ; Morrill et al., 2013). La serpentinisation a également été observée dans les volcans de boue sous-marins comme dans la fosse des Mariannes (Fryer, 1992; Fryer et al., 1995; Fryer, 1996 ; Mottl et al., 2004 ; Mottl, 2009) où la composition du fluide est fortement alcaline avec un pH égal à 12,6.

Comme il a été présenté dans le Chapitre 1 (§ 3.1) de nombreuses études expérimentales ont été consacrées à l'étude de la réaction de serpentinisation dans des conditions de pressions et températures élevées afin de comprendre les mécanismes de formation d'H_2 et de CH_4 ainsi que la cinétique et les rendements de la réaction (Frost, 1985; Berndt et al., 1996; Horita and Berndt, 1999; Foustoukos and Seyfried, 2004; Klein et al., 2009 ; Marcaillou et al., 2011). Cependant, des études récentes ont montré que la serpentinisation peut aussi produire de l'H_2

et le CH_4 à basse pression et basse température entre $25 \leq T \leq 100$ °C et 0,1 MPa (Stevens and McKinley, 2000; Neubeck et al., 2011, 2014 ; Mayhew et al., 2013 ; Okland et al., 2014).

Dans ce chapitre sont présentés les résultats obtenus concernant à la formation d'H_2 et de CH_4 à basse température (80 °C) et pression ambiante ainsi que les différentes phases solides formées à partir de la réaction de serpentinisation de l'olivine. Dans ce travail de thèse, nous avons précédemment déterminé qu'en conditions de haute pression et haute température, l'aluminium et les ions bicarbonate liés à l'augmentation du pH accélérant la vitesse de la réaction de serpentinisation (Chapitres 3 et 4). L'originalité de ce travail expérimental et analytique concerne le rôle de l'aluminium et des ions bicarbonates dans cette réaction à 80 °C et pression ambiante, typique des systèmes continentaux. Les logiciels PHREEQC version 3-a et EQ3/6 version 8.0a ont été utilisés pour simuler les conditions thermodynamiques employées dans cette étude et comparer les résultats expérimentaux avec les modèles.

Résultats et discussions

L'hydratation de l'olivine a été évaluée pour 27 échantillons qui ont réagi avec une solution aqueuse contenant de l'aluminium et/ou de l'ion bicarbonate pendant une durée de 1 à 24 mois à 80 °C et pression ambiante. Le tableau 5.1 résume les conditions des expériences qui ont été réalisées au cours de ce travail de thèse. La méthodologie est expliquée en détail dans le Chapitre 2 de ce travail (Chapitre 2, § 2.2.2). Les expériences ont été effectuées dans des flacons de verre avec un rapport massique eau/roche égal à 2 (10 g de solution aqueuse/5g d'olivine) et placés dans une étuve à 80 °C et pression ambiante entre 1 et 24 mois. A la fin des expériences, la phase gazeuse a été prélevée en perçant le bouchon avec une aiguille directement connectée par un tube capillaire au micro-CG. La mesure a été réalisée par chromatographie de gaz, puis les flacons ont été ouverts. Le pH alors a été immédiatement mesuré afin de limiter l'influence de la dissolution du CO_2 atmosphérique sur la valeur du pH. Les valeurs de pH mesurés au début et à la fin des réactions sont données dans le tableau 5.1. Les fractions solides et liquides ont ensuite été séparées et analysées pour chaque flacon. Les fractions solides ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie Raman. Les fractions liquides ont été analysées par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) et spectroscopie Raman après l'ouverture des flacons. Afin de comparer les résultats obtenus expérimentalement, nous avons réalisé la modélisation de la réaction de serpentinisation avec les logiciels PHREEQC version 3-a et EQ3/6 version 8.0a en utilisant les mêmes conditions expérimentales que celles de cette étude, l'ensemble des calculs ont été réalisés à 80 °C et pression ambiante. Pour la modélisation, a été considéré deux solutions aqueuses : une en présence d'aluminium et une autre en l'absence d'aluminium avec le but de comprendre l'effet de cet élément dans la réaction à deux valeurs de pH différents. Quelques paramètres thermodynamiques ont également été déterminés lors de la réaction de serpentinisation dans ces conditions de réaction.

Tableau 5.1 : Composition des solutions aqueuses, pH initial et final des solutions, durée et pourcentage de conversion en serpentine.

# Flacon	Composition du fluide	pH_i	pH_f	Durée de la réaction (mois)	% conversion en serpentine	Produits de réactions solides
2	0,55m NaCl	7	7	24	0,6	Lz
4	0,55 m NaCl + 0,4 m $NaHCO_3$	9	10	1	0,8	Lz
21				1	0,9	Lz
22				3	1,0	Lz
16				14	3,8	Lz, Mag
15				15	3,9	Lz, Mgs, Mag
5				23	4,7	Lz, Mgs, Mag
6				24	4,9	Lz, Mgs, Mag
30		11	12	1	1,2	Lz
31				3	1,6	Lz
8	0,55 m NaCl + 0,1 m $AlCl_3$	4	8	1	0,8	Lz, Brc
24				1	0,8	Lz, Brc
23				3	1,0	Lz, Brc
18				14	3,6	Lz, Brc, Mag
17				15	3,8	Lz, Brc, Mag
9				23	4,5	Lz, Ams, Brc, Mag
10				24	4,6	Lz, Ams, Brc, Mag
32		11	12	1	1,1	Lz
33				3	1,4	Lz
12	0,55m NaCl + 0,1m $NaHCO_3$ +	4	7	1	0,8	Lz
25				1	0,9	Lz
26				3	1,1	Lz
20				14	3,5	Lz, Tlc, Mag
19				15	3,7	Lz, Tlc, Mag

13	0,1m $AlCl_3$			23	4,4	Lz, Tlc, Mag
14				24	4,5	Lz, Tlc, Mag
34		11	12	1	1,1	Lz
35				3	1,3	Lz

Lz: lizardite, Mag: magnétite, Mgs: magnésite, Brc : brucite, Tlc : talc, Ams : amésite.

pH_i : pH initial, pH_f : pH final.

5.1. Phase solide

- Effet de l'aluminium

Les expériences d'hydratation de l'olivine réalisées avec une composition du fluide enrichie en Al ($NaCl+AlCl_3$) à pH_i 4, ont conduit à la formation des différents phases solides qui ont été identifiées grâce à leur morphologie par MEB, leur structure au Raman ou à la DRX, ou encore par leur composition chimique analysée par EDX-SEM (Annexe B1).

La lizardite a été observée et identifiée dans tous les échantillons pendant la durée des expériences, et ce dès le premier mois de réaction (Fig. 5.1a). La lizardite se reconnaît grâce à ses feuillets très fins et sa morphologie hexagonale sur la surface des grains d'olivine ; elle atteint ~ 0,2 – 0,4 μm de diamètre. Cette lizardite est enrichie en Al par rapport à sa formule théorique magnésienne [$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$] (Tableau 5.2).

Après 23 et 24 mois (Tableau 5.1) on observe aussi la formation de l'amésite (Ams) (Fig. 5.1b). L'amésite de formule théorique [$Mg_2Al(AlSiO_5)(OH)_4$], est considérée comme l'homologue alumineux de la lizardite. Elle présente une morphologie similaire à celle de la lizardite mais les grains sont plus petits ici et bien plus riches en Al (Tableau 5.2). En effet, les analyses EDX-SEM montrent que dans l'amésite, la proportion de magnésium et d'aluminium est beaucoup plus élevée que celle du silicium, tandis que la proportion de magnésium et silicium est plus élevée dans la lizardite. La coexistence de ces deux minéraux riches en Al (lizardite et amésite) à la fin des expériences suggère que de plus en plus l'aluminium est incorporé dans la structure de la lizardite pour devenir à l'amésite.

La brucite a été identifiée dès un mois de réaction par spectroscopie Raman. La précipitation de la lizardite, de la brucite et de l'amésite est cohérente avec la présence d'aluminium dans le fluide ainsi qu'avec l'enrichissement du fluide en magnésium et silicium par dissolution de l'olivine. De la magnétite est observée en petits cristaux octaédriques après 23 et 24 mois de réaction (Fig. 5.1b), ce qui témoigne d'une oxydation du fer de l'olivine pendant la réaction de serpentinisation, et donc de la possible formation d'H_2 par réduction de l'eau.

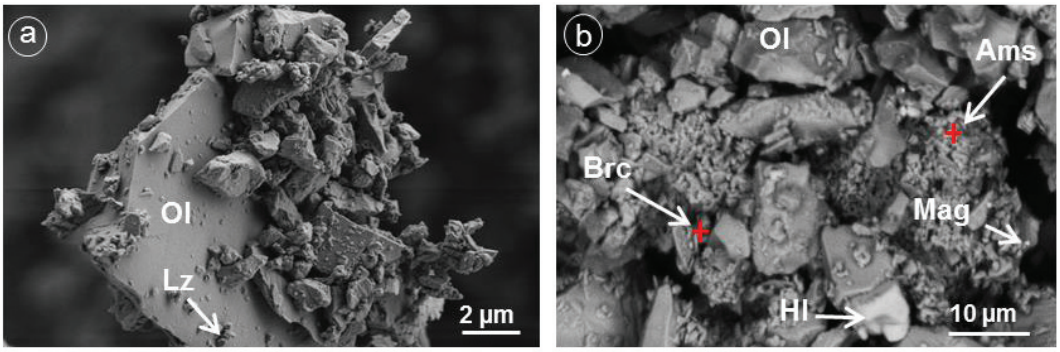


Figure 5.1: *Images de MEB des produits de la réaction de l'olivine avec un fluide en présence d'Al d'après (a) 1 mois (flacon 24) et (b) 24 mois (flacon 10) de réaction à pH_i 4. La serpentine, riche en aluminium, a été déterminée par EDX-SEM. La précipitation de l'amésite et de la brucite d'après 24 mois de réaction ont été aussi identifiées par l'analyse chimique EDX-SEM.*

Tableau 5.2: Compositions chimiques de la lizardite riche en Al et de l'amésite.

Elément	**Pourcentages atomiques (%)**	
	Lizardite riche en Al	Amésite
Mg	29,55	24,69
Al	4,55	12,35
Si	20,45	3,70
O	45,45	59,26
Total	100,00	100,00

Les spectres Raman des phases solides de chaque échantillon analysé en présence d'Al montrent trois bandes à 216, 363 et 681 cm^{-1} correspondant à la lizardite dans la région de basse fréquence, et trois bandes correspondant à la brucite à 293, 427 et 534 cm^{-1} dans la même région spectrale (Fig. 5.2).

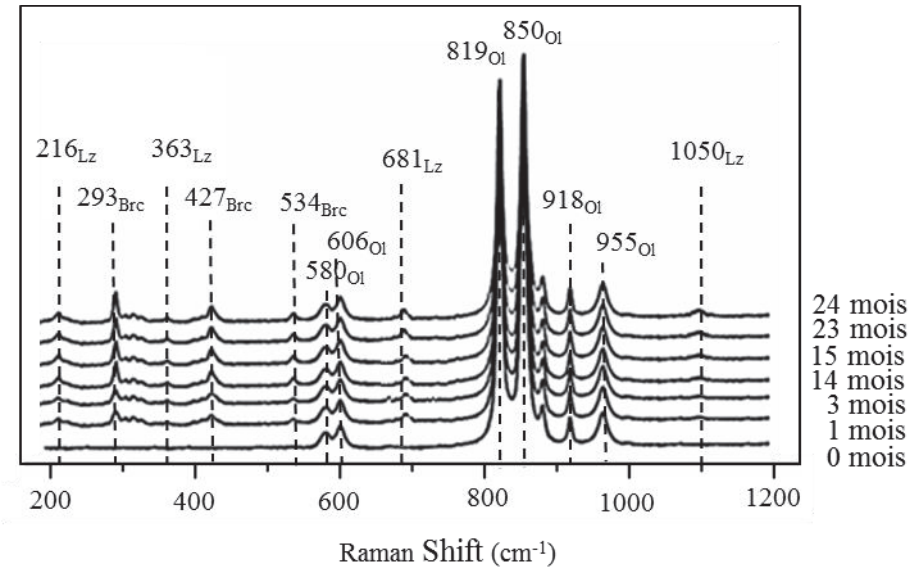


Figure 5.2: *Spectres Raman obtenus pour chaque temps de réaction avec un fluide composé de NaCl+$AlCl_3$ à pH_i 4. Ils mettent en évidence la transformation partielle de l'olivine en lizardite et brucite au cours du temps.*

En présence d'Al à pH_i 4, les diffractogrammes de rayons X montrent également la transformation progressive de l'olivine en lizardite et magnétite (Fig. 5.3) dont les raies caractéristiques augmentent progressivement au cours du temps. Les raies très fines suggèrent la cristallisation ordonnée de toutes les phases minérales, ce qui est compatible avec les images obtenues par MEB et spectroscopie Raman. La raie de la magnétite a été identifié à $2\theta = 31{,}19°$ ($d_{220} = 2{,}78$ Å). Il est intéressant de noter que le pic principal de la lizardite ici est à $2\theta = 19{,}25°$, ce qui correspond au plan (100) ($d_{100} = 4{,}68$ Å) et non pas au plan d'empilement (001), généralement très caractéristique du minéral. Cela avait déjà été observé dans une expérience de HP-HT en cellule à enclume de diamant (Chapitre 3), dans laquelle le pic principal correspondait au plan latéral (010). Cela suggère une croissance principalement latérale des feuillets, peut-être caractéristique de stades initiaux de croissance, pendant

lesquels l'empilement périodique des feuillets n'est peut-être pas encore bien ordonné. En effet, dans les deux cas précédents, la faible intensité relative des raies de diffraction des produits indiquent un très faible taux de transformation (quelques %). Dans ces expériences, la conversion de l'olivine en serpentine a été très faible, seulement 4,6 ± 1 % d'après 24 mois en présence d'Al dans la solution a été transformé.

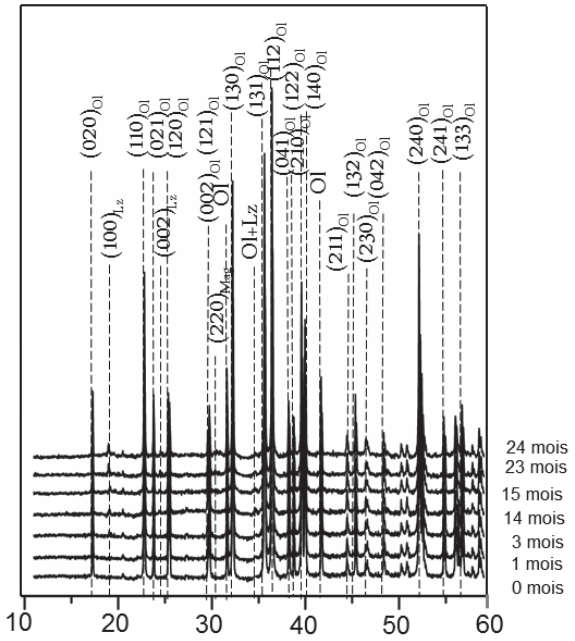


Figure 5.3: *Diffractogrammes des produits solides de réaction de l'olivine avec une solution aqueuse en présence d'Al à pHi 4.*

- Effet des ions bicarbonates

Les expériences d'hydratation de l'olivine en présence des ions bicarbonates ont été réalisées d'une part avec un fluide dépourvu d'Al mais enrichi en ions bicarbonates ($NaCl+NaHCO_3$) à pH_i 9, et d'autre part avec un fluide enrichi en Al et en ions bicarbonates ($NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$) à pH_i 4.

Ces expériences ont toutes conduit à la formation de la serpentine dès le premier mois de réaction (Fig. 5.4). Dans l'image de MEB s'observe une précipitation naissance de petits grains de serpentine sur les grains d'olivine (Fig. 5.4a) et des petits fissures de dissolution sur la surface des grains de l'olivine suivant une direction préférentielle (Fig. 5.4b). Le type de serpentine formée avec les deux compositions du fluide est la lizardite. Dans les expériences décrites ci-dessus en présence d'Al seul, la serpentine formée présente la même morphologie que celle qui a été décrite précédemment avec petites feuilles très minces et la même taille de

grain. Pour la réaction de l'olivine avec une composition du fluide en l'absence d'Al, la magnésite a également été observée en petits cristaux rhomboédriques (Fig. 5.5a) et confirmée par l'analyse chimique EDX-SEM. Dans cette expérience, une zone riche en carbone a été observée par MEB (Fig. 5.5a, lignes pointillées en rouge) et analysée par EDX-SEM. La présence de carbone laisse à penser qu'il avait des conditions fortement réductrices dans ces expériences, et/ou une source de pollution externe. La formation de magnétite pendant la réaction de serpentinisation témoigne en tout cas de l'oxydation du fer de l'olivine qui peut s'accompagner de formation d'H_2 par réduction de l'eau. L'H_2 aurait pu réduire le CO_2 dissous dans l'eau.

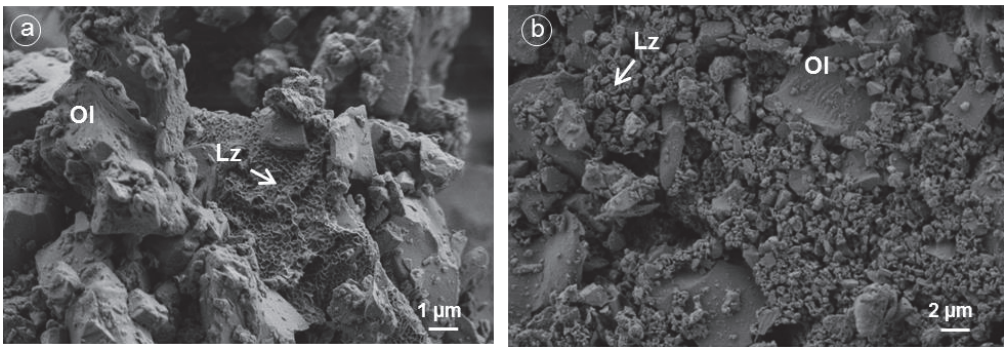


Figure 5.4: *Images de MEB obtenues après un mois de réaction avec un fluide composé de (a) sans Al (flacon 4) et (b) avec Al (flacon 12).*

Après 24 mois de réaction, à partir de l'hydratation de l'olivine avec une solution aqueuse en présence d'Al (Fig. 5.5b), les analyses chimiques par EDX-SEM des produits ont montré la formation de deux phyllosilicates, la lizardite et le talc de formule théorique [$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$] et dont les compositions chimiques se trouvent dans le Tableau 5.3. Le talc a été identifié dans une zone de l'échantillon et non distribué dans tout l'échantillon, contrairement à la lizardite.

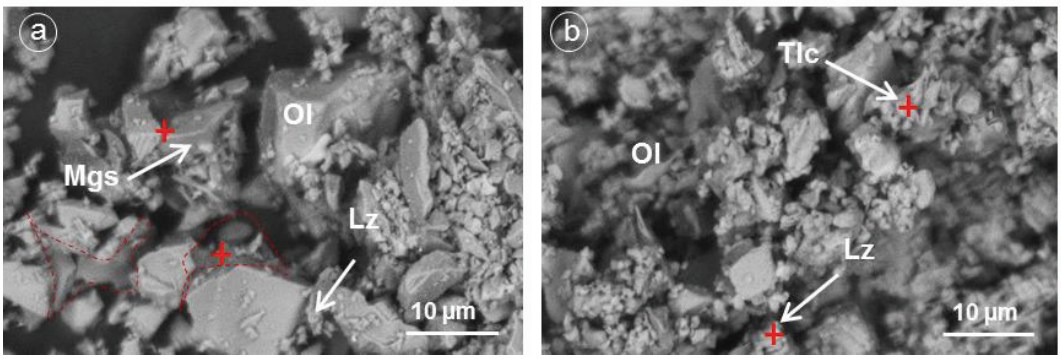


Figure 5.5: *Images de MEB obtenues de la réaction de l'olivine avec un fluide composé de (a) sans Al, mais avec $NaHCO_3$ (flacon 6) et (b) avec Al (flacon 14) après 24 mois. Sans Al, la formation de la magnésite et d'une zone riche en carbone sont observées et confirmées par les analyses chimiques EDX-SEM. Avec Al, la lizardite et le talc ont été identifiées par les analyses chimiques EDX-SEM.*

La formation de ces deux phyllosilicates dans ces expériences laisse à penser que les concentrations relatives de magnésium et de silicium fluctuent au sein de l'échantillon. La proximité avec une olivine en cours de dissolution pourrait favoriser une concentration en magnésium plus élevée localement résultant en la précipitation de la lizardite. Dans des zones plus éloignées des fronts de dissolution, la concentration de silicium favoriserait la précipitation du talc. Il est intéressant de noter l'absence de magnésite dans ces expériences, qui aurait pu expliquer la localisation de zones appauvries en magnésium et enrichies en silicium. Cependant, l'analyse des solutions (section 5.2, ci-dessous) va apporter une autre possibilité. En effet, la comparaison entre l'analyse des blancs et des flacons réactifs va montrer qu'une partie de la Si dissoute du verre du flacon est incorporée dans les produits de réaction, ce qui est compatible avec la précipitation de talc.

Tableau 5.3: Compositions chimiques de la lizardite et du talc.

Elément	Pourcentages atomiques (%)	
	Lizardite	Talc
Mg	25,29	23,08
Si	28,74	32,05
O	45,98	44,87
Total	100,00	100,00

La spectroscopie Raman a permis d'identifier la lizardite, caractérisée par trois bandes de faible intensité à 228, 390 et 690 cm^{-1} à basse fréquence et par un spectre bimodal avec deux bandes à 3696 et 3706 cm^{-1} dans la région des vibrations d'étirement symétrique des groupements hydroxyles (Fig. 5.6). L'empilement périodique de feuillets des couches tétraédriques-octaédriques de la serpentine pas bien ordonné pourrait conduire à une mauvaise définition du spectre bimodal.

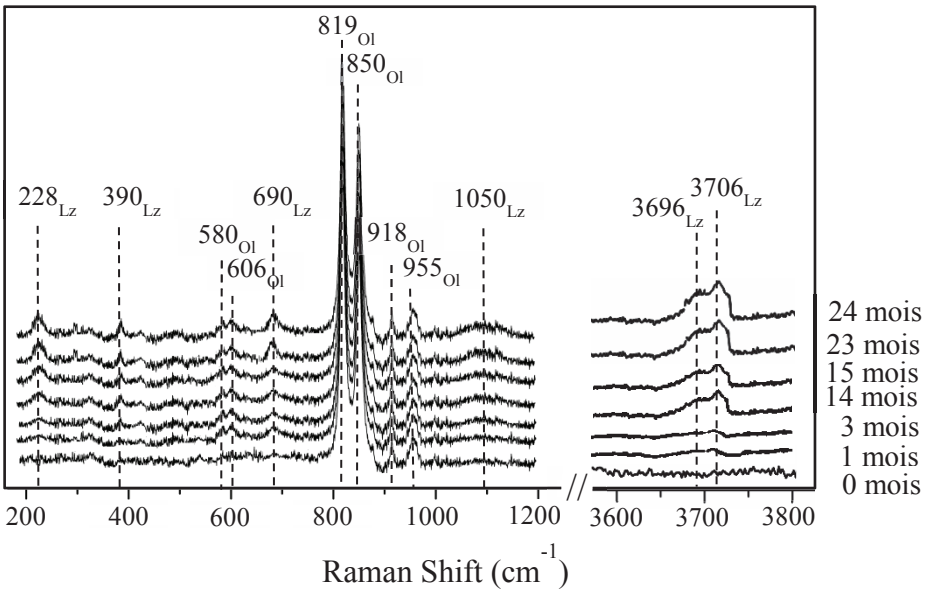


Figure 5.6: *Spectres Raman qui mettent en évidence la transformation partielle de l'olivine en lizardite pour l'exemple de la réaction contenant de l'Al en solution à pH 4.*

Les diffractogrammes représentatifs des produits solides de réaction sont présentés dans la Figure 5.7. Dans la solution aqueuse en l'absence d'Al ($NaCl+NaHCO_3$), la raie de la magnétite à 2θ = 31,19° a été identifiée (d_{220} = 2,78 Å) et aussi une raie à 2θ = 33,22° (d_{311} = 2,62 Å) (Fig. 5.7a). Les diffractogrammes montrent également l'augmentation de l'intensité du pic principal de la lizardite (100) au cours du temps. Cependant le pourcentage de conversion de l'olivine en serpentine reste très modeste et ne dépasse pas 4,9 ± 1 % d'après 24 mois en l'absence d'Al dans la solution, et 4,5 ± 1 % en présence d'Al dans la solution. Donc, la serpentinisation de l'olivine est très lente dans ces conditions de réaction.

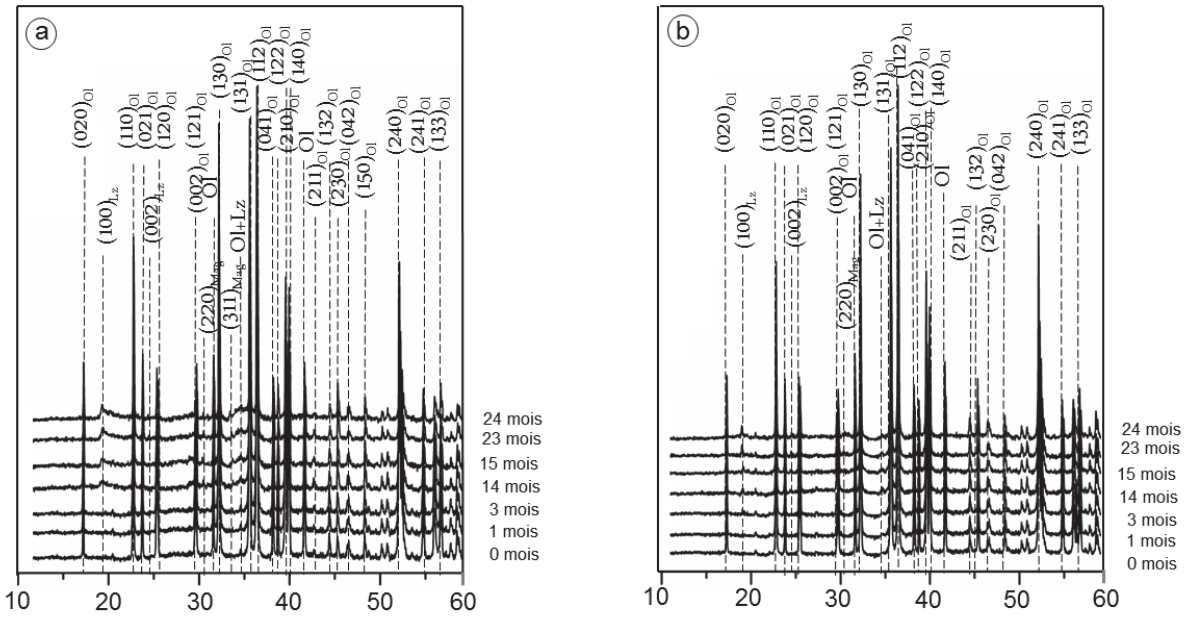


Figure 5.7: *Diffractogrammes des produits solides de réaction de l'olivine avec une solution aqueuse (a) sans Al à pH_i 9 et (b) avec Al à pH_i 4.*

Du fait de la faible quantité de conversion d'olivine en serpentine, il n'a été possible de déterminer ni la cinétique ni le mécanisme de réaction dans les conditions employées dans cette étude.

D'autre part, en comparant les pourcentages de conversion de l'olivine en serpentine obtenus dans cette étude avec ceux obtenus dans des expériences de HP-HT en cellule à enclume de diamant (200 °C, 340 °C et 200 MPa ; Chapitres 3 et 4), il se montre que la température et la pression jouent un rôle très important sur la conversion de l'olivine. Par exemple à 340 °C,

63 % de serpentine peut se produire en 6 jours avec un fluide aqueux en présence d'Al à pH 3, tandis qu'à 80 °C, moins de 5 % de serpentine est produite en 24 mois avec un fluide de même composition. Ces résultats suggèrent qu'à hautes température et pression s'obtient ~14 fois plus de serpentine qu'à basses température et pression. Les expériences disponibles dans la littérature en conditions similaires à celles de cette étude (80 °C, pression ambiante) mais dans l'eau pure (Stevens and McKinley, 2000 ; Mayhew et al., 2013) et avec un fluide faiblement enrichi en bicarbonate (Neubeck et al., 2011, 2014) n'avaient pas identifié de serpentine ni d'un autre silicate dans les produits de réaction à partir de la serpentinisation de l'olivine. Seuls Okland et al., (2014) ont observé la formation de brucite par DRX et éventuellement de serpentine. Ce travail décrit donc pour la première fois la formation de serpentine à basse température et pression ambiante, et ce pour différents types de fluides aqueux, enrichis en aluminium et ions bicarbonates. Ces résultats suggèrent que la présence de ces deux espèces en solution facilite la serpentinisation de l'olivine. L'aluminium pourrait peut-être s'incorporer dans la structure de la lizardite, qui pourrait elle-même devenir de l'amésite avec le temps. Quant aux ions bicarbonates, ils semblent avoir principalement un rôle sur le pH, en fournissant des conditions basiques plus propices à la réaction.

En effet, le pH est un autre paramètre qui a un rôle très important dans la conversion de l'olivine, ici lié à la présence d'ions bicarbonates dans la solution aqueuse. Le Tableau 5.1 montre les valeurs obtenues d'après 1 et 3 mois de réaction à pH 11, ces valeurs de conversion d'olivine en serpentine sont légèrement plus élevées que celles obtenues à pH 4 et 9. Les résultats sont cohérents avec ceux obtenus de l'étude effectuée en conditions de hautes température et pression et en conditions alcalines dans ce travail de thèse (Chapitre 4). Nous avons déterminé que quand le pH augmente aussi le pourcentage de conversion de l'olivine en serpentine augmente.

5.2. Phase aqueuse

La Figure 5.8 présente l'évolution des concentrations en magnésium et en silicium dans la solution aqueuse au cours du temps. Les concentrations de magnésium diminuent, tandis que les concentrations de silicium augmentent avec le temps. Toutes les valeurs de concentration de magnésium obtenues à partir de l'hydratation de l'olivine sont bien plus élevées que celles

obtenues sur les blancs (expériences sans olivine) (Annexe B2). Les valeurs des concentrations de magnésium obtenues pour la solution aqueuse en l'absence d'Al ($NaCl+NaHCO_3$; pH_i 9) présentent des concentrations entre 16 et 35 ppm en magnésium (Fig. 5.8a). Les solutions aqueuses à pH_i 4, en présence d'aluminium ($NaCl+AlCl_3$ et $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$) présentent des valeurs de concentrations de magnésium de l'ordre de 2400 – 3400 ppm (Fig. 5.8b, 5.8c). Cette différence de concentration très marquée, de deux ordres de grandeurs, entre les solutions aqueuses en l'absence et en présence d'aluminium d'un ordre de grandeur laisse à penser que, dans des solutions contenant de l'Al, la plupart du magnésium provenant de la dissolution de l'olivine est resté en solution du fait de la précipitation dominante de lizardite riche en aluminium et d'amésite, tandis qu'en absence d'Al la précipitation de lizardite riche en magnésium et de carbonate de magnésium prédomine, maintenant les teneurs en magnésium plus basses dans la solution. Cette grande différence des concentrations de magnésium entre ces deux solutions est discutée dans la section 5.4 de ce chapitre à partir des modélisations avec les logiciels PHREEQC version 3-a et EQ3/6 version 8.0a.

Les concentrations de silicium obtenues dans ces expériences à partir de l'hydratation de l'olivine se trouvent entre 1 et 17 ppm (Annexe B2.1). Okland et al., (2014) ont obtenu 1,6 ppm de Si dans des blancs d'expériences similaires au bout de ~ 3 mois. Cependant, les valeurs obtenues avec les blancs (expériences sans olivine) laissés pendant 24 mois à 80 °C sont très élevés, entre ~ 60 – 90 ppm (Annexe B2.2), tandis que seulement ~ 1 – 2 ppm ont été obtenues d'après 3 mois. Ces valeurs élevées de silicium dans des blancs d'après 24 mois, suggère qu'au cours du temps il s'est produit la dissolution du verre. Les valeurs de Si obtenues pour les expériences étant plus faibles, on peut donc en déduire qu'une partie au moins de la Si provenant du verre a dû être incorporée dans les produits de réaction, expliquant ainsi la précipitation de talc et les zones enrichies en Si décrites dans la section 5.1.

Les graphiques des concentrations de silicium au cours du temps ont été tracés après la soustraction des valeurs obtenues sur les blancs d'après 3 mois (Fig. 5.8d, 5.8e, 5.8f) considérées comme des valeurs minimum, et afin d'éviter des valeurs de concentrations négatives. Il est important de garder à l'esprit qu'une partie de la Si du verre peut-être intégrée dans les produits. Ces figures montrent une claire tendance à l'augmentation des concentrations. Dans la section décrite ci-dessus, il a été démontré que la précipitation de différents silicates provient de la réaction de serpentinisation, ce qui implique la dissolution

de l'olivine. Les concentrations de Si pourraient être considérées comme faibles, ce fait conduit à penser que pas beaucoup de Si provenant de la dissolution de l'olivine a été relâche dans la solution. Il semble plutôt que le silicium a resté sur la proximité des fronts de dissolution des grains de l'olivine, donnant lieu à la précipitation de serpentine (ou talc) sur les grains de l'olivine, comme observé dans la section précédente.

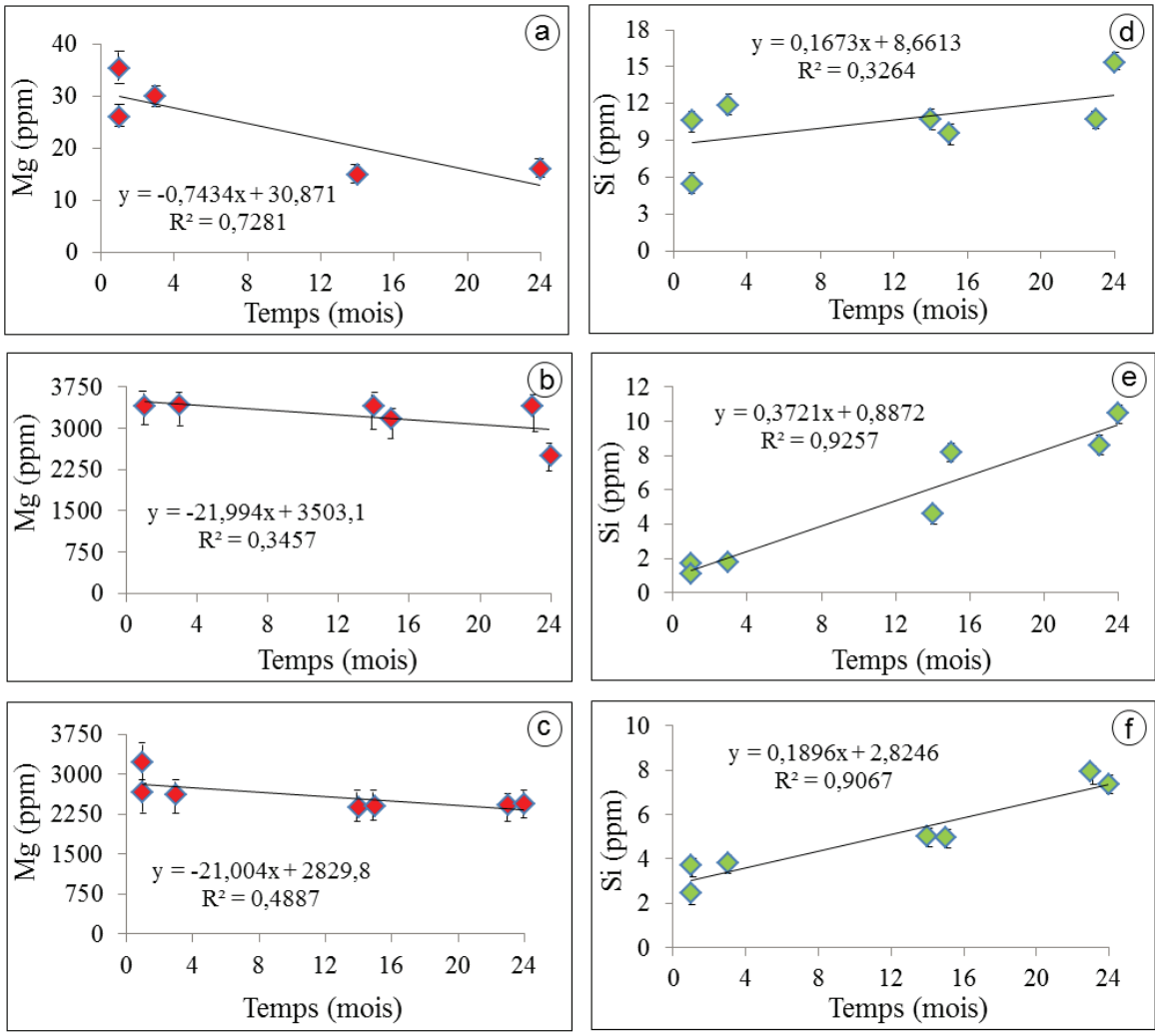


Figure 5.8: *Concentrations en magnésium et silicium dans des solutions aqueuses : a) et d) avec $NaCl+NaHCO_3$ pHi 9, b) et e) avec $NaCl+AlCl_3$ pHi 4, c) et f) avec $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$ pHi 4.*

Les concentrations de Mg et de Si obtenues dans cette étude suivent la même tendance que celle obtenue par Neubeck et al., (2011), (2014) à 70 °C et Okland et al., (2014) à 25 °C, c'est-à-dire la diminution des concentrations en magnésium et l'augmentation des concentrations en silicium au cours du temps (Fig. 5.9). Les valeurs obtenues par Okland et al., (2014) sont proches, bien qu'un peu inférieures, à celles obtenues dans cette étude avec la solution aqueuse composée de $NaHCO_3$. Leurs résultats se trouvent entre ~ 24 – 27 ppm de Mg en ~ 1 – 3 mois de réaction, et nous avons obtenu entre ~ 2 – 4 ppm de Mg en 3 mois de réaction et entre ~ 16 – 35 ppm de Mg en 24 mois de réaction. Il en est de même pour les valeurs des concentrations de silicium : entre 1 – 2 ppm ont été obtenus par Okland et al., (2014) en ~ 1 – 3 mois et dans cette étude il y a été obtenu entre ~ 3 – 5 ppm entre 1 – 3 mois, sauf pour la solution en l'absence d'Al où ~ 14 ppm de Si ont été obtenus en 3 mois. Cependant, les valeurs obtenues par Neubeck et al., (2001) ; (2014) sont très différentes de celles obtenues par Okland et al., (2014) et dans cette étude. En effet, dans les études effectuées par Neubeck et collaborateurs ont obtenu des concentrations plus importants en silicium, entre ~ 35 – 70 ppm en 2 mois (Neubeck et al., 2011) et entre 57 – 110 ppm entre ~ 1 et 10 mois (Neubeck et al., 2014) (Fig. 5.9a). Au contraire, les concentrations de magnésium obtenues par Neubeck et collaborateurs : ~ 2 ppm en 2 mois (Neubeck et al., 2011) et entre ~ 3 – 15 ppm en ~ 10 mois (Neubeck et al., 2014), sont plus faibles que celles obtenues par Okland et al., (2014) et cette étude (Fig. 5.9b). Le fait que les valeurs de magnésium et de silicium obtenues dans ce travail soient plus proches des valeurs obtenues par Okland et al., (2014) pourrait être attribué à la nature du fluide. Okland et al., (2014) ont en effet utilisés des valeurs de pH entre 9 – 10 comme dans cette étude, tandis que Neubeck et al., (2011), (2014) ont travaillé avec des valeurs de pH entre 8 – 9 et avec des concentrations très faibles en bicarbonates (< 0,0022 m). Ainsi, les études laissent à penser que la différence de 1 à 2 unités de pH et les concentrations de bicarbonate dans la solution peuvent favoriser ou diminuer la libération de ces ions en solution (ou la dissolution de l'olivine). Les concentrations de magnésium et de silicium dans des solutions aqueuses à pH 11 ont montré des valeurs de concentration plus élevées que celles obtenues à pH 9 (Annexe B2).

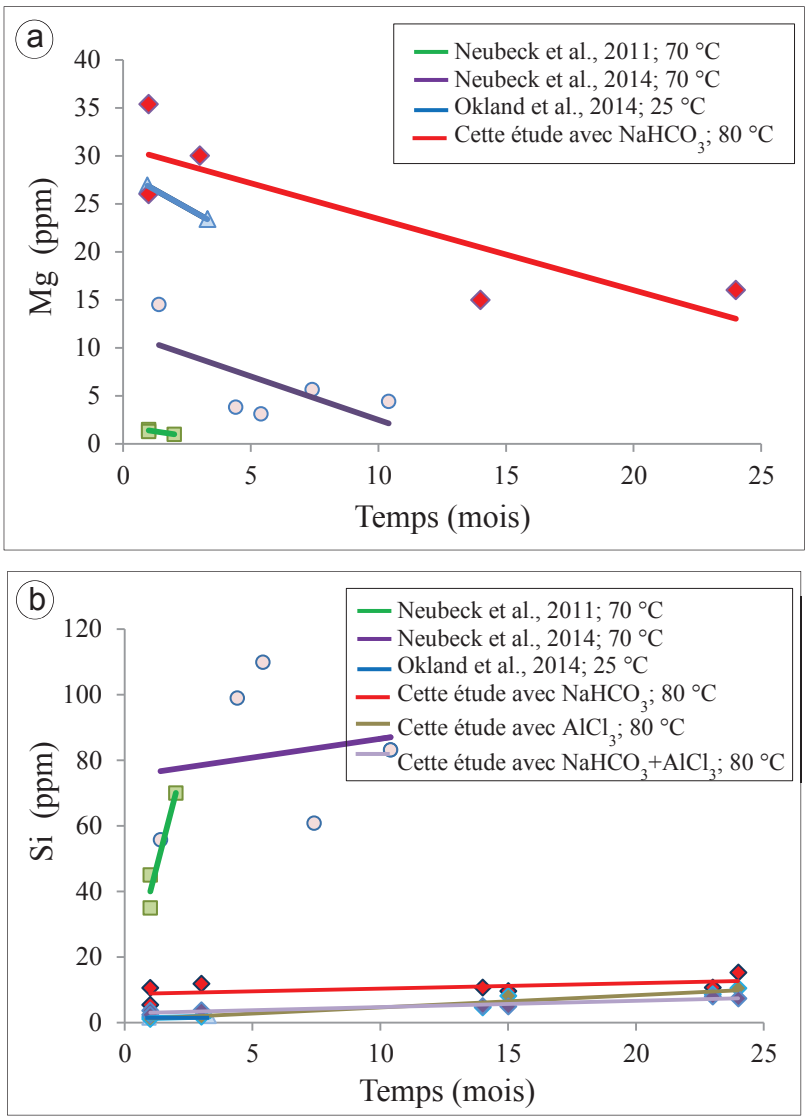


Figure 5.9: *Comparaison des concentrations en magnésium et silicium obtenues dans cette étude avec autres études dans des conditions de réaction similaires.*

Les concentrations en fer et aluminium à la fin de toutes les expériences dans cette étude furent < 1 ± 0,003 ppm et la concentration en sodium est restée presque constante dans toutes les expériences, environ de 0,55 ± 0,02 m (Annexe B2). Le fait que la concentration en fer soit < 1 ± 0,003 ppm indique que le fer relâché par la dissolution de l'olivine a été incorporé dans une phase solide. Même si la serpentine et la brucite peuvent contenir du fer, la principale phase solide riche en fer produit à partir de la réaction de serpentinisation est la magnétite (Fe_3O_4) (réaction [1.1]) comme observé au MEB et en DRX.

La concentration en aluminium < 1 ± 0,003 ppm mesurée dans les solutions à la fin des expériences suggère qu'il a aussi été incorporé dans des phases solides riches en aluminium telles que la lizardite et l'amésite, comme il a été déterminé par les analyses EDX-SEM. Ce résultat est cohérent avec le fait que la plus part du magnésium est resté dans la solution dans les expériences contenant Al et pour lesquelles des concentrations très élevées en magnésium ont été mesurées à la fin des expériences, de l'ordre de 3000 ppm comme il a été mentionné ci-dessus.

Les analyses Raman des phases aqueuses récupérées dans les flacons à la fin de chaque expérience, ont permis d'identifier les espèces de carbone et de silicium. L'analyse par spectroscopie Raman permet potentiellement d'observer quatre pics entre 900 – 1500 cm^{-1} : trois pics Raman correspondant à l'HCO_3^- à 1015, 1046 et 1361 cm^{-1} et un petit pic moins intense correspondant à la vibration d'étirement symétrique de l'ion carbonate (CO_3^{2-}) à 1064 cm^{-1} (Davis and Oliver, 1972 ; Rudolph et al., 2008) (Fig. 5.10a). Ces pics Raman ont été observés dans les flacons contenant uniquement du $NaHCO_3$ (pH_i 9). Dans des flacons en présence d'Al et Al+HCO_3^- (pH_i 4), seule la bande à 1046 cm^{-1} du HCO_3^- a été observée et avec une intensité moins importante par rapport à celle des solutions précédentes (Fig. 5.10b). Ainsi, à pH acides, la bande du CO_3^{2-} diminue tandis que la bande de l'HCO_3^- augmente ; alors que quand le pH augmente la bande à 1046 cm^{-1} de l'HCO_3^- disparaît.

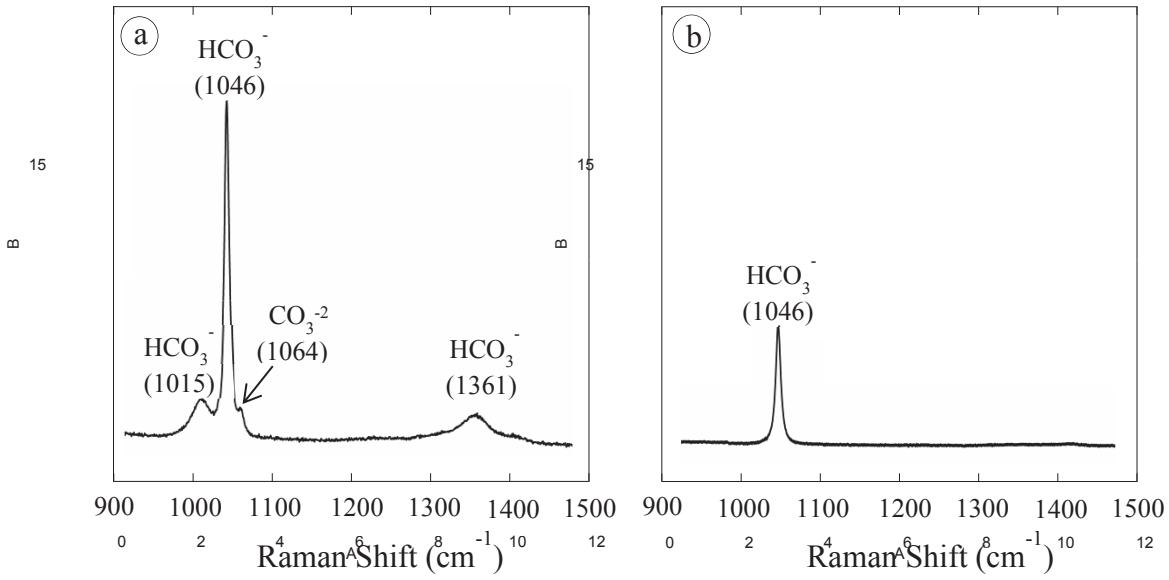


Figure 5.10: *Spectres Raman des fractions aqueuses. Ils montrent les bandes des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} formés* pour les compositions de *fluide (a) NaCl+$NaHCO_3$ (flacon 6, pH_i = 9) et (b) NaCl+$NaHCO_3$+$AlCl_3$ (flacon 14, pH_i = 4).*

Pour les flacons contenant uniquement du $NaHCO_3$, le pH a été calculé à partir de l'équation [5.1]. Le résultat est 10,6 ; valeur très similaire à celle obtenue expérimentalement (Tableau 5.1).

$$pH = pKa - \log\left(\frac{[carbonate]}{[bicarbonate]}\right) \qquad [5.1]$$

où : pKa de la réaction [1.20] (Chapitre 1, § 3.2) égal à 10,3 ; [carbonate] est la concentration des ions carbonates et [bicarbonate] est la concentration de ions bicarbonate, le log est en base 10.

L'aire des bandes à 1046 cm^{-1} du bicarbonate et à 1064 cm^{-1} de l'ion carbonate ont été calculées par intégration. Le pH a ensuite été calculé à partir de l'équation [5.2] qui implique le rapport des sections efficaces Raman (gamma, Γ) comme utilisée par Frantz, (1998); Schmidt, (2014) et Facq et al., (2014). La valeur de pH obtenu est égale à 10,79, similaire à la valeur obtenue avec l'équation [5.1].

$$pH = pKa - \log\left[\Gamma^{-1}\frac{A\ carbonate}{A\ bicarbonate}\right] \qquad [5.2]$$

où : pKa de la réaction [1.20] égal à 10,3, Γ^{-1} est le rapport des sections efficaces Raman, dont la valeur est 1,02 ; A carbonate est l'aire de la bande de l'ion carbonate et A bicarbonate est l'aire de la bande de l'ion bicarbonate, le log est en base à 10.

Les intensités des bandes Raman sont proportionnelles aux concentrations des ions bicarbonate et carbonate (Davis and Oliver, 1972). Nous avons déterminé que le rapport bicarbonate/carbonate est ~ 3. Ainsi, quand le pH augmente, la concentration de l'ion carbonate augmente. Bien que plusieurs études par spectroscopie Raman aient été réalisées pour la détermination des ions carbonate et bicarbonate à des conditions de hautes pressions (500 – 1530 MPa) et température (300 – 600 °C) (Kruse and Franck, 1982 ; Davis and Oliver, 1972 ; Frantz, 1998 ; Rudolph et al., 2008 ; Schmidt, 2014 ; Facq et al., 2014), deux études ont été faites pour des conditions légèrement plus basses de *P* et *T*. Frantz, (1998) a travaillé entre 22 – 550 °C et 100 – 200 MPa avec une solution 1m de $KHCO_3$ et Kruse and Franck, (1982) ont travaillé à ~300 °C et 50 MPa avec une solution 2m de $KHCO_3$. A partir de ces deux études il a été déterminé qu'à basses pressions, le CO_3^{2-} et le CO_2 formés augmentent avec la température au dépends du HCO_3^-. Dans des solutions de $KHCO_3$, une augmentation de l'abondance relative de l'ion HCO_3^- à ions CO_3^{2-} est favorisée par la température (Schmidt, 2014), ce qui pourrait donc expliquer pourquoi, aux conditions de cette étude (80 °C), l'intensité de la bande de l'ion CO_3^{2-} est moins intense que la bande de l'ion HCO_3^-. A partir des réactions [1.15] et [1.20] (Chapitre 1, § 3.2), les concentrations de l'ion CO_3^{2-} et de CO_2 ont été calculées, obtenant 0,21 M et $9{,}45 \times 10^{-5}$ M, respectivement dans la solution à pH 9. La valeur montre la faible quantité de CO_2 dissous dans le fluide.

Les mesures par spectroscopie Raman des solutions aqueuses dont le pH a augmenté entre 1 et 4 unités (Tableau 5.1) à la fin des expériences, atteignant des valeurs de pH entre 7 et 10, ont permis d'observer une bande à 718 cm^{-1} attribuée à la formation de l'espèce $SiO(OH)_3^-$ (Fig. 5.11) pour toutes les compositions de fluide ayant réagi pendant 24 mois, car elle est la

plus prédominante à pH basique et dans des solutions de concentration très faible en silicium (0,001 m) (Gout et al., 2000). L'espèce $SiO(OH)_3^-$ se forme quand le tetrahydroxyde de silicium [$Si(OH)_4$] est déprotoné en solutions acides à neutres, selon l'équilibre chimique [5.1] (Gout et al., 2000). Elle peut être observée par spectroscopie Raman due à l'étirement symétrique ν_1 de la molécule tétraédrique de cet hydroxyde.

$$Si(OH)_{4(aq)} \rightleftharpoons SiO(OH)_3^-{}_{(aq)} + H^+_{(aq)} \qquad [5.1]$$

Pour les solutions aqueuses composées de $NaCl+NaHCO_3$ à pHi 9 dont le pH final mesuré a été à égal à 10, deux autres bandes à 670 et 882 cm^{-1} ont été observées avec intensité plus faible (Fig. 5.11a), possiblement associées à d'autres bandes complètement polarisées de la molécule tétraédrique de $Si(OH)_4$ qui peuvent provenir de la dissolution du verre. La bande à 670 cm^{-1} est associée au mode d'étirement de Si–OH et la bande à 882 cm^{-1} est associée au mode d'étirement de Si–O (Gout et al., 2000).

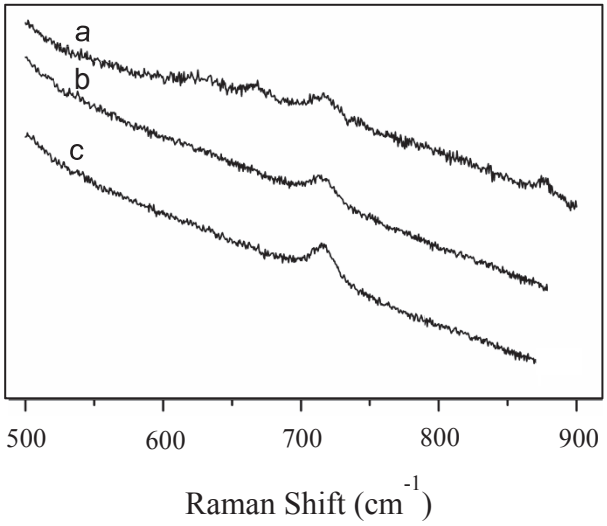


Figure 5.11: *Spectres Raman obtenus des phases aqueuses dont l'espèce prédominante est le $SiO(OH)_3^-$ à 718 cm^{-1} (a) $NaCl+NaHCO_3$ (flacon 6), (b) $NaCl+AlCl_3$ (flacon 10) et (c) $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$ (flacon 14).*

La présence de l'aluminium dans les solutions utilisées dans cette étude, pourrait conduire à la formation de complexes d'aluminium dépendant principalement du pH ; comme par exemple

$Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al_2(OH)_6O^{2-}$, $Al(OH)_4^-$ à pH < 10 (Gout et al., 2000). Cependant, les bandes correspondantes à ces complexes n'ont pas été observées dans les spectres Raman, possiblement en raison de la faible concentration en aluminium utilisée (m = 0,1 $mol.kg^{-1}$). Gout et al., (2000) ont déterminé qu'à des concentrations très faibles (m < 0,2 $mol.kg^{-1}$) la spectroscopie Raman ne permet pas d'identifier les bandes correspondantes aux complexes d'aluminium. Les spectres Raman des solutions d'aluminium très acides présentent généralement deux bandes, une bande à 525 cm^{-1} et une autre à 330 cm^{-1} (Gout et al., 2000).

La présence d'aluminium et de silicium dans une solution aqueuse acide et basique peut conduire à la formation de complexes aluminosilicatés (Gout et al., 1999 ; 2000). Le type d'espèce formée dépend principalement du pH et de la température. Par exemple, pour le complexe $AlH_3SiO_4^{2+}$ à une température > 85 °C et en conditions acides, entre ~ 10 et 25 % de ce complexe peut se former (Gout et al., 1999). Ainsi, avec l'augmentation de la température, la formation des complexes aluminosilicatés peut être favorisée ; donc avec les conditions qu'ont été faites cette étude, la formation de ces complexes pourrait être possible.

La possible formation des complexes aluminosilicatés dans ces expériences pourrait favoriser la dissolution de l'olivine comme nous l'avons proposé dans le Chapitre 3 et 4 de ce travail de thèse, pour des conditions plus HP et HT. Ces complexes pourraient notamment se former sur la surface du minéral et expliquer pourquoi la silice provenant de la dissolution de l'olivine n'est pas relâchée complètement dans la solution. Cette hypothèse implique que les ions en solution (Mg^{+2} et Al^{+3}) interagissent avec les groupes de silicate ($SiO_4^{4-}{}_{(aq)}$) qui se trouvent sur la surface de l'olivine pour donner lieu à la formation des nucleus des produits, puis à la croissance de ces nucleus et finalement à la précipitation des silicates ; dans cette étude : lizardite, talc et amésite.

5.3. Phase gazeuse

Le Tableau 5.3 présente la description des solutions utilisées comme blanc (sans olivine) pour chaque composition de fluide utilisée dans cette étude. Dans des blancs, la formation d'H_2, CH_4, CO et CO_2 a été détectée dans des flacons exposés à 80 °C pendant 24 mois. La

formation de ces gaz n'a pas été détectée dans des flacons laissés pendant 1 et 3 mois, sauf le CO qui a été mesuré en faible quantité.

Tableau 5.3 : Composition du fluide aqueux des blancs, pH initial et final du fluide obtenus par mesure, temps d'exposition du flacon à 80 °C et quantité de gaz mesurée dans chaque flacon.

# Flacon	Composition du fluide	Temps (mois)	pH_i	pH_f	Composition du gaz (ppmV ± 4)			
					H_2	CH_4	CO	CO_2
39	0,55m NaCl	1	7	7	0,0	0,0	35,9	0
40		3			0,0	0,0	45,2	0
1		24			1130,8	47,7	10856,0	4670,5
41	0,55m NaCl + 0,4m $NaHCO_3$	1	9	9	0,0	0,0	34,2	0
42		3			0,0	0,0	49,4	0
3		24			965,9	60 ,6	9288,3	8600,4
38		1	11	11	0,0	0,0	0,0	5863,3
41		3			0,0	0,0	23,4	6791,4
49	0,55m NaCl + 0,1m $AlCl_3$	1	4	4	0,0	0,0	36,7	0
44		3			0,0	0,0	49,7	0
7		24			995,4	40,0	10721,8	8218,8
36		1	11	11	0,0	0,0	0,0	7102,2
43		3			0,0	0,0	36,7	7836,4
45	0,55m NaCl + 0,1m $NaHCO_3$ + 0,1m $AlCl_3$	1	4	4	0,0	0,0	39,5	0
46		3			0,0	0,0	48,4	0
11		24			955,8	43,5	11305,0	9217,9
37		1	11	11	0,0	0,0	0	5949,3
45		3			0,0	0,0	10,3	6152,6

pH_i : pH initial, pH_f : pH final

La Fig. 5.12 montre que tous les gaz ont été formés dans une proportion similaire dans chaque flacon pour un même temps de réaction, ce qui suggère que la formation des gaz à partir de ces solutions ne dépend pas de la composition du fluide. Ces résultats suggèrent que les gaz

formés proviennent du contenant, et en particulier de la dégradation du bouchon. Le bouchon est un polymère organique qui peut être dégradé par voie thermique et/ou peut également subir une dégradation d'origine chimique. La chaleur peut entraîner un changement de l'état de la matière par thermodégradation, conduisant à la libération de composés volatils (Mercier and Maréchal, 1993). Chimiquement, le bouchon peut être plus ou moins altéré en fonction de la composition chimique du milieu (par exemple le pH). Dans ces expériences, la déformation du bouchon a pu être observée 24 mois après l'ouverture des flacons (Annexe B5). Par ailleurs, on peut observer dans le Tableau 5.3 que la production de CO et de CO_2 des blancs dans des solutions de pH initial égal à 11 était complètement différente de celle des blancs réalisés à pH 4 et 9 ; ce qui suggère qu'une altération chimique aurait pu se produire à différents degrés.

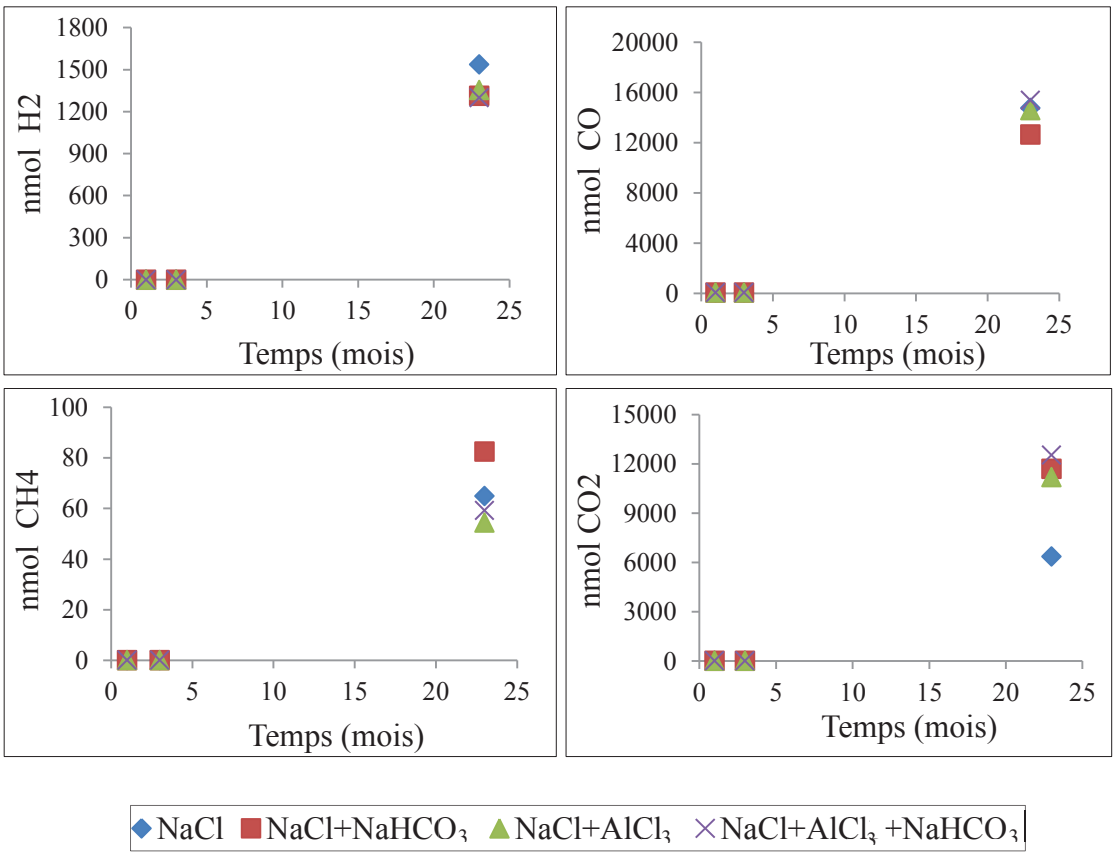


Figure 5.12: *Composition des gaz mesurée dans des blancs (sans olivine) avec différentes compositions de fluide.*

Bien qu'il n'y ait pas eu de formation d'H_2 et de CH_4 lors des premier et troisième mois, ces deux gaz ont été générés en proportions similaires avec toutes les compositions des fluides dans les flacons soumis à la réaction pendant 24 mois (Fig. 5.12). Ainsi, à partir de ces résultats, il est possible de dire que ce polymère organique (bouchon) n'est pas le plus approprié pour mener ces réactions sur une longue durée (> 1 an) à 80 °C, même s'il figure dans les spécifications du bouchon qu'il peut résister à des températures < 160 °C. Ces résultats suggèrent donc qu'il est très important de tenir compte du temps d'exposition du bouchon selon le pH, la composition chimique du fluide et surtout par vis-à-vis de la température de réalisation de ces réactions. Il convient de mentionner que ce bouchon a été sélectionné pour ces expériences car il se caractérise par une des meilleures étanchéités aux gaz, ce qui nous est apparu nécessaire pour bien retenir les gaz produits à partir de la serpentinisation de l'olivine et plus spécifiquement l'H_2 du fait qu'il est une molécule très petite. Le bouchon a aussi été sélectionné car il a déjà été utilisé dans des expériences similaires comme celles effectuées par Neubeck et al., (2011), (2014).

Le Tableau 5.4 montre les résultats obtenus à partir de l'interaction de l'olivine avec les solutions aqueuses de compositions différentes. Ces résultats montrent que la formation d'H_2 et de CH_4 est possible aux conditions de réaction de cette étude, de même que la formation du CO et le CO_2. La mesure des gaz dans les blancs après 1 et 3 mois pour chaque composition du fluide était de zéro, ce qui suggère qu'en effet les concentrations d'H_2 et de CH_4 proviennent de la réaction de serpentinisation. Dans le cas des expériences ayant duré plus de douze mois, la production de gaz (H_2, CH_4, CO, CO_2) peut avoir deux sources : 1) la dégradation du bouchon et 2) la production de composés organiques est générée par réduction du CO_2 ou du CO. Bien qu'il ne soit pas possible de mesurer exactement la quantité d'H_2 et de CH_4 formée dans les flacons à partir de la réaction de serpentinisation avec une durée de réaction entre 14 et 24 mois, pour les raisons énoncées ci-dessus, le Tableau 5.4 montre qu'au cours du temps la formation de ces deux gaz a augmenté.

Tableau 5.4 : Composition des gaz mesurés en ppmV dans chaque flacon et produit à partir de l'hydratation de l'olivine avec différentes compositions de fluide.

# Flacon	Composition du fluide	pH initial	Temps (mois)	Composition du gaz (ppmV ± 4)			
				H_2	CH_4	CO	CO_2
4	0,55m NaCl + 0,4m $NaHCO_3$	9	1	8,9	0,0	13,2	4894,5
22			1	8,1	0,0	0,0	4977,8
21			3	12,0	19	66,3	4156,8
5			14	108,2	26.6	1425,2	1278,1
16			15	149,6	20,6	2066,7	1216,7
15			23	244,9	32,7	1747,3	2075,1
6			24	266,8	26,1	1163,0	1969,4
30		11	1	13,1	154,6	0,0	6795,3
31			3	19,3	167,0	0,0	6334,2
8	0,55m NaCl + 0,1m $AlCl_3$	4	1	4,8	0,0	103,5	17237,8
24			1	3,9	0,0	94,7	15163,2
23			3	5,6	22,9	125,6	21564,2
9			14	174,6	34,6	6432,6	7467,5
18			15	302,9	30,5	4791,2	11348,8
17			23	372,6	33,4	6749,2	9087,1
10			24	415,2	42,74	8187,6	12315,9
33		11	1	33,4	25,1	0,0	21765,6
32			3	53,2	31,0	0,0	18875,2
12	0,55m NaCl + 0,1m $NaHCO_3$ + 0,1m $AlCl_3$	4	1	12,3	0,0	13,8	39987,7
25			1	11,4	25,2	10,0	41170,5
26			3	15,6	29,8	21,0	36541,2
13			14	178,5	33,9	7394,5	13379,4
19			15	270,2	30,3	6445,1	5481,7
20			23	434,9	38,6	7244,3	10372,1
14			24	488,3	44,8	8543,9	17237,1
34		11	1	20,5	161,3	0,0	43534,2
35			3	25,5	326,2	0,0	41217,7
2	0,55m NaCl	7	24	147,6	30,6	3417,1	1768,6

De manière plus étonnante, les résultats suggèrent que la réaction d'hydratation de l'olivine peut même agir comme un « puits » pour les gaz car la quantité d'H_2 et de CH_4 mesurée dans ces réactions est plus faible que celle produite à partir des blancs au-delà de 3 mois. Nous pouvons supposer qu'une partie de l'H_2 et du CH_4 produit soit stockée par absorption à la surface des minéraux et/ou consommée par réaction avec le CO_2 ou le CO pour produire des composés organiques plus complexes, gazeux ou solides, par la réaction type Fischer-Tropsch [1.6] et/ou la réaction Sabatier [1.8]. Des zones riches en carbone organique avaient en effet été observées dans certains échantillons solides ayant réagi 24 mois (Fig. 5.5). La Fig. 5.13 montre l'augmentation de la production d'H_2 et de CH_4 au cours du temps; la même tendance a été également observée par Okland et al., (2014) à 25 °C, Neubeck et al., 2011 à 70 °C et par Neubeck et al., 2014 seul par la production d'H_2 à 70 °C, le CH_4 n'a été détectée. La production d'H_2 (Fig. 5.13a, 5.13b, 5.13c) est plus rapide que celle de CH_4 (Fig. 5.13d, 5.13e, 5.13f), ce qui suggère que la production d'H_2 est plus rapide que sa consommation dans la réaction, conduisant ainsi à l'augmentation du rapport H_2/CH_4.

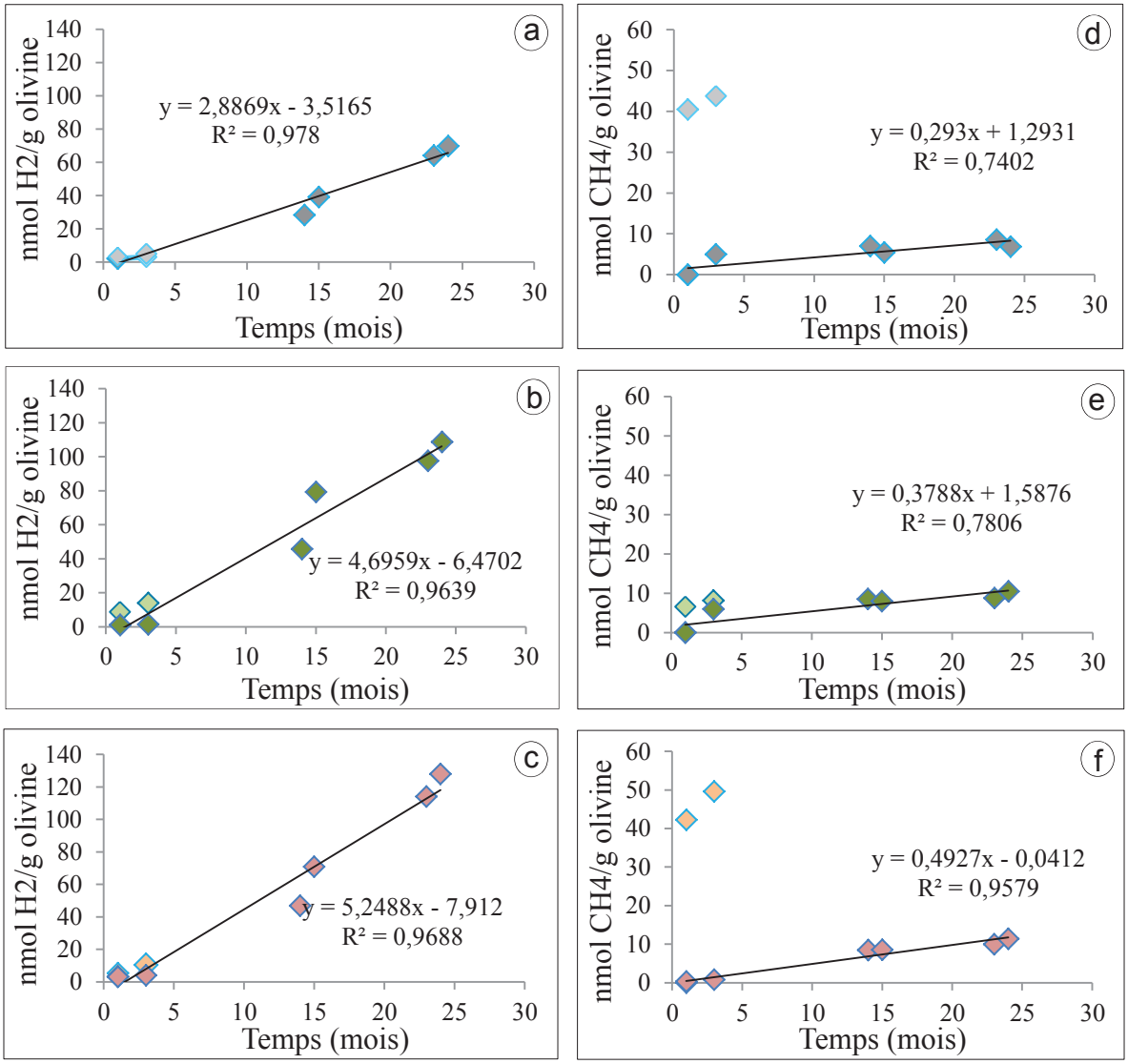


Figure 5.13: *Quantité d'H_2 et de CH_4 produite à partir des expériences avec différentes compositions de fluide.*

$NaCl+NaHCO_3$ pHi=9, $NaCl+AlCl_3$ pHi=4, $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$ pHi=4.
$NaCl+NaHCO_3$ pHi=11, $NaCl+AlCl_3$ pHi=11, $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$ pHi=11.

La Figure 5.14 montre que dans cette étude, la concentration du CO augmente au cours du temps (Fig. 5.14a, 5.14b, 5.14c) pour toutes les compositions du fluide, tandis que la concentration du CO_2 diminue (Fig. 5.13d, 5.13e, 5.13f). Cette tendance suggère que pendant la réaction, le CO_2 a réagi avec l'H_2 produit à partir de la réaction de serpentinisation (réaction [1.1]) et est consommé au cours du temps. Il est possible de produire du CO à partir de la

réaction [5.2] due à l'augmentation de la quantité ce gaz lors des expériences. Le CO peut également réagir avec l'H_2 pour former du CH_4 selon la réaction [5.3].

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O \qquad [5.2]$$

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \qquad [5.3]$$

La formation de CH_4 dans ces expériences, à partir de sources de carbone inorganique comme le CO_2, le CO et les ions bicarbonates (réaction [5.4]) implique que le système est réducteur comme il a été mentionné dans la section 5.1. La formation d'H_2 est donc favorisée dans ces expériences.

$$HCO_3^- + 4H_2 \rightarrow CH_4 + OH^- + 2H_2O \qquad [5.4]$$

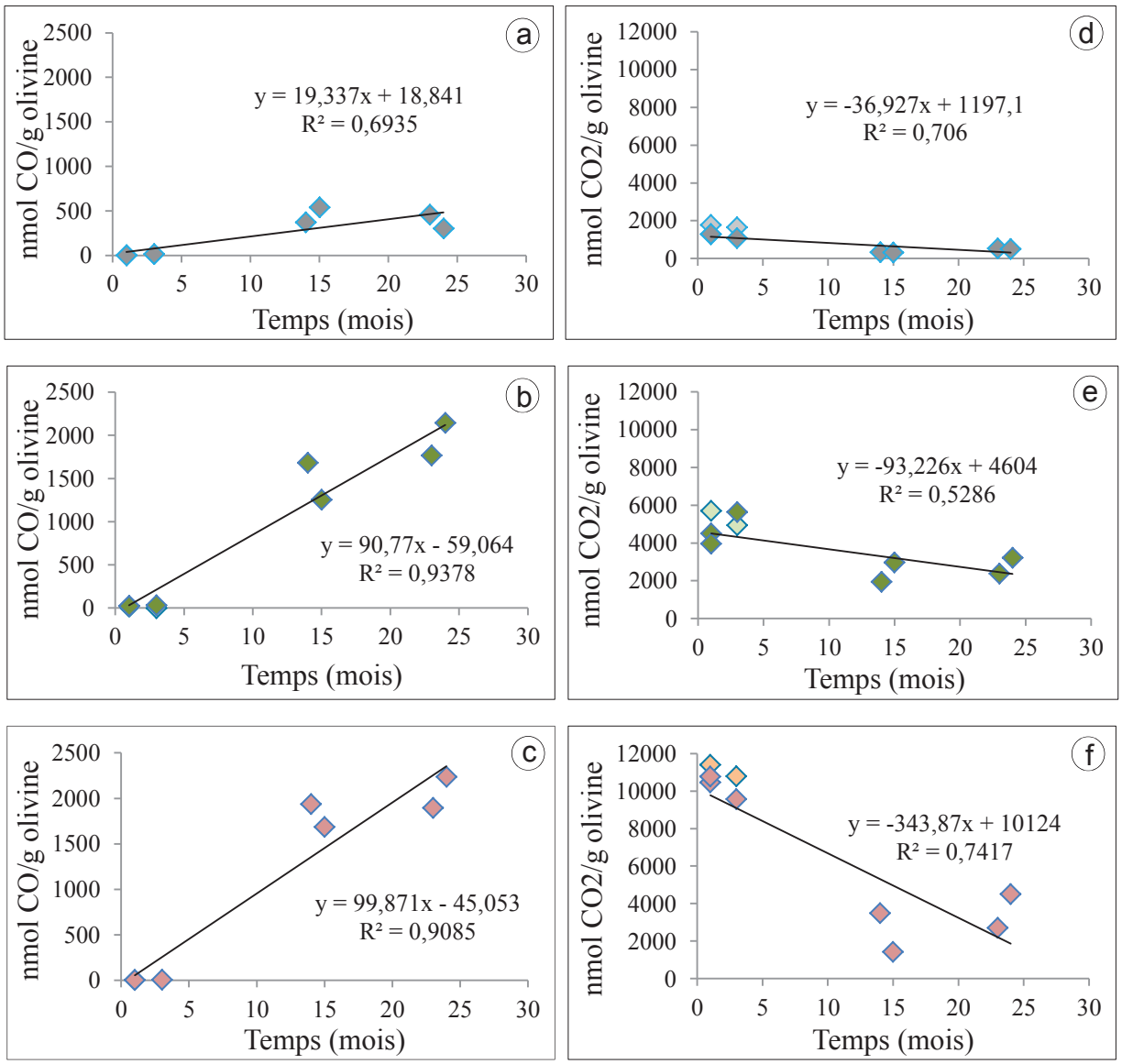


Figure 5.14: *Quantité de CO et de CO_2 produite à partir des expériences avec différentes compositions de fluide.*

$NaCl+NaHCO_3$ pHi=9, $NaCl+AlCl_3$ pHi=4, $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$ pHi=4.
$NaCl+NaHCO_3$ pHi=11, $NaCl+AlCl_3$ pHi=11, $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$ pHi=11.

Dans cette étude, un protocole similaire à celui employé par Neubeck et al., (2011) a été utilisé. Ces derniers ont obtenu une faible production de CH_4 à des températures comprises entre 30 et 70 °C durant les neuf mois de leur expérience. Ces auteurs supposent que la production de CH_4 pourrait dériver de la réduction d'HCO_3^- dissous utilisé dans leurs

expériences. Dans celles-ci aucune formation d'H_2 n'a été détectée. Cependant, en 2014, ces mêmes auteurs ont mené une expérience similaire dans les mêmes conditions de réaction mais avec une solution aqueuse de carbonate de sodium en augmentant la concentration de silicium pour chaque température employée dans l'étude. Ils ont obtenu 11,3 nmol H_2/g d'olivine et aucune quantité de CH_4 n'a été détectée pendant la durée de cette étude, c'est-à-dire près d'un an à 70 °C avec un fluide de pH_i 8. En comparant les résultats obtenus dans cette étude avec ceux rapportés par ces auteurs, nous avons obtenu presque la même concentration d'H_2 en trois mois, entre 10, 3 et 13,9 nmol H_2/g d'olivine a été obtenu dans les solutions avec Al à pH 11. Ces résultats suggèrent que la composition du fluide, associée au pH, a une importance considérable pour la production de ces deux gaz en un mois. L'effet du pH sur la cinétique de serpentinisation à des conditions de *P* et *T* élevées a été étudié dans ce travail de thèse (Chapitre 4), en particulier dans des milieux alcalins. Nous avons déterminé que lorsque le pH augmente, la cinétique de la réaction de serpentinisation augmente. Mayhew et al., (2013) ont observé que la production d'H_2 diminue considérablement en fonction du temps et aucune concentration de CH_4 n'a été détectée à 55 et 100 °C avec un fluide de $pH_i \sim 7$, contrairement à ce qui a été obtenu dans le cadre de notre étude.

La Fig. 5.15 montre la quantité d'H_2 et de CH_4 produite par gramme d'olivine dans ces expériences avec une durée de réaction de 1 et 3 mois avec différentes valeurs de pH ; les valeurs obtenues entre 14 et 24 mois de réaction n'ont pas été considérées du fait du problème lié au bouchon. Ces résultats montrent qu'à pH 11 la production de ces gaz par gramme d'olivine est plus élevée qu'à pH 4 et 9, suggérant qu'avec l'augmentation du pH la production d'H_2 et de CH_4 est favorisée, comme il a été mentionné précédemment. Il est possible d'observer que dans les fluides dont le pH est 11 avec un fluide composé de $NaCl+NaHCO_3$ (Fig. 5.15a) et de $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$ (Fig. 5.15b) la formation de CH_4 est favorisée, tandis qu'au même pH avec un fluide composé d'$AlCl_3$, la production d'H_2 est favorisée (Fig.5.15c).

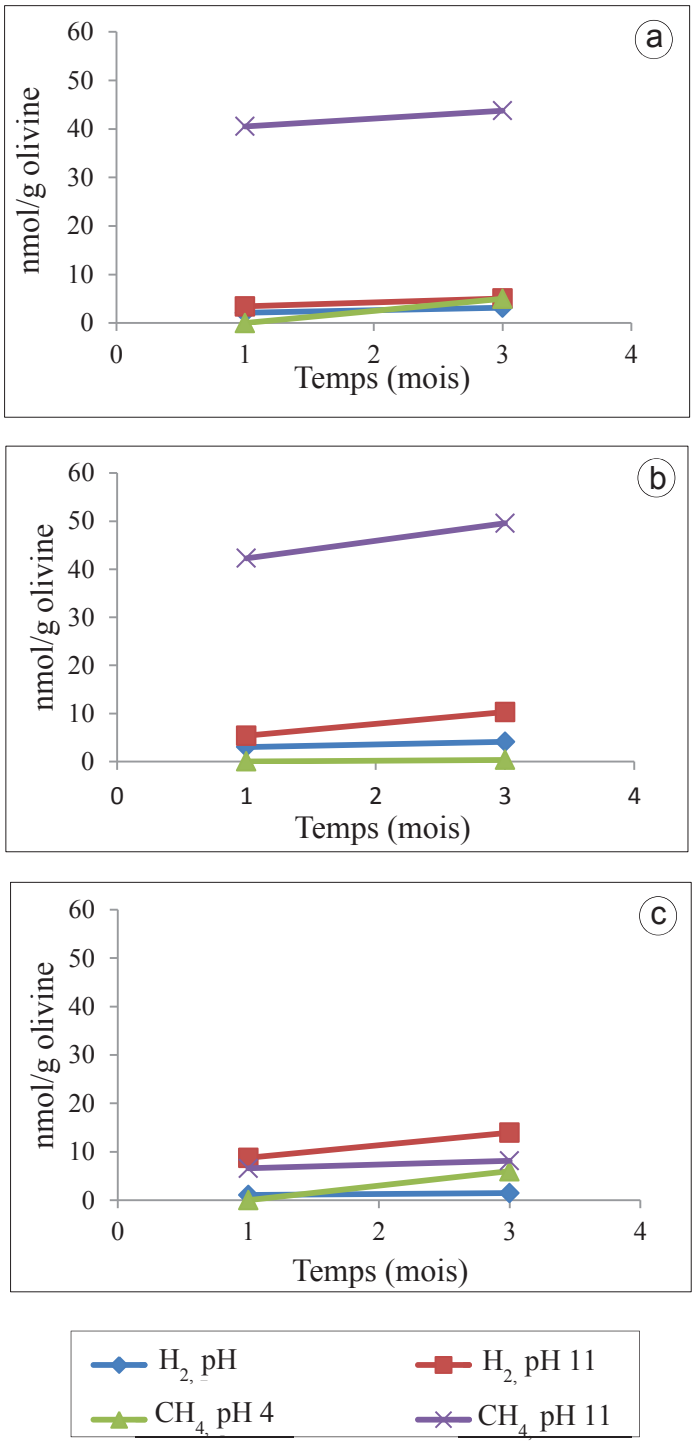


Figure 5.15: *Comparaison de la quantité d'H_2 et de CH_4 produite par gramme d'olivine à différentes valeurs de pH a) $NaCl+NaHCO_3$, b) $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$ et c) $NaCl+AlCl_3$.*

À ce jour, il n'y a pas d'autre étude expérimentale de la réaction de serpentinisation réalisée à des valeurs de pH fortement basiques et à basse température dont les résultats pourraient être comparés à ceux de notre étude. Cependant, deux études récentes en systèmes naturels ont été réalisées en conditions de températures comprises entre 20 et 37 °C et avec des valeurs de pH entre 8 – 12 (Chavagnac et al., 2013; Monnin et al., 2014). Ces études ont révélé que la température et le pH ont un effet significatif sur la réaction de serpentinisation comme il a été également déterminé dans cette étude expérimentale.

Dans cette étude, aucune formation de composés de carbone de poids moléculaires plus élevés n'a été déterminée dans des réactions mesurées après 1 et 3 mois. Cependant, dans des réactions menées pendant 14 et 24 mois, une petite quantité d'éthane (C_2H_6) et de propane (C_3H_8) a été mesurée dans quelques flacons (Tableau 5.5), après vérification que la mesure du blanc soit de zéro. La formation de ces composés peut se produire à partir de la réaction type Fischer-Tropsch.

Tableau 5.5 : nmol par gramme d'olivine de composés de carbone de poids moléculaires plus élevés produits dans les expériences.

# Flacon	Composition du fluide	pH initial	Temps (mois)	Composition du gaz (nmol / g olivine)	
				C_2H_6	C_3H_8
15	0,55m NaCl + 0,4m $NaHCO_3$	9	23	0,272	0,204
6			24	0,259	0,233
20	0,55m NaCl+ 0,1m $NaHCO_3$+ 0,1m $AlCl_3$	4	20	0,290	0,000

5.4. Modélisation des paramètres thermodynamiques avec les logiciels PHREEQC et EQ3/6

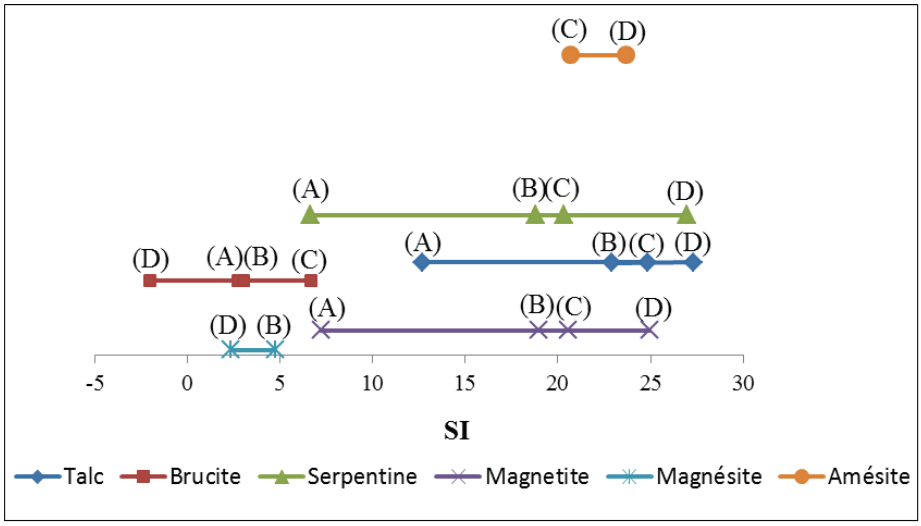
Les modélisations avec les logiciels PHREEQC version 3-a et EQ3/6 version 8.0a ont été effectuées en utilisant les mêmes conditions expérimentales que celles de cette étude de la réaction de serpentinisation, l'ensemble des calculs ont été réalisés à 80 °C et pression ambiante. Ces deux logiciels ont été utilisés afin de comparer les résultats avec ceux obtenus expérimentalement, d'observer plus en détail la formation d'autres espèces qui peuvent être produites dans les différentes fractions solides, liquides et gazeuses, et enfin déterminer quelques paramètres thermodynamiques tels que l'indice de saturation (SI), log a_{H+} et log a_{OH-}, les constantes d'équilibre de certains minéraux et l'énergie libre de Gibbs.

Le logiciel PHREEQC a permis de calculer la formation des espèces à l'équilibre, et le logiciel EQ3/6 a été utilisé pour modéliser l'évolution des proportions relatives des phases à l'équilibre en fonction du rapport eau/roche. Il est important de souligner que la cinétique de réaction n'a pas été prise en compte dans ces modélisations. La modélisation avec le logiciel PHREEQC a été effectuée pour les trois compositions de fluide à des conditions de pH_i égal à 4 pour les fluides en présence d'aluminium ($NaCl+AlCl_3$ et $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$) et à pH_i 9 pour le fluide en l'absence d'aluminium ($NaCl+NaHCO_3$). Puis la modélisation avec le logiciel EQ3/6 a été effectuée dans le but de comprendre le facteur de 0,01 entre les concentrations de magnésium mesurées par ICP-AES des solutions aqueuses en l'absence (~30 ppm Mg) et présence (~3000 ppm Mg) d'aluminium. La modélisation avec le logiciel EQ3/6 a été réalisée avec l'aide de James Leong de Arizona State University.

Phase solide

Les valeurs de l'indice de saturation (SI) déterminées pour les différentes phases minérales qui pouvant se former à partir de la réaction de serpentinisation ont été obtenues pour chaque composition de fluide avec le logiciel PHREEQC. La valeur du SI est donnée par le $\log_{10}$ (IAP/K) où IAP est le produit de l'activité des ions divisé par la constante d'équilibre K. La valeur positive du SI indique une précipitation de la phase solide et une valeur négative du SI

implique sa dissolution (Parkhurst and Appelo, 2013). La Figure 5.16 montre qu'il peut y avoir précipitation de la serpentine, du talc, de la brucite, de l'amésite, de la magnésite et de la magnétite dans des conditions de pression et température utilisées dans cette étude, ce qui est en accord avec nos observations.



Composition du fluide: (A) NaCl 0,55 m; (B) NaCl 0,55 m + $NaHCO_3$ 0,4 m; (C) NaCl 0,55 m + $AlCl_3$ 0,1 m; (D) NaCl 0,55 m + $NaHCO_3$ 0,1 m + $AlCl_3$ 0,1 m.

Figure 5.16: *Variation de l'indice de saturation (SI) pour chacune des phases minérales qui peuvent précipiter à partir de la réaction de serpentinisation à 80 °C et pression ambiante, obtenue avec le logiciel PHREEQC.*

Lorsque le système atteint l'équilibre, la précipitation de la serpentine, du talc et de la magnétite sont favorisées pour toutes les compositions de fluide, ainsi que la précipitation de phases riches en Al comme l'amésite pour les fluides riches en aluminium. La précipitation de la magnésite peut également avoir lieu. Expérimentalement, la précipitation de la brucite a été observée par spectroscopie Raman (Fig. 5.2) dans l'expérience avec le fluide composé de $NaCl+AlCl_3$. Le simulateur montre qu'avec la solution composée de $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$, la brucite a une valeur de SI négative, ce qui signifie qu'elle n'est pas sensée précipiter.

Avec le logiciel EQ3/6 (version 8.0a) il a été possible de prédire comment varie la concentration de ces minéraux en fonction du rapport eau/roche (Fig. 5.17). Dans cette étude, la valeur du log eau/roche est égale à 0,30 (rapport eau/roche = 2) représentée par la ligne rouge. Pour la solution aqueuse en présence d'aluminium, le modèle prédit la précipitation de serpentine, brucite et amésite (Fig. 5.17a) comme il a été observé dans cette étude (section 5.1). Jusqu'à une valeur de rapport log eau/roche d'environ 1,5 (carré transparent) la présence de ces minéraux domine. Le modèle prédit la précipitation de la magnétite, mais la concentration se trouve dans l'ordre de 2×10^{-06} à 3×10^{-08} mol/Kg d'eau, et n'est pas observée dans la figure. Quand le rapport log eau/roche augmente (de droite à gauche) après d'environ 1,5 la précipitation d'autres phases minérales comme le talc, le chlorite et le quartz est observée. A valeurs de rapport log eau/roche > 2, les minéraux prédominants sont la gibbsite et la kaolinite. La présence d'aluminium et de silice dissous dans la solution aqueuse peuvent favoriser la formation de kaolinite [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$], qui avec le temps, peut être transformée en gibbsite [$Al(OH)_3$] selon les réactions [5.5] et [5.6]. Mais cela est en dehors de nos conditions de réaction.

$$Al^{3+} + Si(OH)_4 + \tfrac{1}{2}\, H_2O \rightleftarrows 3\, H^+ + \tfrac{1}{2}\, Al_2Si_2O_5(OH)_4 \qquad [5.5]$$

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5\, H_2O \rightleftarrows 2\, Al(OH)_3 + 2\, Si(OH)_4 \qquad [5.6]$$

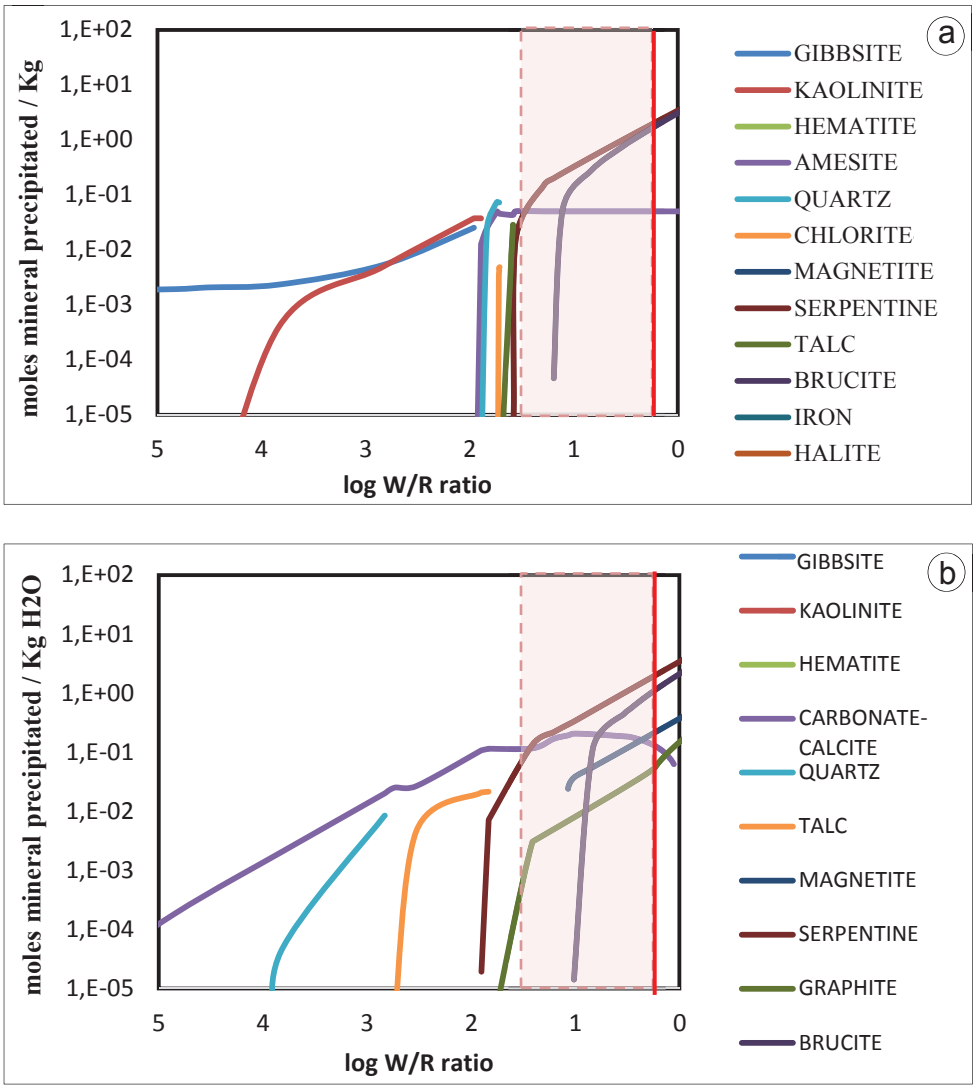


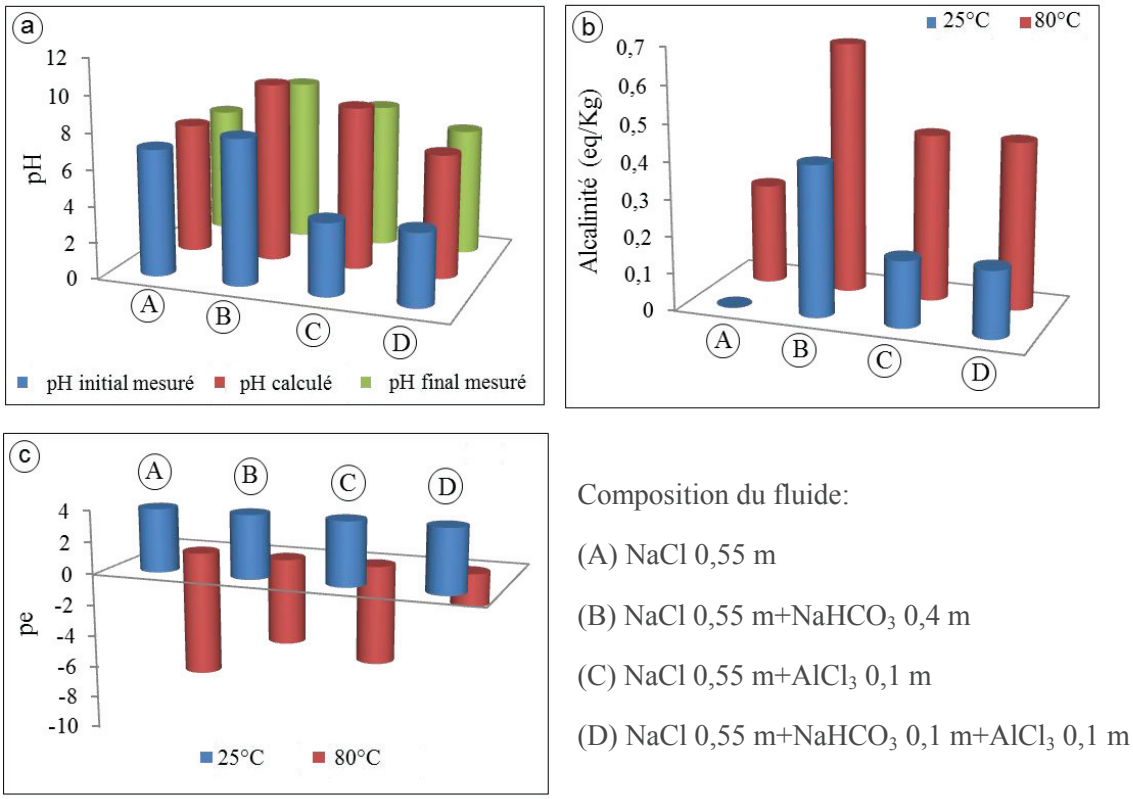
Figure 5.17: *Variation des concentrations des phases minérales qui peuvent précipiter en fonction du rapport log eau/roche (log W/R ratio) obtenus avec le logiciel EQ3/6 version 8.0a (a) en présence d'Al à pH 4 et (b) en absence d'Al à pH 9 considérant la présence de ions bicarbonates. La ligne rouge représente la valeur du rapport eau/roche employée dans cette étude.*

Pour la solution aqueuse en absence d'aluminium, le logiciel EQ3/6 prédit la précipitation de carbonate, serpentine, magnétite, brucite et graphite (Fig. 5.17b) pour un rapport log eau/roche égal à 0,30 (ligne rouge). La présence de carbonate, serpentine et magnétite a été déterminée expérimentalement dans cette étude (section 5.1). Au contraire, la brucite n'a pas

été identifiée dans ces expériences. La zone riche en carbone identifiée par MEB et par l'analyse EDX-SEM dans cette étude (Fig. 5.5a) pourrait être attribuée à la précipitation du graphite comme le prédit le modèle, du au fait que cette espèce de minéral peut se former par réduction des carbonates ou à partir de carbone organique. Pour un rapport log eau/roche > 2, la précipitation du quartz et du talc est possible pour ces conditions de réaction, et une très faible quantité d'hématite se retrouve, de l'ordre de 2×10^{-10} à 4×10^{-14} mol/Kg d'eau.

Phase aqueuse (fluide)

La modélisation avec le logiciel PHREEQC a montré que le pH est très similaire à ceux obtenus expérimentalement en fin de réaction (Fig. 5.18a). Il nous indique que l'augmentation du pH à la fin de la réaction à 80 °C pourrait être associée à la modification de l'alcalinité, qui augmente de façon significative (Fig. 5.18b), principalement avec le fluide composé de $NaCl+NaHCO_3$. L'augmentation de l'alcalinité peut être associée à la formation des ions carbonates par l'équilibre $HCO_3^-{}_{(aq)} = H^+_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)}$, comme ce qui a été déterminé expérimentalement (section 5.2). La modélisation a montré que lorsque le système atteint 80 °C le pe des solutions est négatif (Fig. 5.18c) ce qui suggère que le système a une forte tendance à donner des électrons, c'est-à-dire que la solution est réductrice et que le potentiel d'oxydation est très faible. Il est, donc probable de rencontrer une abondance d'H_2 et une pénurie d'O_2. La valeur de pe négative a été déterminée pour toutes les compositions de fluide ce que suggère la possible formation d'H_2 comme il a été montré expérimentalement (Fig. 5.13).



Composition du fluide:

(A) NaCl 0,55 m

(B) NaCl 0,55 m+$NaHCO_3$ 0,4 m

(C) NaCl 0,55 m+$AlCl_3$ 0,1 m

(D) NaCl 0,55 m+$NaHCO_3$ 0,1 m+$AlCl_3$ 0,1 m

Figure 5.18: *Valeurs du pH, de l'alcalinité et du pe obtenus avec la modélisation PHREEQC pour la réaction de serpentinisation avec différentes compositions de fluide à 80 °C et pression ambiante.*

La Figure 5.19 montre les valeurs de log a_{H+} et log a_{OH-} obtenues pour chaque expérience à l'équilibre. Cette figure montre que le log a_{H+} (Fig. 5.18a) diminue de manière significative quand le système est à 80 °C, principalement pour les solutions composées de NaCl+$AlCl_3$ et NaCl+$NaHCO_3$+$AlCl_3$ (Fig. 5.19a). Tandis que, dans toutes les solutions, les valeurs du log a_{OH-} augmentent quand le système atteint 80 °C (Fig. 5.19b), ce qui est cohérent avec les valeurs de pH obtenues expérimentalement et calculées par le simulateur en fin de réaction.

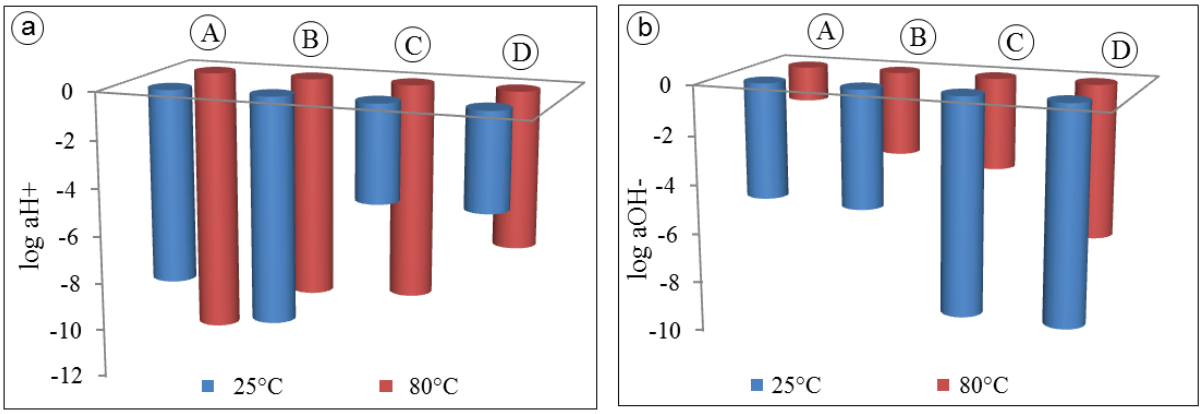


Figure 5.19: *(a) $loga_{H+}$ et (b) $loga_{OH-}$ pour chaque composition du fluide obtenus avec le logiciel PHREEQC: (A) NaCl, (B) $NaCl+NaHCO_3$, (C) $NaCl+AlCl_3$ et (D) $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$.*

Les concentrations de Fe, Mg et Si dans des solutions aqueuses obtenues à partir de la modélisation avec PHREEQC montre que les concentrations augmentent et atteignent environ les mêmes valeurs de concentration pour toutes les compositions du fluide lorsque le système est à 80 °C (Fig. 5.20), ce qui suggère la dissolution de l'olivine. Neubeck et al., (2014) ont réalisé la modélisation avec PHREEQC pour le Mg et le Fe. Nos valeurs de Mg se trouvent dans le même ordre de grandeur (~10^{-4} mol/Kg) que celui obtenu par ces auteurs dans des conditions similaires de réaction. Il en est même pour le fer (~10^{-6} mol/Kg). Le fait que les résultats obtenus par Neubeck et al., (2014) et cette étude sont très proches conduit à penser que le logiciel ne prend pas en considération l'effet de l'aluminium dans ces réactions.

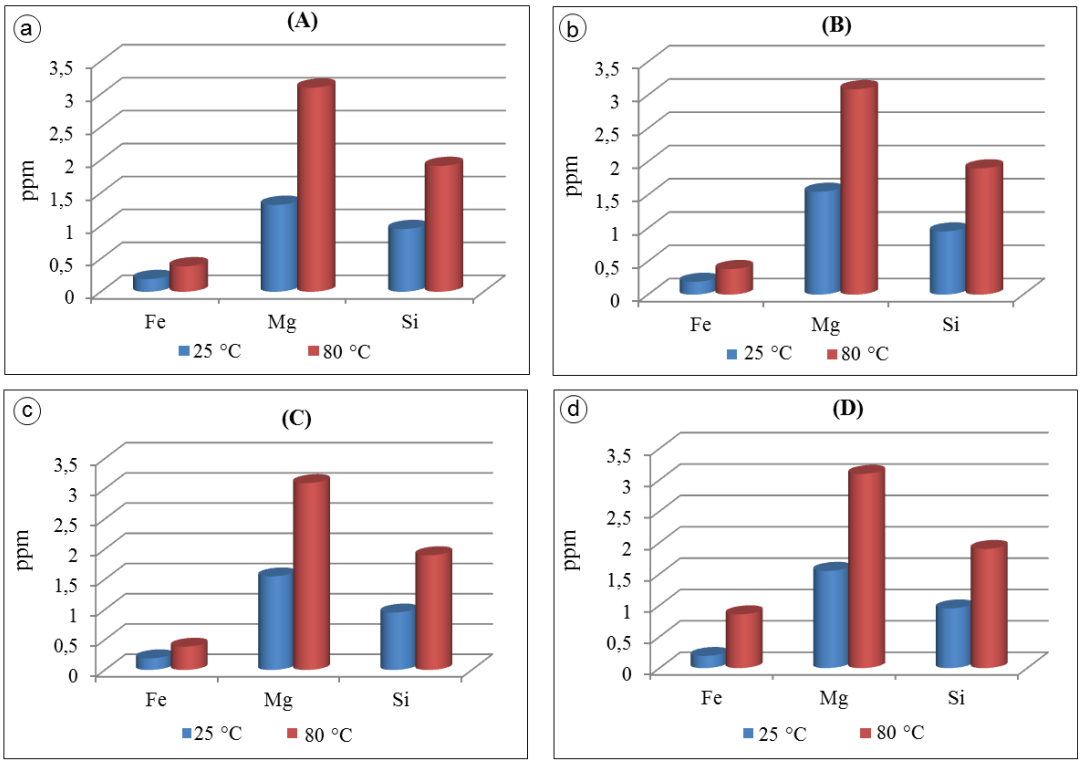


Figure 5.20: *Variation des concentrations des ions dans le fluide à 25 °C, puis lorsque le système atteint à 80 °C, obtenues à partir de la modélisation avec le logiciel PHREEQC. Composition du fluide: (A) NaCl, (B) NaCl+$NaHCO_3$, (C) NaCl+$AlCl_3$ et (D) NaCl+$NaHCO_3$+$AlCl_3$.*

Expérimentalement, il a été observé que les concentrations de Mg ont diminué et les concentrations de Si ont augmenté pour toutes les compositions de fluide avec le temps (Fig. 5.13). Cependant, dans la modélisation, l'équilibre chimique et le temps n'ont pas été pris en compte. Il n'est donc pas possible de déterminer l'évolution de ces espèces au cours du temps. L'expérience modélisée avec le fluide composé de NaCl+$NaHCO_3$+$AlCl_3$ montre la concentration la plus élevée de Fe à 80 °C (Fig. 5.20d), ce qui suggère qu'il peut se produire plus de précipitation de magnétite. De petits cristaux de magnétite ont d'ailleurs été observés par MEB dans les échantillons avec cette composition du fluide. Par DRX, il a été observé une raie à $2\theta = 31{,}19°$ qu'il n'était pas possible de quantifier du fait de la faible quantité précipitée.

Nous avons utilisé le logiciel EQ3/6 version 8.0a pour déterminer comment varient l'activité des espèces en solution et le pH en fonction du rapport eau/roche à l'équilibre à 80 °C. Comme précédemment, nous considérons que le rapport eau/roche n'a pas changé pendant la durée de ces réactions, la valeur log eau/roche employée dans cette étude est 0,30, représentée par la ligne rouge sur la Fig. 5.21, pour les solutions aqueuses en présence et en l'absence d'aluminium. Pour la solution en l'absence de l'aluminium, l'ion bicarbonate a été pris en considération pour cette modélisation, pH_i 9. Pour la solution en présence d'aluminium a été considéré un pH_i 4. Pour la solution aqueuse en présence d'Al (Fig. 5.21a), le pH est environ de 7,5; très proche de la valeur obtenue expérimentalement (pH 8 ± 1, Tableau 5.1). La concentration de magnésium se trouve bien inférieure par rapport à la concentration de silicium, conformément aux résultats expérimentaux (Fig. 5.8). Cependant, les valeurs des concentrations de ces deux éléments ne sont pas dans le même ordre de grandeur que les valeurs obtenues expérimentalement. La concentration de magnésium est de ~ 240 ppm tandis que la concentration de silicium est de ~ $2{,}8 \times 10^{-3}$ ppm selon le modèle. Les concentrations en magnésium et silicium semblent être constantes dans une gamme de rapport log eau/roche entre 0,3 et 1 (carré transparent). Cependant, il est possible de noter que quand le log eau/roche augmente (de droite à gauche), la concentration en magnésium tend à diminuer tandis que la concentration en silicium a une tendance à augmenter. La concentration d'aluminium pour le log eau/roche utilisé dans cette étude est inférieure à ~ 1×10^{-15} mol/Kg d'eau, cela suggère que l'aluminium a précipité dans des phases solides comme il a déterminé expérimentalement.

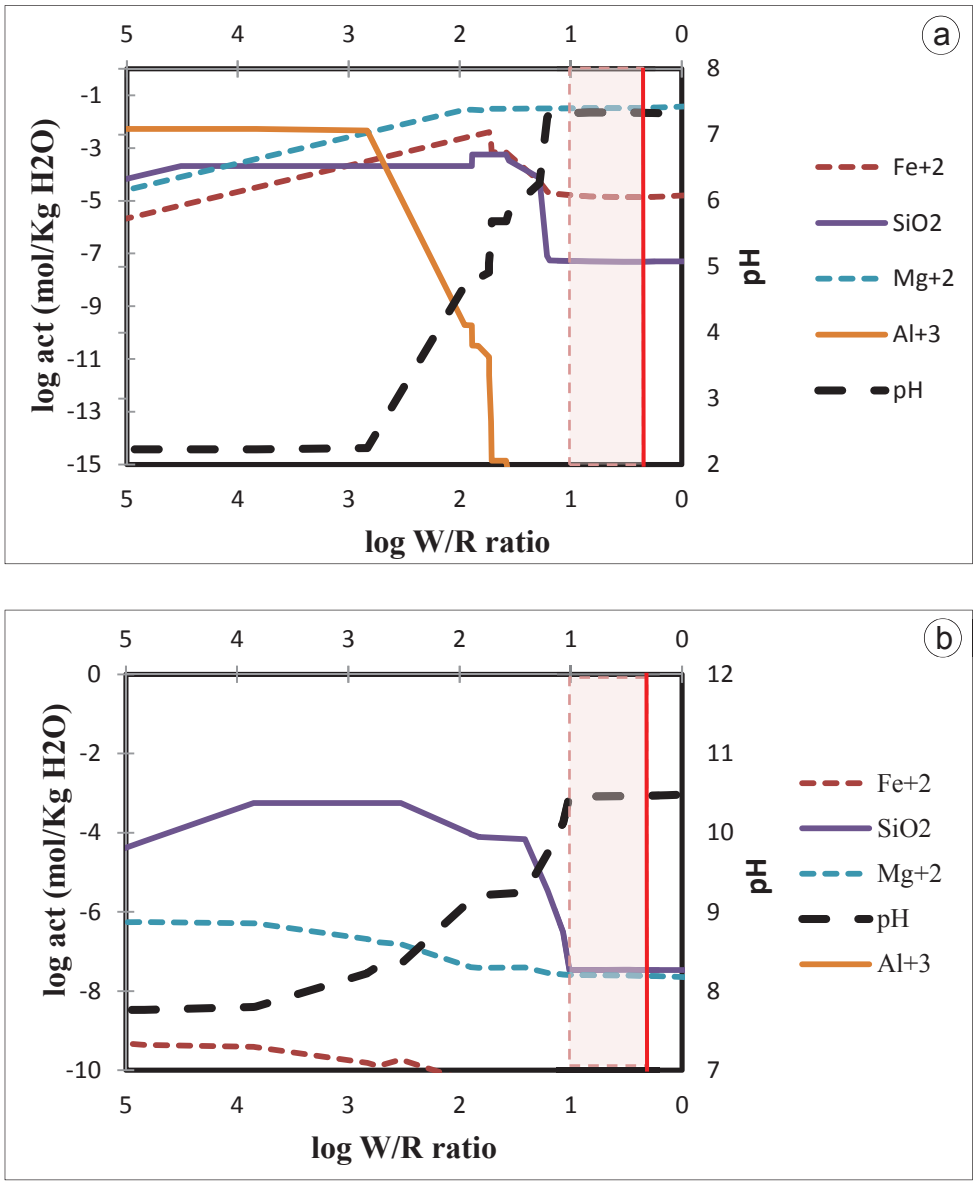


Figure 5.21: *Variation des concentrations de différentes espèces en solution et du pH en fonction du rapport log eau/roche (log W/R ratio) obtenus avec le logiciel EQ3/6 version 8.0a (a) avec Al à pH 4 et (b) sans Al à pH 9. La ligne rouge représente la valeur du rapport eau/roche employée dans cette étude.*

Pour la solution aqueuse en l'absence d'Al (Fig. 5.21b), le pH atteint une valeur de 10,5 à l'équilibre pour un rapport eau/roche égal à 2; très similaire à la valeur obtenue expérimentalement à la fin de ces réactions : 10 ± 1 (Tableau 5.1), et très proche de la valeur

calculée dans la section 5.2 (pH = 10,6). Les valeurs des concentrations de magnésium et de silicium se trouvent très proches pour cette composition de fluide, résultat très diffèrent de celui obtenu pour le fluide en présence d'aluminium (Fig. 5.21a). La concentration de magnésium est de ~ $3{,}0x10^{-3}$ ppm tandis que la concentration en silicium est ~ $2{,}3x10^{-3}$ ppm pour un rapport log eau/roche égal à 0,3. Ces valeurs correspondent à celles obtenues avec le logiciel PHREEQC, et sont très inférieures à celles obtenues expérimentalement.

La Fig. 5.21 montre clairement la différence du comportement et des concentrations de magnésium dans des solutions aqueuses en présence et en l'absence d'Al. Cette différence suggère l'effet qu'ont l'aluminium et le pH dans ces réactions. Pour comprendre pourquoi dans ces solutions, en absence et présence d'Al, il existe un facteur de 0,01 (~30/3000 ppm) entre les concentrations en magnésium obtenues expérimentalement, nous avons calculé avec le simulateur EQ3/6 version 8.0a, le log Q/K de la forsterite, de la brucite et de la serpentine à partir des données obtenues expérimentalement, dans le but de comprendre quelle(s) phase(s) minéral(es) contrôlent la concentration de magnésium dans le système en étude. Nous avons obtenu que les valeurs de log Q/K de la forsterite et de la brucite se trouvent très proches de zéro, c'est-à-dire proche à l'équilibre pour les deux compositions de fluide (Fig 5.22).

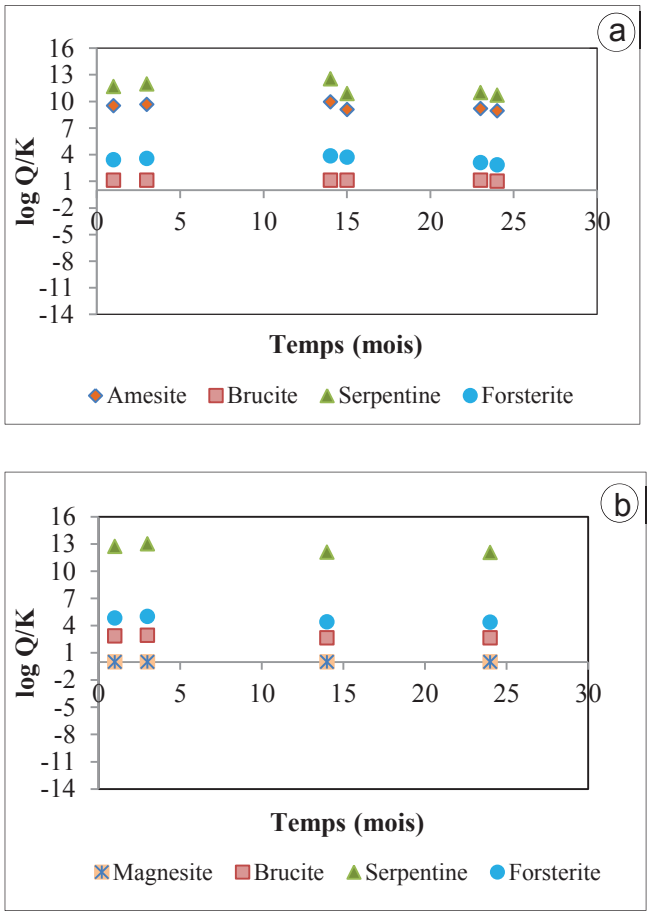


Figure 5.22: *log Q/K calculé à partir des données expérimentales avec le logiciel EQ3/6 version 8.0a pour les espèces qui ont le magnésium dans leur structure.*

Puisque la forstérite et la brucite contrôlent la concentration en magnésium dans les solutions en l'absence et en présence d'aluminium, nous avons déterminé, à partir des équations d'équilibre de la forstérite, la brucite et la serpentine, comment varie la concentration en magnésium en fonction du pH (Fig. 5.23). Pour tracer la Fig. 5.23, nous avons calculé les valeurs des constantes d'équilibre de formation K de ces trois minéraux à 80 °C à partir de l'application GEOPIG. Nous avons également établi une équation ([5.3], [5.4], [5.5]) pour chaque minéral à partir des réactions [5.7], [5.8] et [5.9] ; la valeur de la concentration de silicium employée pour les calculs est celle obtenue à la fin des expériences.

$$\underset{\text{Forsterite}}{Mg_2SiO_{4(s)}} + 4H^+_{(aq)} \rightleftarrows 2Mg^{2+}_{(aq)} + SiO_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} \quad K = 1{,}35\times10^{22} \qquad [5.7]$$

$$\log [Mg^{2+}] = -2pH + 12{,}76 \qquad [5.3]$$

$$\underset{\text{Brucite}}{Mg(OH)_{2(s)}} + 2H^{+} \rightleftarrows Mg^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \qquad K = 2{,}01\times10^{13} \qquad [5.8]$$

$$\log [Mg^{2+}] = -2pH + 13{,}303 \qquad [5.4]$$

$$\underset{\text{Serpentine}}{Mg_3Si_2O_5(OH)_{4(s)}} + 6H^{+}_{(aq)} \rightleftarrows 3Mg^{2+}_{(aq)} + 2SiO_{2(aq)} + 5H_2O_{(l)} \qquad K = 9{,}33\times10^{24} \qquad [5.9]$$

$$\log [Mg^{2+}] = -3pH + 6{,}07 \qquad [5.5]$$

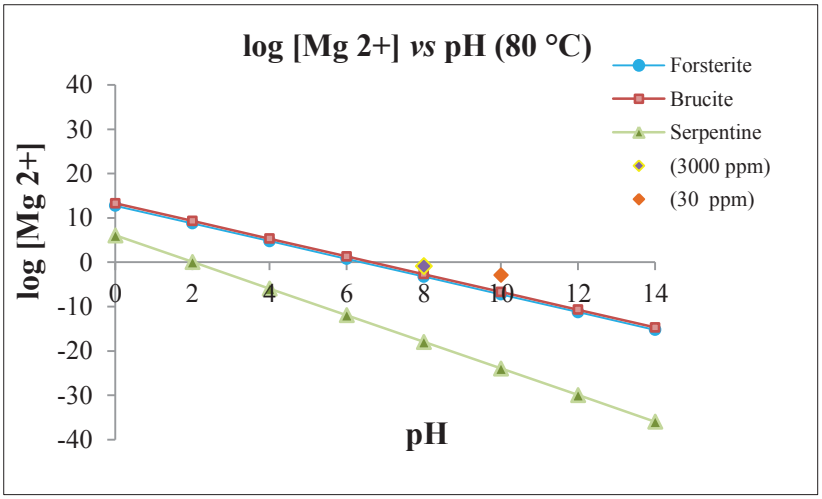


Figure 5.23: *Variation du log [Mg^{2+}] en fonction du pH pour la forstérite, la brucite et la serpentine.*

La Fig. 5.23 montre que les valeurs des concentrations de magnésium à l'équilibre avec la forstérite et la brucite sont les plus élevées et sont très proches, ce qui suggère qu'ils contrôlent la concentration de magnésium dans ces solutions, tandis que les valeurs de concentration de magnésium pour la serpentine se trouvent en-dessus. Thermodynamiquement, pour la forstérite, l'énergie libre de Gibbs a été calculée due à que cela est associée à la valeur de K. Les valeurs de ΔG obtenues pour la forstérite, la brucite et

la serpentine sont négatives donc les réactions sont spontanées pour les conditions de réaction employées dans cette étude.

Les valeurs obtenues expérimentalement des concentrations de Mg pour les solutions aqueuses en présence et absence d'Al sont représentés dans la Fig. 5.23. Pour la solution aqueuse en présence d'Al à pH 4, la concentration de Mg mesurée est ~ 3000 ppm, dans la Fig.5.23 cette valeur est très proche à zéro, ce suggère que la concentration de cet élément est supérieure à celle de la solution aqueuse sans Al à pH 9, où la concentration de magnésium est ~ 30 ppm. Ce résultat pourrait aussi expliquer l'élevée concentration de magnésium quand l'aluminium est présent.

La tendance que montre la Fig. 5.23 est très similaires à celle obtenue par différents auteurs qui ont étudié la dissolution de l'olivine à des températures comprises entre 25 et 150 °C (Pokrovsky & Schott, 2000 ; Giammar et al., 2005 ; Hänchen et al., 2006 ; Prigiobbe et al., 2009 ; Kaszuba et al., 2013), la figure a été tracée et se montre dans le Chapitre 1 de ce travail (Chapitre 1, § 3.1, Fig. 1.21). Ces auteurs ont déterminé que quand le pH augmente la dissolution de l'olivine diminue. Même tendance observée dans la Fig. 5.23. Cependant, nous pouvons dire que la présence d'aluminium dans ces solutions a un effet significatif du fait que dans des solutions aqueuses en présence d'aluminium à pH_f 8, nous avons obtenu les valeurs de magnésium plus hautes que dans les solutions aqueuses en l'absence d'aluminium à pH_f 10, où le pH est supérieur. Ce fait donne à penser que cet élément a un effet "particulier" dans la dissolution de l'olivine, il semble que l'étape déterminant dans la serpentinisation de l'olivine n'est pas la dissolution du minéral, peut-être est attribuée principalement à la précipitation des silicates.

Comme nous l'avons déterminé dans les Chapitres 3 et 4 de ce travail, la présence d'aluminium dans la réaction de serpentinisation accélère la vitesse de la réaction, et s'incorpore dans la structure de certains minéraux formés pendant la réaction, comme la lizardite riche en Al et l'amésite. Ces faits suggèrent que cet élément a un "rôle accélérateur" parce qu'il accélère/favorise la vitesse de la réaction. Cependant, comme il participe à la réaction, il ne peut pas être considéré comme un catalyseur. Avec le logiciel PHEEQC, nous avons calculé le rapport Al/Si. Celui-ci diminue d'un facteur deux, quand le système évolue de la température ambiante à 80 °C (Fig. 5.24) suggérant qu'il a effectivement tendance à précipiter, comme cela a été déterminé par EDX-SEM dans cette étude. Comme il a été

mentionné précédemment, dans toutes les expériences, la concentration d'Al était $< 1 \pm 0{,}03$ ppm pour les compositions de fluide qui avaient de l'Al, cela indique que l'Al a été incorporé dans les deux phases riches en aluminium : la lizardite et l'amésite.

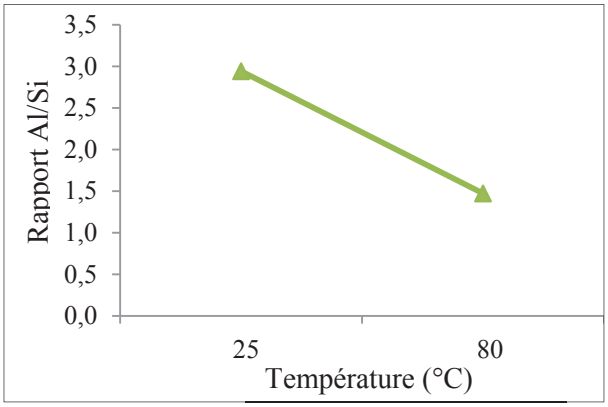


Figure 5.24: *Rapport Al/Si obtenu avec le logiciel PHEEQC pour les solutions en présence d'Al.*

Même si le pH contrôle la dissolution de la forstérite, la présence d'aluminium pourrait favoriser l'augmentation de la dissolution de ce minéral par la formation de complexes aluminosilicates en accord avec ce qui a été proposé par Salvi et al., 1998. Avec le logiciel PHEEQC, nous déterminons les espèces d'aluminium et de silicium qui peuvent se former en fonction au pH, pendant la réaction dans cette étude. Les espèces de silicium qui prévalent sont SiO_2, $NaHSiO_3$ et $HSiO_3^-$ à 25 °C. Cependant, avec le fluide de composition $NaCl+AlCl_3$ (Fig. 5.25a), il est possible d'observer que les concentrations de ces espèces augmentent avec le pH par rapport à ces déterminées pour le fluide composé de $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$ (Fig. 5.25b). Il est important de noter que la concentration de toutes ces espèces augmente avec la température pour les deux compositions de fluide.

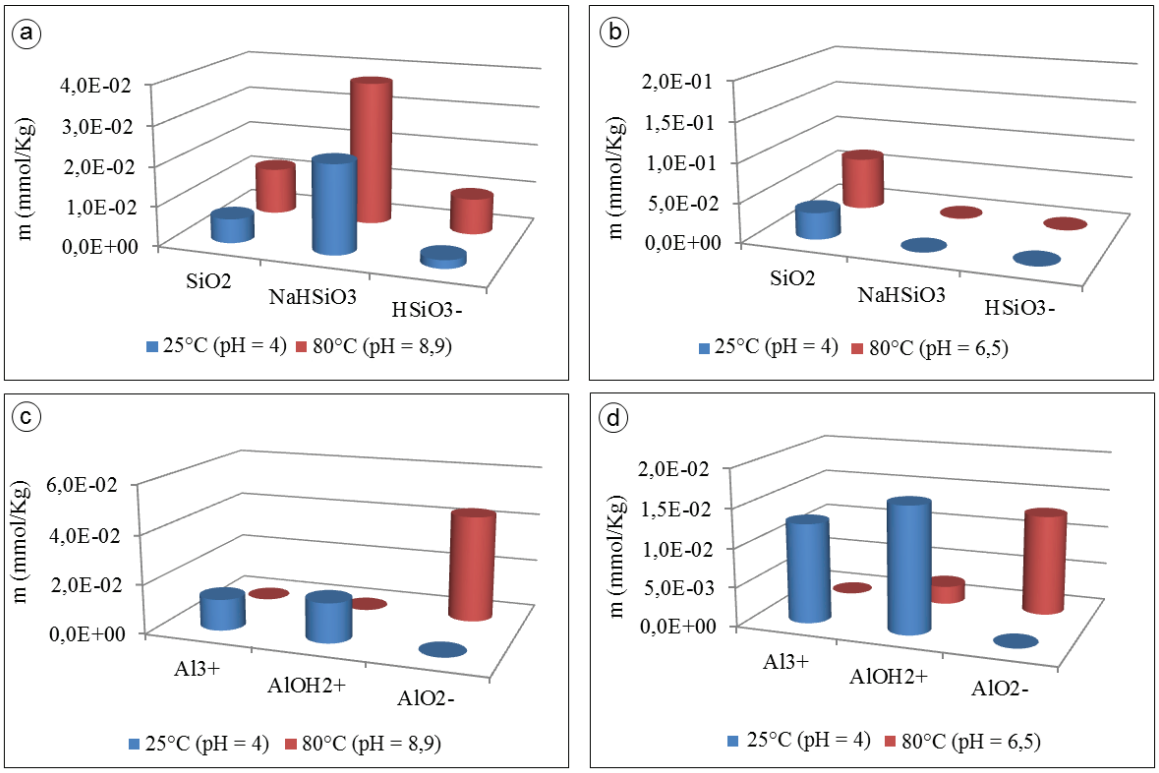


Figure 5.25: *Espèces de silicium et d'aluminium pouvant être formées en solution dans les conditions de réaction utilisées dans cette étude (a) et (b) avec une composition de $NaCl+AlCl_3$, (c) et (d) avec une composition de $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$.*

Les espèces prédominantes d'aluminiums formées sont Al^{3+} et $Al(OH)^{2+}$ à 25 °C et l'AlO_2^- à 80 °C pour les deux composition de fluide (Fig. 5.25c, 5.25d). Il est possible d'observer que la concentration des espèces Al^{3+} et $Al(OH)^{2+}$ diminuent significativement quand le système atteint les 80 °C, tandis que la concentration de l'espèce AlO_2^- augmente. Avec une composition de fluide composée de $NaCl+AlCl_3$ (Fig. 5.25c), la concentration d'AlO_2^- est environ de trois fois plus élevée qu'avec une composition de fluide composée de $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$ (Fig. 5.25d), possiblement due à l'augmentation du pH. L'espèce $Al(OH)^{2+}$ est la base conjuguée d'Al^{3+} et pour cette raison sa présence est observée à pH 4. A pH acide, l'espèce prédominante est l'ion Al^{3+} (réaction [5.10]) (Pokrovski et al., 1996; Zotov and Keppler, 1998) et lorsque le pH augmente, l'espèce prédominante est $Al(OH)_4^-$ (réaction [5.11]) (Castet et al., 1993, Wesolowski and Palmer, 1994; Salvi et al., 1998).

$$Al(OH)_{3(s)} + 3\ H_3O^+_{(aq)} \rightleftharpoons Al^{3+}_{(aq)} + 6\ H_2O_{(l)} \quad [5.10]$$

$$Al(OH)_{3\ (s)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons Al(OH)_4^-{}_{(aq)} \quad [5.11]$$

Ainsi, dans un milieu basique l'$Al(OH)_4^-$ est dissous (déshydraté) spontanément en AlO_2^- (réaction [5.12]) (McQuarrie et al., 2000). Par conséquent avec la modélisation il n'a pas été observé la formation d'$Al(OH)_4^-$ sinon directement d'AlO_2^-, donc quand le pH augmente la concentration de cette espèce se remonte, comme le montre les Fig. 5.25c et Fig. 5.25d.

$$Al(OH)_4^-{}_{(aq)} \rightleftharpoons AlO_2^-{}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \quad [5.12]$$

Ces résultats suggèrent qu'à 80 °C la formation de différentes espèces de Si et Al est possible en fonction au pH. Dans la modélisation il n'y pas été obtenu la formation d'aucune complexe d'Al-Si due à que jusqu'au aujourd'hui il n'existe pas une base de données disponible pour sa simulation, donc le logiciel ne peux pas reproduire l'effet de l'aluminium qui a lieu dans nos expériences comme mentionné précédemment. Cependant, dans ce travail de thèse nous avons avancé l'hypothèse que la formation de ces complexes favorise la serpentinisation de l'olivine à travers un mécanisme de dissolution-complexation-précipitation (Chapitre 3) à haute température. Cela est envisageable à plus basse température comme la vitesse de la réaction de serpentinisation augmente quand le pH augmente.

Phase gazeuse

La modélisation a montré que dans les conditions expérimentales utilisées dans cette étude, il peut y avoir formation d'H_2, CH_4, CO, CO_2 principalement ainsi que de C_2H_6 comme composé de poids moléculaire plus élevé (Fig. 5.26). Nous avons pu observer qu'à 80 °C les concentrations de tous les gaz augmentent par rapport à la température de départ (ambiante), sauf la concentration du CO_2 qui diminue; ce suggère que la réaction peut se produire.

Pour les trois compositions du fluide, la quantité de nmol/g olivine obtenus d'H_2 se trouve beaucoup plus haut que les valeurs obtenues pour le CH_4, comme il a été obtenu expérimentalement, donc ces résultats suggèrent que dans ce système la formation d'H_2 est

plus rapide que sa consommation dans la réaction, ainsi le rapport H_2/CH_4 augmente. Bien que les valeurs, obtenues expérimentalement de nmol/g d'olivine pour toutes les compositions de fluide, soient supérieures à celles obtenues par la modélisation, le même rapport nmol/g roche (128 ± 3,8 nmol/g d'H_2) a été obtenu pour le fluide composé de $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$ après 24 mois de réaction et par la modélisation (129 nmol/Kg).

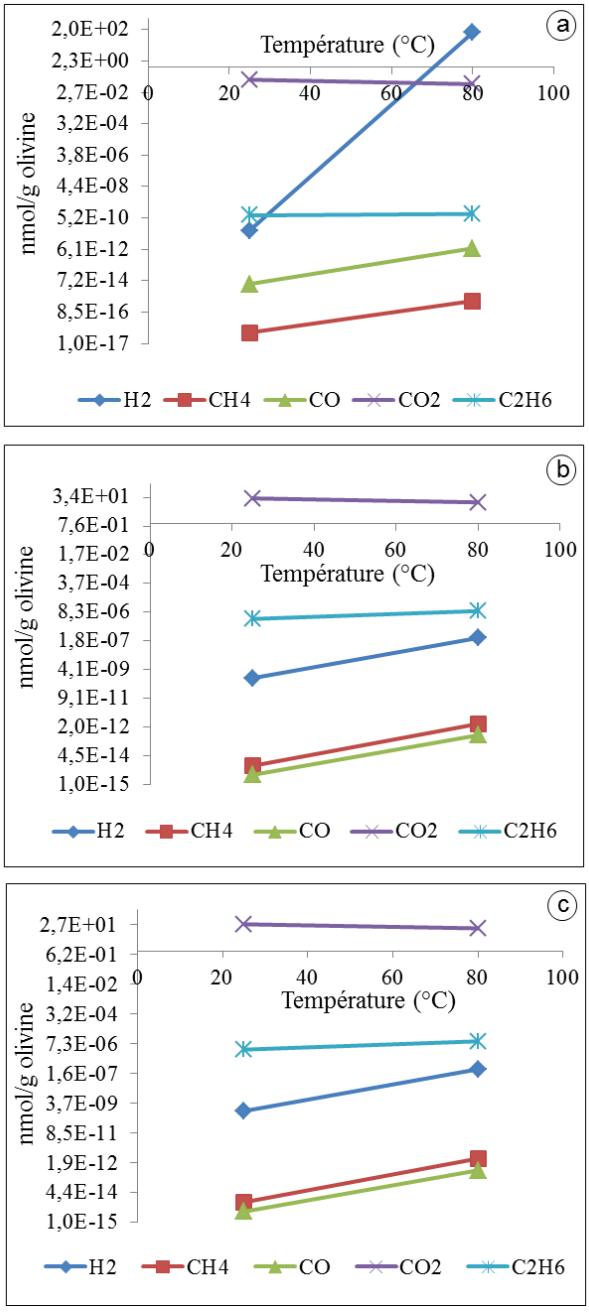


Figure 5.26: *Gaz formés à partir de la réaction de serpentinisation à 80 °C pression ambiante, données obtenues par le logiciel PHREEQC. (a) $NaCl+NaHCO_3$, (b) $NaCl+AlCl_3$ et (c) $NaCl+NaHCO_3+AlCl_3$.*

A partir des interactions roche-fluide dans des environnements réducteurs, l'abondance d'H_2 peut déplacer l'équilibre de la réaction [1.8] vers la droite, favorisant la réduction du carbone inorganique, pour une température donnée. Plusieurs études ont montré que la spéciation de carbone formée dans un environnement dépend principalement de son état d'oxydation (Jakobsson and Oskarsson, 1990, 1994). Dans le manteau supérieur peu profond, le CO_2 est l'espèce prédominante de carbone avec une présence faible ou nulle de méthane ou d'autres formes d'espèces de carbone réduites (Jakobsson and Oskarsson, 1990, 1994; Mathez, 1984; Kelley, 1996; McCollom, 2013). Thermodynamiquement, le CO_2 est plus stable que le CH_4 à des températures élevées. Toutefois, lorsque la température diminue, le CH_4 est plus stable que le CO_2 (McCollom and Seewald 2007; McCollom, 2008; McCollom, 2013) selon l'évolution du log K de la réaction [1.8] (Chapitre 1, § 3.2).

Conclusions

Les résultats obtenus dans cette étude, montrent que la serpentinsation de l'olivine peut avoir lieu à basse température (80 °C, ici) et pression ambiante. La présence de magnétite suggère que le Fe(II) provenant de la dissolution de l'olivine a été oxydé en Fe(III) et l'hydrogène de l'eau a été réduit en H_2, comme observée expérimentalement. Une partie de l'H_2 formé a pu réduire le CO_2 par une réaction de type Fischer-Tropsch pour produire CH_4 et dans rares cas, éthane et propane. Comme dans des systèmes naturels, cette réaction est associée à des conditions fortement réductrices, comme déterminé avec le simulateur PHREEQC. La source de CO_2 et de HCO_3^- dans les systèmes naturels dérive de l'eau de mer ou de l'eau météorique au niveau des fractures (40 – 90 °C).

A partir de cette étude, nous avons déterminé que la composition du fluide riche en aluminium et ions bicarbonates est un paramètre important à considérer pour que la réaction de serpentinisation puisse se produire efficacement, comparé avec les autres études effectuées à des conditions similaires. La présence de ces deux espèces dans le fluide accélère la vitesse de la réaction de serpentinisation, même à 80 °C. Le fait que dans ces réactions le pH augmente pour toutes les compositions de fluide employées dans cette étude, a permis de reproduire expérimentalement les conditions des systèmes hydrothermaux à basses conditions de température comme le type « Lost City » au niveau des dorsales médio-océaniques et les

ophiolites au niveau des marges continentaux caractérises par des températures comprises entre 40 – 91 °C et un pH entre 9 – 11.

Conclusions générales et perspectives

Le but de cette étude fut d'effectuer une série d'expériences pour simuler des conditions proches de celles des systèmes hydrothermaux naturels, afin d'évaluer la cinétique et le mécanisme de la réaction de serpentinisation à haute pression et température. De plus, ce travail a porté sur l'étude de la formation d'H_2 et de CH_4 à basse température et pression ambiante. Cette étude a permis d'évaluer les interactions chimiques entre les deux principaux minéraux constituant des roches ultrabasiques, l'olivine et le pyroxène, avec une solution aqueuse simulant l'eau de mer, riche en aluminium et/ou ions bicarbonates, à des compositions et pH différentes. L'étude de l'interaction minéral-fluide a permis de caractériser le rôle de la composition chimique du fluide hydrothermal sur la cinétique et les mécanismes de serpentinisation des roches ultrabasiques qui peuvent avoir lieu dans différents contextes géologiques comme par exemple au niveau des dorsales océaniques à haute pression et température et au long de la marge continentale comme dans les séquences ophiolitiques à basse pression et température.

Dans cette étude, une série d'expériences en condition de haute pression et température ont été réalisées, à 200 °C, 340 °C et 200 MPa, en cellule à enclume de diamant dite de basse pression (lp-DAC) dans le but de simuler les conditions hydrothermales océaniques et de suivre la réaction de serpentinisation *in situ*. A partir de ces expériences, nous avons déterminé que la présence d'aluminium en conditions hydrothermales a un effet contraire sur la cinétique de la réaction de serpentinisation de l'olivine par rapport à celle de l'orthopyroxène. Il a été constaté que l'aluminium accélère la vitesse de serpentinisation de l'olivine et ralentit la vitesse de serpentinisation de l'orthopyroxène. Dans ces expériences, à 340 °C, un pourcentage élevé de conversion d'olivine en serpentine (74 %) a été obtenu après 6 jours en présence d'aluminium, tandis que le pourcentage de conversion de l'orthopyroxène en serpentine peu cristallisée (proto-serpentine) a été de 11 %. Cependant, en l'absence d'aluminium, la conversion de l'orthopyroxène en serpentine a été rapide (48 % en 6 jours). Nous avons proposé que cet effet contrasté de la cinétique de réaction de l'olivine et l'orthopyroxène résulte des différences de charge à la surface de ces minéraux pendant la dissolution et la complexation, ou non, de l'aluminium à leur surface et dans la solution. Dans une gamme entre $4 < pH < 10$ la surface de l'olivine est chargé positivement tandis que celle de l'orthopyroxène est neutre. La formation du complexe $Al(OH)_4^-$ prédominant dans cette gamme de pH peut être adsorbé sur la surface de l'olivine, alors que cela n'est pas possible sur la surface de l'orthopyroxène. Dans ce sens, nous avons proposé que l'effet de l'Al sur la cinétique de l'olivine résulte d'un mécanisme de dissolution-complexation-précipitation.

Dans les expériences avec l'olivine et olivine+orthopyroxène, nous avons déterminé la précipitation de serpentine et magnétite. La précipitation de proto-serpentine a été le seul produit de réaction identifié dans l'expérience avec l'orthopyroxène. Les résultats ont montré que la serpentine formée ici est riche en aluminium, ce qui suggère que l'aluminium a un effet non seulement sur la vitesse de serpentinisation de l'olivine, mais aussi sur la composition des produits de réaction. La formation de la magnétite suggère que l'H_2 s'est formé à partir de la réduction de l'eau par les ions ferreux [Fe(II)] qui se trouvant dans l'olivine. Dans la réaction de serpentinisation, les ions Fe (II) sont oxydés par l'eau en ions ferriques [Fe (III)], précipitant principalement dans la magnétite (Fe_3O_4) ainsi que dans la serpentine. Cependant, l'absence de magnétite dans des expériences avec l'orthopyroxène et l'olivine+orthopyroxène ne l'exclut pas puisque le Fe(III) peut être intégré dans la structure de la serpentine. Dans les systèmes naturels, où l'aluminium est présent comme dans des contacts métasomatiques combinés à des systèmes mafiques ou ultramafiques et en cumulats troctolites associés à l'interface olivine-plagioclase, la réaction dominante est celle de la serpentinisation de l'olivine et non de l'orthopyroxène.

De plus, à partir de cette étude à haute pression et température, la cinétique de serpentinisation de l'olivine a été étudiée en conditions hydrothermales alcalines. Il a été déterminé que celle-ci est plus favorisée en conditions basiques qu'en conditions acides, dans des solutions aqueuses riches en aluminium et/ou ions (bi)-carbonates (pH tamponnés avec NaOH). Il a également été constaté, dans la réaction de serpentinisation de l'olivine, que quand le pH augmente, la vitesse de serpentinisation augmente. De plus, selon le pH, il a été déterminé que la vitesse de serpentinisation de l'olivine présente une tendance contraire à celle de sa vitesse de dissolution: quand le pH augmente, la vitesse de dissolution du minéral diminue, alors que la vitesse de serpentinisation augmente légèrement. A partir de cette observation, nous avons établi que la cinétique de la réaction de serpentinisation de l'olivine est contrôlée par la précipitation de la serpentine, enrichie en Al dans nos expériences (et par autres produits de réactions), et non par la dissolution de l'olivine, spécifiquement à pH > 5. Les résultats associés à l'effet du pH sur la serpentinisation de l'olivine suggerent que n'est pas lié à la présence Al, cet élément affecte essentiellement la cinétique de la réaction. Ainsi, une question importante découle : quel est le rôle relatif des espèces carbonatées et du pH sur la cinétique de serpentinisation?

Dans cette partie de l'étude, un pourcentage élevé de conversion de l'olivine en serpentine a été obtenu ; surtout pour les expériences effectuées à 340 °C (81 % en ~ 18 h). La formation de serpentine et de magnétite a également été identifiée dans les réactions. Avec la solution aqueuse contenant HCO_3^-, le seul type de serpentine identifié a été le chrysotile ; tandis que quand l'Al est présent (solutions aqueuses contenant Al et Al+HCO_3^-), de la lizardite a été formée. A 340 °C, la précipitation de magnétite est plus abondante qu'à 200 °C, néanmoins le Fe(III) peut être incorporé dans la structure de la serpentine. Dans les expériences effectuées à pH 14, la précipitation de la brucite prédomine ; tandis que dans celles effectuées à pH 9 la précipitation de la magnésite ($MgCO_3$) prédomine. La formation de $MgCO_3$ suggère que le carbone provenant des ions HCO_3^- a été transformé en carbone inorganique solide. Il pourrait donc être possible de piéger le carbone sous la forme de carbonates dans des systèmes naturels, en particulier dans les systèmes hydrothermaux, où le fluide hydrothermal peut être enrichi en CO_2 ou HCO_3^- d'origine magmatique ou provenant de l'eau de mer, avec un pH variant fortement suivant les conditions de température.

D'autre part, les expériences de serpentinisation de l'olivine réalisées dans cette étude en conditions de basse température (80 °C) et à pression ambiante, avec des solutions aqueuses riches en aluminium et ions bicarbonates pendant 1 à 24 mois, ont permis de déterminer la formation d'H_2 et de CH_4, ainsi que CO et CO_2. La détermination de CH_4 et d'autres composés organiques, tels que l'éthane et le propane, suggère que l'H_2 peut réduire le CO_2 par la réaction type Fischer-Tropsch.

Cette étude décrit pour la première fois, la formation de serpentine à basse température et pression ambiante. Ce minéral a été identifié dès un mois de réaction pour toutes les compositions de fluide. D'autres phases minérales telles que le talc, l'amésite, la brucite, la magnétite et la magnésite ont également été identifiées. Avec un fluide contenant de l'Al à pH_i 4, à la fin des expériences, la formation de lizardite, amésite, brucite et magnétite a été identifiée. La lizardite formée s'enrichit en Al au cours du temps jusqu'à former de l'amésite. Avec des fluides contenant des ions bicarbonates à pH_i 9, la précipitation de serpentine, magnésite et magnétite a été observées. Avec un fluide contenant Al+HCO_3^- à pH_i 4, la formation de serpentine et de talc a été identifiée par EDX-SEM.

Les analyses de la phase aqueuse ont montré deux ordres de grandeurs de différence entre les concentrations de Mg des solutions aqueuses avec et sans aluminium. En présence d'Al, une concentration de ~ 3000 ppm de Mg a été obtenue, tandis qu'en l'absence d'Al une

concentration de ~ 30 ppm de Mg a été mesurée. Cette différence de concentration très marquée laisse à penser que pour les solutions en présence d'Al, le magnésium provenant de la dissolution de l'olivine est resté en solution du fait de la précipitation de lizardite riche en aluminium, puis la formation d'amésite. En l'absence d'Al, la précipitation de lizardite riche en magnésium et de carbonate prédomine. Les teneurs en magnésium sont donc plus basses dans ces solutions.

Dans la littérature, il existe un nombre très limité de références d'études expérimentales de la réaction de serpentinisation à des basses conditions de pression et température. Cette étude apporte de nouveaux résultats dans des conditions qui permettent de favoriser cette réaction. Etant données que les fluides riches en aluminium et en ions bicarbonates favorisent la formation d'H_2 et de CH_4. A pH 11, en présence Al la formation d'H_2 est favorisée, et quand HCO_3^-/CO_3^{2-} la formation de CH_4 est favorisée. La formation d'H_2 suggère la réduction de l'eau à partir de la réaction de serpentinisation, donc l'oxydation du fer dans ces expériences. Il serait donc intéressant d'effectuer de nouvelles études pour définir plus précisément les conditions optimales de la production d'H_2 à des basses tempérautes du fait de l'intérêt qu'il suscite aujourd'hui tant un vecteur énergétique.

Enfin, les résultats obtenus dans cette étude montrent que : 1) la cinétique de serpentinisation est très influencée par un fluide hydrothermal avec une chimie légèrement plus complexe. En fait, l'aluminium et les ions bicarbonates modifient la vitesse de réaction. La réaction peut donc être accélérée et ainsi accessible à une échelle de temps industrielle, 2) la production d'H_2 peut être associée indirectement à la formation de minéraux carbonatés comme la magnésite ($MgCO_3$) qui permet de stocker le CO_2 sous une forme stable à long terme, et 3) à 80 °C et pression ambiante, tous ces effets sont observables, mais avec des cinétiques plus lentes.

Perspectives

Des résultats obtenus à partir de cette étude, differentes questionnes se possen :

- Quel est le rôle relatif des espèces carbonatées (HCO_3^-/CO_3^{2-}) et du pH sur la serpentinisation de l'olivine ?

- Quel est le rôle de l'aluminium sur la serpentinisation de l'Opx? Pourquoi la réaction est-elle ralentie en présence d'aluminium ?

Nous proposons la réalisation d'approches expérimentales de la réaction de serpentinisation en lp-DAC avec l'olivine, en utilisant un fluide enrichi en $Al+HCO_3^-$ à pH 3 et pH 14, et expériences avec l'Opx à pH > 7 pour evaluer si la cinétique est favorisée à pH basiques.

Jusuqu'ai aujourd'hui, il n'existe pas ou il n'est pas disponible une basse de données à HT-HP de modélisation thermodynamique qui aide à comprendre/connaître l'effect de l'aluminium dans la réaction de serpentinisation:

- Les diferents spéciations d'Al et/ou Al-Si qui peuvent se former à diffrentes valeurs de pH.
- Nature de la surface de l'olivine et de l'orthopyroxène (charge, pH-zpc) selon le pH.

Finalement, il serait très interessante d'effectuer expériences encore plus proches des systèmes naturels en substituant la forme d'Al employée dans cette étude (microsphères de rubis, Al_2O_3 et sel dissout d'$AlCl_3$) par minéraux qui contiennent Al, comme par exemple le plagioclase ou le spinelle, car ceux-ci se trouvent souvent associés à l'olivine.

Références bibliographiques

A

Abrajano, T.A., Sturchio, N.C., Kennedy, B.M., Lyon, G.L., Muehlenbachs, K., Bohlke, J.K., 1990. Geochemistry of reduced gas related to serpentinization of the Zambales ophiolite, Philippines. Appl. Geochem. 5, 625–630.

Albino, G.V., 1995. Iron-and aluminum-rich serpentine and chlorite from the Boundary Ultramafic Complex, Cape Smith Belt, New Quebec.

Allen, D.E., Seyfried Jr, W.E., 2004. Serpentinization and heat generation: constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 1347–1354.

Amend, J.P., Shock, E.L., 1998. Energetics of amino acid synthesis in hydrothermal ecosystems. Science 281, 1659–1662.

Anderson, D.L., Bass, J.D., 1984. Mineralogy and composition of the upper mantle. Geophys. Res. Lett. 11, 637–640.

Andreani, M., Daniel, I., Pollet-Villard, M., 2013. Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. Am. Mineral. 98, 1738–1744.

Andreani, M., Grauby, O., Baronnet, A., Muñoz, M., 2008. Occurrence, composition and growth of polyhedral serpentine. Eur. J. Mineral. 20, 159–171.

Andreani, M., Munoz, M., Marcaillou, C., Delacour, A., 2013. µXANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization. Lithos 178, 70–83.

Auzende, A.L., 2003. Evolution des microstructures des serpentinites en contexte convergent: effet du degré de métamorphisme et de la déformation. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.

Avrami, M., 1939. Kinetics of phase change. I General theory. J. Chem. Phys. 7, 1103–1112.

B

Barnes, I., LaMarche, V.C., Himmelberg, G., 1967. Geochemical evidence of present-day serpentinization. Science 156, 830–832.

Barnes, I., O'Neil, J.R., 1971. Calcium-magnesium carbonate solid solutions from Holocene conglomerate cements and travertines in the Coast Range of California. Geochim. Cosmochim. Acta 35, 699–718.

Barnes, I., O'Neil, J.R., 1969. The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization, western United States. Geol. Soc. Am. Bull. 80, 1947–1960.

Barnes, I., O'neil, J.R., Trescases, J.-J., 1978. Present day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 144–145.

Batuev, B.N., Krotov, A.G., Markov, V.F., Cherkashov, G.A., Krasnov, S., Lisitsin, Y.D., 1994. Massive sulfide deposits discovered and sampled at 14 45'N. -Atl. Ridge BRIDGE News 6, 6410.

Benco, L., Smrcok, L., 1998. Hartree-Fock study of pressure-induced strengthening of hydrogen bonding in lizardite-1*T*. Eur. J. Mineral. 10, 483–490.

Bender, M., Broecker, W., Gornitz, V., Middel, U., Kay, R., Sun, S.-S., Biscaye, P., 1971. Geochemistry of three cores from the East Pacific Rise. Earth Planet. Sci. Lett. 12, 425–433.

Berman, R.G., 1988. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2. J. Petrol. 29, 445–522.

Berman, R.G., Engi, M., Greenwood, H.J., Brown, T.H., 1986. Derivation of Internally-Consistent Thermodynamic Data by the Technique of Mathematical Programming: a Review with Application the System MgO-SiO_2-H_2O. J. Petrol. 27, 1331–1364.

Berndt, M.E., Allen, D.E., Seyfried, W.E., 1996. Reduction of CO_2 during serpentinization of olivine at 300 °C and 500 bar. Geology 24, 351–354.

Blum, A., Lasaga, A, 1988. Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. Nature 331, 431–433.

Bonatti, E., Joensuu, O., 1966. Deep-sea iron deposit from the South Pacific. Science 154, 643–645.

Bonatti, E., Michael, P.J., 1989. Mantle peridotites from continental rifts to ocean basins to subduction zones. Earth Planet. Sci. Lett. 91, 297–311.

Bose, K., Ganguly, J., 1995. Experimental and theoretical studies of the stabilities of talc, antigorite and phase A at high pressures with applications to subduction processes. Earth Planet. Sci. Lett. 136, 109–121.

Bostrom, K., Peterson, M.N.A., 1966. Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise. Econ. Geol. 61, 1258–1265.

Bouvier, A., Blichert-Toft, J., Moynier, F., Vervoort, J.D., Albarede, F., 2007. Pb–Pb dating constraints on the accretion and cooling history of chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 1583–1604.

Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., Storey, M., Télouk, P., Albarède, F., 2003. ^{142}Nd evidence for early Earth differentiation. Earth Planet. Sci. Lett. 214, 427–442.

Brandes, J.A., Devol, A.H., Yoshinari, T., Jayakumar, D.A., Naqvi, S.W.A., 1998. Isotopic composition of nitrate in the central Arabian Sea and eastern tropical North Pacific: A tracer for mixing and nitrogen cycles. Limnol. Oceanogr. 43, 1680–1689.

Brantley, S.L., 2008. Kinetics of mineral dissolution, in: Kinetics of Water-Rock Interaction. Springer, pp. 151–210.

Brantley, S.L., Kubicki, J.D., White, A.F., 2008. Kinetics of water-rock interaction. Springer.

Brault, M., Simoneit, B.R.T., Marty, J.C., Saliot, A., 1988. Hydrocarbons in waters and particulate material from hydrothermal environments at the East Pacific Rise, 13 N. Org. Geochem. 12, 209–219.

Brazelton, W.J., Nelson, B., Schrenk, M.O., 2012. Metagenomic evidence for H_2 oxidation and H_2 production by serpentinite-hosted subsurface microbial communities. Front. Microbiol. 2.

Bridgman, P.W., 1940. The Compression of 46 Substances to 50,000 kg/cm^2, in: Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. JSTOR, pp. 21–51.

Bromiley, G.D., Pawley, A.R., 2003. The stability of antigorite in the systems MgO-SiO_2-H_2O (MSH) and MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O (MASH): The effects of Al^{3+} substitution on high-pressure stability. Am. Mineral. 88, 99–108.

Bruni, J., Canepa, M., Chiodini, G., Cioni, R., Cipolli, F., Longinelli, A., Marini, L., Ottonello, G., Zuccolini, M.V., 2002. Irreversible water–rock mass transfer accompanying the generation of the neutral, Mg–HCO_3 and high-pH, Ca–OH spring waters of the Genova province, Italy. Appl. Geochem. 17, 455–474.

C

Cannat, M., 1993. Emplacement of mantle rocks in the seafloor at mid-ocean ridges. J. Geophys. Res. Solid Earth 1978–2012 98, 4163–4172.

Cannat, M., Mevel, C., Maia, M., Deplus, C., Durand, C., Gente, P., Agrinier, P., Belarouchi, A., Dubuisson, G., Humler, E., 1995. Thin crust, ultramafic exposures, and rugged faulting patterns at the Mid-Atlantic Ridge (22–24 N). Geology 23, 49–52.

Carmichael, D.M., 1969. On the mechanism of prograde metamorphic reactions in quartz-bearing pelitic rocks. Contrib. Mineral. Petrol. 20, 244–267.

Caruso, L.J., Chernosky, J.V., 1979. The stability of lizardite. Can. Mineral. 17, 757–769.

Castet, S., Dandurand, J.-L., Schott, J., Gout, R., 1993. Boehmite solubility and aqueous aluminum speciation in hydrothermal solutions (90–350 °C): experimental study and modeling. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 4869–4884.

Chapman, J.A., Zussman, J., 1959. Further electron optical observations on crystals of antigorite. Acta Crystallogr. 12, 550–552.

Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Holm, N., 2002. Geochemistry of high H_2 and CH_4 vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14′N, MAR). Chem. Geol. 191, 345–359.

Chavagnac, V., Monnin, C., Ceuleneer, G., Boulart, C., Hoareau, G., 2013. Characterization of hyperalkaline fluids produced by low-temperature serpentinization of mantle peridotites in the Oman and Ligurian ophiolites. Geochem. Geophys. Geosystems 14, 2496–2522.

Chavagnac, V., Monnin, C., Ceuleneer, G., Boulart, C., Hoareau, G., 2013. Characterization of hyperalkaline fluids produced by low-temperature serpentinization of mantle peridotites in the Oman and Ligurian ophiolites. Geochem. Geophys. Geosystems 14, 2496–2522.

Chen, H.L., Lee, H.M., Chen, S.H., Chao, Y., Chang, M.B., 2008a. Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production—interaction, integration, and prospects. Appl. Catal. B Environ. 85, 1–9.

Chen, Y., Brantley, S.L., 2000. Dissolution of forsteritic olivine at 65 °C and 2< pH< 5. Chem. Geol. 165, 267–281.

Chernosky, J.V., Berman, R.G., Bryndzia, L.T., 1988. Stability, phase relations, and thermodynamic properties of chlorite and serpentine group minerals. Rev. Mineral. Geochem. 19, 295–346.

Chervin, J.C., Canny, B., Besson, J.M., Pruzan, P., 1995. A diamond anvil cell for IR microspectroscopy. Rev. Sci. Instrum. 66, 2595–2598.

Chervin, J.C., Canny, B., Mancinelli, M., 2001. Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells. Int. J. High Press. Res. 21, 305–314.

Christian, J.W., 1965. The Theory of Transformations in Metals and Alloys (Part I+ II). Pergamon Press.

Church, W. t, Stevens, R.K., 1971. Early Paleozoic ophiolite complexes of the Newfoundland Appalachians as mantle-oceanic crust sequences. J. Geophys. Res. 76, 1460–1466.

Church, W.R., Riccio, L., 1977. Fractionation trends in the Bay of Islands ophiolite of Newfoundland: polycyclic cumulate sequences in ophiolites and their classification. Can. J. Earth Sci. 14, 1156–1165.

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_2 sequestration in serpentinite aquifers. Appl. Geochem. 19, 787–802.

Clenet, H., 2009. Télédétection hyperspectrale: minéralogie et pétrologie, application au volcan Syrtis Major (Mars) et à l'ophiolite d'Oman. Université Paul Sabatier-Toulouse III.

Corliss, J.B., 1971. The origin of metal-bearing submarine hydrothermal solutions. J. Geophys. Res. 76, 8128–8138.

Corliss, J.B., Dymond, J., 1979. on the Galapagos Rift. Science 203, 16.

D

Datchi, F., Dewaele, A., Loubeyre, P., Letoullec, R., Le Godec, Y., Canny, B., 2007. Optical pressure sensors for high-pressure–high-temperature studies in a diamond anvil cell. High Press. Res. 27, 447–463.

Davis, A.R., Oliver, B.G., 1972. A vibrational-spectroscopic study of the species present in the CO_2- H_2O system. J. Solut. Chem. 1, 329–339.

Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., Hattori, K., 2013. Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. Lithos 178, 96–127.

Dévallez, B., 1976. Théorie générale de la chromatographie en phase gazeuse avec programmation de la pression: applications.

Dilek, Y., 2003. Ophiolite pulses, mantle plumes and orogeny. Geol. Soc. Lond. Spec. Publ. 218, 9–19.

Dry, M.E., Anderson, J.R., Boudart, M., 1981. Catalysis Science and Technology, Vol. ISpringer-Verl. Berl. 159.

Duan, Z., Sun, R., 2003. An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. Chem. Geol. 193, 257–271.

Dungan, M.A., 1979. A microprobe study of antigorite and some serpentine pseudomorphs. Can. Mineral. 17, 771–784.

E

Escartín, J., Canales, J.P., 2011. Detachments in oceanic lithosphere: Deformation, magmatism, fluid flow, and ecosystems. Eos Trans AGU 92, 31.

Esnouf, C., 2011. Caractérisation microstructurale des matériaux: Analyse par les rayonnements X et électronique. PPUR Presses polytechniques.

Etiope, G., Schoell, M., Hosgörmez, H., 2011. Abiotic methane flux from the Chimaera seep and Tekirova ophiolites (Turkey): understanding gas exhalation from low temperature serpentinization and implications for Mars. Earth Planet. Sci. Lett. 310, 96–104.

Evans, B.W., 2004. The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable. Int. Geol. Rev. 46, 479–506.

Evans, B.W., Johannes, W., Oterdoom, H., Trommsdorff, V., 1976. Stability of chrysotile and antigorite in the serpentinite multisystem. Schweiz Miner. Petrogr Mitt 56, 79–93.

F

Facq, S., Daniel, I., Montagnac, G., Cardon, H., Sverjensky, D.A., 2014. In situ Raman study and thermodynamic model of aqueous carbonate speciation in equilibrium with aragonite under subduction zone conditions. Geochim. Cosmochim. Acta 132, 375–390.

Ferraro, J.R., Nakamoto, K., 1994. Introductory Raman Spectroscopy. 1994. Boston: Academic Press, Inc.

Fiebig, J., Woodland, A.B., D'Alessandro, W., Püttmann, W., 2007. Excess methane in continental hydrothermal emissions is abiogenic. Geology 37, 495–498.

Fischer, F., Tropsch, H., 1926. Brennst. Chem. Chem Ber 7.

Flegler, S.L., Heckman, J.W., Klomparens, K.L., Klomparens, K.L., Klomparens, K.L., 1993. Scanning and transmission electron microscopy: an introduction. WH Freeman New York.

Flores, J.A., Cavaliere, V.N., Buck, D., Pintér, B., Chen, G., Crestani, M.G., Baik, M.-H., Mindiola, D.J., 2011. Methane activation and exchange by titanium-carbon multiple bonds. Chem. Sci. 2, 1457–1462.

Forman, R.A., Piermarini, G.J., Barnett, J.D., Block, S., 1972. Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence. Science 176, 284–285.

Foustoukos, D.I., Seyfried, W.E., 2004. Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: the role of chromium-bearing catalysts. Science 304, 1002–1005.

Frantz, J.D., 1998. Raman spectra of potassium carbonate and bicarbonate aqueous fluids at elevated temperatures and pressures: comparison with theoretical simulations. Chem. Geol. 152, 211–225.

Fritz, P., Clark, I.D., Fontes, J.-C., Whiticar, M.J., Faber, E., 1992. Deuterium and ^{13}C evidence for low temperature production of hydrogen and methane in a highly alkaline groundwater environment in Oman. Water-Rock Interact. 793–796.

Frost, B.R., 1985. On the stability of sulfides, oxides, and native metals in serpentinite. J. Petrol. 26, 31–63.

Frost, D.J., McCammon, C.A., 2008. The redox state of Earth's mantle. Annu Rev Earth Planet Sci 36, 389–420.

Fryer, P., 2012. Serpentinite mud volcanism: observations, processes, and implications. Annu. Rev. Mar. Sci. 4, 345–373.

Fryer, P., 1996. Evolution of the Mariana convergent plate margin system. Rev. Geophys. 34, 89–125.

Fryer, P., 1992. Mud volcanoes of the Marianas. Sci. Am. 266, 46–52.

Fryer, P., Mottl, M., Johnson, L., Haggerty, J., Phipps, S., Maekawa, H., 1995. Serpentine bodies in the forearcs of Western Pacific convergent margins: Origin and associated fluids. Act. Margins Marg. Basins West. Pac. 259–279.

Fukao, Y., Hori, S., Ukawa, M., 1983. A seismological constraint on the depth of basalt–eclogite transition in a subducting oceanic crust.

Furukawa, Y., 1993. Depth of the decoupling plate interface and thermal structure under arcs. J. Geophys. Res. Solid Earth 1978–2012 98, 20005–20013.

G

German, C.R., Parson, L.M., German, C.R., Parson, L.M., Bougault, H., Coller, D., Critchley, M., Dapoigny, A., Day, C., Eardley, D., others, 1996. Hydrothermal exploration near the Azores Triple Junction: tectonic control of venting at slow-spreading ridges? Earth Planet. Sci. Lett. 138, 93–104.

GHG, I., 2008. Geologic Storage of Carbon Dioxide: Staying Safely Underground. IEA Greenh. Gas RD Programme Chelten.

Glasby, G.P., 2006. Abiogenic origin of hydrocarbons: An historical overview. Resour. Geol. 56, 83–96.

Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., 2013. Incipient hydration of mantle lithosphere at ridges: A reactive-percolation experiment. Earth Planet. Sci. Lett. 371, 92–102.

Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Fiori, C., Lifshin, E., others, 1981. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. A text for biologists, materials scientists, and geologists. Plenum Publishing Corporation.

Gout, R., Pokrovski, G.S., Schott, J., Zwick, A., 2000. Raman spectroscopic study of aluminum silicate complexes at 20 °C in basic solutions. J. Solut. Chem. 29, 1173–1186.

Gout, R., Pokrovski, G.S., Schott, J., Zwick, A., 1998. Raman spectroscopic study of aluminum silicate complextion in acidic solutions from 25 to 150 °C. J. Solut. Chem. 28, 73–82.

H

Haggerty, J.A., Fisher, J.B., 1992. Short-chain organic acids in interstitial waters from Mariana and Bonin forearc serpentines: Leg 125, in: Fryer, P., Pearce, JA, Stokking, LB, et Al., Proc. ODP, Sci. Results. pp. 387–395.

Hammersley, A.P., 1998. Fit2D: V12. 012 reference manual version 6.0.

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_2. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 4403–4416.

Hattori, K.H., Guillot, S., 2007. Geochemical character of serpentinites associated with high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Alps, Cuba, and the Himalayas: Recycling of elements in subduction zones. Geochem. Geophys. Geosystems 8.

Hawkins, J.W., Evans, C.A., 1983. Geology of the Zambales Range, Luzon, Philippine Islands: Ophiolite Derived from an Island Arc-Back Arc Basin Pair. Tecton. Geol. Evol. Southeast Asian Seas Isl. Part 2 95–123.

Hignette, O., Cloetens, P., Lee, W.-K., Ludwig, W., Rostaing, G., 2003. Hard X-ray microscopy with reflecting mirrors status and perspectives of the ESRF technology, in: Journal de Physique IV (Proceedings). EDP sciences, pp. 231–234.

Hodgson, A., 1965. Fibrous silicates. R. Inst. Chem. Lond. RIC Lect. Ser. N° 4.

Holm, N.G., Andersson, E., 2005. Hydrothermal simulation experiments as a tool for studies of the origin of life on earth and other terrestrial planets: a review. Astrobiology 5, 444–460.

Holm, N.G., Charlou, J.L., 2001. Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. Earth Planet. Sci. Lett. 191, 1–8.

Horita, J., Berndt, M.E., 1999. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. Science 285, 1055–1057.

Hosgormez, H., Etiope, G., Yalçin, M.N., 2008. New evidence for a mixed inorganic and organic origin of the Olympic Chimaera fire (Turkey): a large onshore seepage of abiogenic gas. Geofluids 8, 263–273.

J

Jakobsson, S., Oskarsson, N., 1994. The system CO in equilibrium with graphite at high pressure and temperature: An experimental study. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 9–17.

Jakobsson, S., Oskarsson, N., 1990. Experimental determination of fluid compositions in the system COH at high P and T and low f o_2. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 355–362.

Johannes, W., 1968. Experimental investigation of the reaction forsterite+H_2O⇌serpentine+ brucite. Contrib. Mineral. Petrol. 19, 309–315.

Jones, L.C., Rosenbauer, R., Goldsmith, J.I., Oze, C., 2010. Carbonate control of H_2 and CH_4 production in serpentinization systems at elevated P-Ts. Geophys. Res. Lett. 37.

Journaux, B., 2013. Pétrologie et rhéologie des glaces planétaires de haute pression. Ecole normale supérieure de Lyon-ENS Lyon.

K

Karson, J.A., 1998. Internal structure of oceanic lithosphere: A perspective from tectonic windows. Geophys. Monogr. Ser. 106, 177–218.

Kaszuba, J., Yardley, B., Andreani, M., 2013. Experimental perspectives of mineral dissolution and precipitation due to carbon dioxide-water-rock interactions. Rev. Mineral. Geochem. 77, 153–188.

Kelemen, P.B., Matter, J., 2008. In situ carbonation of peridotite for CO_2 storage. Proc. Natl. Acad. Sci. 105, 17295–17300.

Kelemen, P.B., Matter, J., Streit, E.E., Rudge, J.F., Curry, W.B., Blusztajn, J., 2011. Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: natural processes and recipes for enhanced, in situ CO_2 capture and storage. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 39, 545–576.

Kelley, D.S., 1996. Methane-rich fluids in the oceanic crust. J. Geophys. Res. Solid Earth 1978–2012 101, 2943–2962.

Kelley, D.S., Baross, J.A., Delaney, J.R., 2002. Volcanoes, fluids, and life at mid-ocean ridge spreading centers. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 30, 385–491.

Kelley, D.S., Früh-Green, G.L., 1999. Abiogenic methane in deep-seated mid-ocean ridge environments: Insights from stable isotope analyses. J. Geophys. Res. Solid Earth 1978–2012 104, 10,439–10,460.

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., 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30 N. Nature 412, 145–149.

Kelley, D.S., Karson, J.A., Früh-Green, G.L., Yoerger, D.R., Shank, T.M., Butterfield, D.A., Hayes, J.M., Schrenk, M.O., Olson, E.J., Proskurowski, G., 2005. A serpentinite-hosted ecosystem: the Lost City hydrothermal field. Science 307, 1428–1434.

Klein, C., Hurlbut, C.S., Dana, J.D., 1993. Manual of mineralogy. Wiley New York.

Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B., Berquó, T., 2009. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15 N on the Mid-Atlantic Ridge. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 6868–6893.

Kolesnikov, A., Kutcherov, V.G., Goncharov, A.F., 2009. Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions. Nat. Geosci. 2, 566–570.

Konn, C., 2009. Origin of organic compounds in fluids from ultramafic-hosted hydrothermal vents of the Mid-Atlantic Ridge. Stockholm University.

Kruse, R., Franck, E.U., 1982. Raman spectra of hydrothermal solutions of CO_2 and $KHCO_3$ at high temperatures and pressures. Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem. 86, 1036–1038.

Kuznetsov, V., Cherkashev, G., Lein, A., Shilov, V., Maksimov, F., Arslanov, K., Stepanova, T., Baranova, N., Chernov, S., Tarasenko, D., 2006. ^{230}Th/U dating of massive sulfides from the Logatchev and Rainbow hydrothermal fields (Mid-Atlantic Ridge). Geochronometria 25, 51–55.

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. Chem. Geol. 368, 63–75.

Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Janots, E., Chiriac, R., Findling, N., Toche, F., 2012. Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions. J. Cryst. Growth 347, 62–72.

Lalou, C., Brichet, E., 1982. Ages and implications of East Pacific Rise sulphide deposits at 21 N.

Lalou, C., Reyss, J.-L., Brichet, E., Arnold, M., Thompson, G., Fouquet, Y., Rona, P.A., 1993. New age data for Mid-Atlantic Ridge hydrothermal sites: TAG and Snakepit chronology revisited. J. Geophys. Res. Solid Earth 1978–2012 98, 9705–9713.

Lalou, C., Reyss, J.L., Brichet, E., Krasnov, S., Stepanova, T., Cherkashev, G., Markov, V., 1996. Initial chronology of a recently discovered hydrothermal field at 14 45′ N, Mid-Atlantic Ridge. Earth Planet. Sci. Lett. 144, 483–490.

Larson, A.C., Von Dreele, R.B., 1994. Gsas. Gen. Struct. Anal. Syst. LANSCE MS-H805 Los Alamos N. M.

Launay, J., Fontes, J.-C., 1985. Les sources thermales de Prony (Nouvelle–Caledonie) et leurs precipites chimiques. Exemple de formation de brucite primaire. Geol. Fr. 1, 83–100.

Lawson, A.W., Tang, T.-Y., 1950. A diamond bomb for obtaining powder pictures at high pressures. Rev. Sci. Instrum. 21, 815–815.

Le Bail, A., Duroy, H., Fourquet, J.L., 1988. Ab-initio structure determination of $LiSbWO_6$ by X-ray powder diffraction. Mater. Res. Bull. 23, 447–452.

Lister, C.R.B., 1980. Heat flow and hydrothermal circulation. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 8, 95.

Lister, C.R.B., 1974. On the penetration of water into hot rock. Geophys. J. Int. 39, 465–509.

Lowell, R.P., Rona, P.A., 2002. Seafloor hydrothermal systems driven by the serpentinization of peridotite. Geophys. Res. Lett. 29, 1–4.

M

Malvoisin, B., Brunet, F., Carlut, J., Rouméjon, S., Cannat, M., 2012. Serpentinization of oceanic peridotites: 2.Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration. J. Geophys. Res. Solid Earth 1978–2012 117.

Mao, H.K., Bell, P.M., Shaner, J. t, Steinberg, D.J., 1978. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar. J. Appl. Phys. 49, 3276–3283.

Marcaillou, C., 2011. Serpentinisation et production d'hydrogène en contexte de dorsale lente: approche expérimentale et numérique. Université de Grenoble.

Marcaillou, C., Munoz, M., Vidal, O., Parra, T., Harfouche, M., 2011. Mineralogical evidence for H_2 degassing during serpentinization at 300 °C/300 bar. Earth Planet. Sci. Lett. 303, 281–290.

Martin, B., Fyfe, W.S., 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. Chem. Geol. 6, 185–202.

Mathez, E.A., 1984. Influence of degassing on oxidation states of basaltic magmas. Nature 310, 371–375.

Matter, J.M., Kelemen, P.B., 2009. Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. Nat. Geosci. 2, 837–841.

Mayhew, L.E., Ellison, E.T., McCollom, T.M., Trainor, T.P., Templeton, A.S., 2013. Hydrogen generation from low-temperature water-rock reactions. Nat. Geosci. 6, 478–484.

McCollom, T.M., 2013. Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface. Rev Miner. Geochem 75, 467–494.

McCollom, T.M., 2008. Observational, Experimental, and Theoretical Constraints on Carbon Cycling in Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Systems. Magma Microbe 193–213.

McCollom, T.M., 2000. Geochemical constraints on sources of metabolic energy for chemolithoautotrophy in ultramafic-hosted deep-sea hydrothermal systems. Astrobiology 7, 933–950.

McCollom, T.M., Bach, W., 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 856–875.

McCollom, T.M., Ritter, G., Simoneit, B.R., 1999. Lipid synthesis under hydrothermal conditions by Fischer-Tropsch-type reactions. Orig. Life Evol. Biosph. 29, 153–166.

McCollom, T.M., Seewald, J.S., 2007. Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments. Chem. Rev. 107, 382–401.

McCollom, T.M., Seewald, J.S., 2006. Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions. Earth Planet. Sci. Lett. 243, 74–84.

McCollom, T.M., Seewald, J.S., 2003. Experimental constraints on the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: I. Formic acid and formate. Geochim. Cosmochim. Acta 67, 3625–3644.

McCollom, T.M., Seewald, J.S., 2001. A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO_2 to hydrocarbons during serpentinization of olivine. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 3769–3778.

McCollom, T.M., Shock, E.L., 1998. Fluid-rock interactions in the lower oceanic crust: Thermodynamic models of hydrothermal alteration. J. Geophys. Res. Solid Earth 1978–2012 103, 547–575.

McCollom, T.M., Simoneit, B.R., 1999. Abiotic formation of hydrocarbons and oxygenated compounds during thermal decomposition of iron oxalate. Orig. Life Evol. Biosph. 29, 167–186.

McQuarrie, C., McQuarrie, D.A., Rock, P.A., 2000. Chimie générale. De Boeck Supérieur.

Mellini, M., 1986. Chrysotile and polygonal serpentine from the Balangero serpentinite. Miner. Mag 50, 301–306.

Mellini, M., 1982. Niocalite revised: twinning and crystal structure. Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitteilungen 30, 249–266.

Mellini, M., Viti, C., 1994. Crystal structure of lizardite-1T from Elba, Italy. Am. Mineral. 79, 1194–1198.

Mellini, M., Zanazzi, P.F., 1987. Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 from Coli, Italy. Am. Mineral. 72, 943–948.

Mellini, M., Zussman, J., 1986. Carlosturanite (not picrolite) from Taberg, Sweden. Mineral. Mag. 50, 675–679.

Mercier, J.P., Maréchal, E., 1993. Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations. PPUR presses polytechniques.

Messiga, B., Piccardo, G.B., Ernst, W.G., 1983. High-pressure eo-Alpine parageneses developed in magnesian metagabbros, Gruppo di Voltri, western Liguria, Italy. Contrib. Mineral. Petrol. 83, 1–15.

Mével, C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. Comptes Rendus Geosci. 335, 825–852.

Mezouar, M., Crichton, W.A., Bauchau, S., Thurel, F., Witsch, H., Torrecillas, F., Blattmann, G., Marion, P., Dabin, Y., Chavanne, J., 2005. Development of a new state-of-the-art beamline optimized for monochromatic single-crystal and powder X-ray diffraction under extreme conditions at the ESRF. J. Synchrotron Radiat. 12, 659–664.

Monnin, C., Chavagnac, V., Boulart, C., Ménez, B., Gérard, M., Gérard, E., Pisapia, C., Quéméneur, M., Erauso, G., Postec, A., 2014. Fluid chemistry of the low temperature hyperalkaline hydrothermal system of Prony Bay (New Caledonia). Biogeosciences 11, 5687–5706.

Moody, J.B., 1976. Serpentinization: a review. Lithos 9, 125–138.

Morrill, P.L., Kuenen, J.G., Johnson, O.J., Suzuki, S., Rietze, A., Sessions, A.L., Fogel, M.L., Nealson, K.H., 2013. Geochemistry and geobiology of a present-day serpentinization site in California: the Cedars. Geochim. Cosmochim. Acta 109, 222–240.

Mottl, M.J., 2009. Highest pH. Geochem News 141.

Mottl, M.J., Komor, S.C., Fryer, P., Moyer, C.L., 2003. Deep-slab fluids fuel extremophilic Archaea on a Mariana forearc serpentinite mud volcano: Ocean Drilling Program Leg 195. Geochem. Geophys. Geosystems 4.

Mottl, M.J., Wheat, C.G., Fryer, P., Gharib, J., Martin, J.B., 2004. Chemistry of springs across the Mariana forearc shows progressive devolatilization of the subducting plate. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 4915–4933.

N

Neal, C., Stanger, G., 1983. Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. Earth Planet. Sci. Lett. 66, 315–320.

Neal, C., Stanger, G., 1984b. Calcium and magnesium hydroxide precipitation from alkaline groundwaters in Oman, and their significance to the process of serpentinization. Miner. Mag 48, 237–241.

Neubeck, A., Duc, N.T., Bastviken, D., Crill, P., Holm, N.G., 2011. Formation of H_2 and CH_4 by weathering of olivine at temperatures between 30 and 70 °C. Geochem. Trans. 12, 6.

Neubeck, A., Duc, N.T., Hellevang, H., Oze, C., Bastviken, D., Bacsik, Z., Holm, N.G., 2014. Olivine alteration and H_2 production in carbonate-rich, low temperature aqueous environments. Planet. Space Sci. 96, 51–61.

Nicolas, A., Boudier, F., 2003. Where ophiolites come from and what they tell us. Spec. Pap.-Geol. Soc. Am. 137–152.

Nicolas, A., Boudier, F., Ildefonse, B., Ball, E., 2000. Accretion of Oman and United Arab Emirates ophiolite–Discussion of a new structural map. Mar. Geophys. Res. 21, 147–180.

O

Oelkers, E.H., 1999. A comparison of enstatite and forsterite dissolution rates and mechanisms. Growth Dissolution Pattern Form. Geosystems Kluwer Acad. Publ. Dordr. NL 253–268.

Oelkers, E.H., Gislason, S.R., Matter, J., 2008. Mineral carbonation of CO_2. Elements 4, 333–337.

Oger, P.M., Daniel, I., Picard, A., 2006. Development of a low-pressure diamond anvil cell and analytical tools to monitor microbial activities in situ under controlled P and T. Biochim. Biophys. Acta BBA-Proteins Proteomics 1764, 434–442.

O'Hanley, D.S., 1996. Serpentinites: Records of petrologic and tectonic history. Oxf. Monogr. Geol. Geophys. 34.

Ohara, Y., Reagan, M.K., Fujikura, K., Watanabe, H., Michibayashi, K., Ishii, T., Stern, R.J., Pujana, I., Martinez, F., Girard, G., others, 2011. A serpentinite-hosted ecosystem in the Southern Mariana Forearc. Proc. Natl. Acad. Sci. 109, 2831–2835.

Okland, I., Huang, S., Thorseth, I.H., Pedersen, R.B., 2014. Formation of H_2, CH_4 and N-species during low-temperature experimental alteration of ultramafic rocks. Chem. Geol. 387, 22–34.

Oze, C., Jones, L.C., Goldsmith, J.I., Rosenbauer, R.J., 2012. Differentiating biotic from abiotic methane genesis in hydrothermally active planetary surfaces. Proc. Natl. Acad. Sci. 109, 9750–9754.

P

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3–a Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations.

Paukert, A.N., Matter, J.M., Kelemen, P.B., Shock, E.L., Havig, J.R., 2012. Reaction path modeling of enhanced in situ CO_2 mineralization for carbon sequestration in the peridotite of the Samail Ophiolite, Sultanate of Oman. Chem. Geol. 330, 86–100.

Peacock, S.M., Wang, K., 1999. Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: Examples from southwest and northeast Japan. Science 286, 937–939.

Pearce, J.A., Cann, J.R., 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. Earth Planet. Sci. Lett. 19, 290–300.

Pearce, J.A., Lippard, S.J., Roberts, S., 1984. Characteristics and tectonic significance of supra-subduction zone ophiolites. Geol. Soc. Lond. Spec. Publ. 16, 77–94.

Peng, D.-Y., Robinson, D.B., 1976. A new two-constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam. 15, 59–64.

Petersen, S., Kuhn, K., Kuhn, T., Augustin, N., Hékinian, R., Franz, L., Borowski, C., 2009. The geological setting of the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field (14 45′ N, Mid-Atlantic Ridge) and its influence on massive sulfide formation. Lithos 112, 40–56.

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 Planet. Sci. Lett. 123, 179–198.

Piper, D.Z., 1973. Origin of metalliferous sediments from the East Pacific Rise. Earth Planet. Sci. Lett. 19, 75–82.

Plummer, L.N., Busenberg, E., 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2-H_2Osolutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$-CO_2-H_2O. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1011–1040.

Pokrovski, G.S., Schott, J., Harrichoury, J.-C., Sergeyev, A.S., 1996. The stability of aluminum silicate complexes in acidic solutions from 25 to 150 °C. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 2495–2501.

Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2000. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25 °C and pH from 1 to 12. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 3313–3325.

Pollack, H.N., Chapman, D.S., 1977. On the regional variation of heat flow, geotherms, and lithospheric thickness. Tectonophysics 38, 279–296.

Potter, J., Rankin, A.H., Treloar, P.J., 2004. Abiogenic Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons in alkaline igneous rocks; fluid inclusion, textural and isotopic evidence from the Lovozero complex, NW Russia. Lithos 75, 311–330.

Price, J., Smith, B., 2008. Geologic Storage of Carbon Dioxide–Staying Safely Underground. Int. Energy Agency IEA Greenh. Gas R Programme.

Prigiobbe, V., Costa, G., Baciocchi, R., Hänchen, M., Mazzotti, M., 2009. The effect of CO_2 and salinity on olivine dissolution kinetics at. Chem. Eng. Sci. 64, 3510–3515.

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.

R

Ragan, D.D., Gustavsen, R., Schiferl, D., 1992. Calibration of the ruby R1 and R2 fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600 K. J. Appl. Phys. 72, 5539–5544.

Redlich, O., Meyer, D.M., 1964. The molal volumes of electrolytes. Chem. Rev. 64, 221–227.

Reynard, B., Hilairet, N., Balan, E., Lazzeri, M., 2007. Elasticity of serpentines and extensive serpentinization in subduction zones. Geophys. Res. Lett. 34.

Rietveld, H., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Crystallogr. 2, 65–71.

Rosenbauer, R.J., Koksalan, T., 2002. Experimental determination of the solubility of CO_2 in electrolytes: Application to CO_2 sequestration in deep-saline aquifers, in: Geological Society of America Annual Meeting, Denver, CO.

Rosin, C., 1993. Applications du couplage torche à plasma/spectrométrie de masse à la recherche d'éléments traces en eau potable et dans des saumures. Nancy 1.

Rosing, M.T., 1999. ^{13}C-depleted carbon microparticles in > 3700-Ma sea-floor sedimentary rocks from West Greenland. Science 283, 674–676.

Rosso, J.J., Rimstidt, J.D., 2000. A high resolution study of forsterite dissolution rates. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 797–811.

Rudolph, W.W., Irmer, G., Königsberger, E., 2008. Speciation studies in aqueous HCO_3-CO_3^{2-} solutions. A combined Raman spectroscopic and thermodynamic study. Dalton Trans. 900–908.

Rushdi, A.I., Simoneit, B.R., 2006. Abiotic condensation synthesis of glyceride lipids and wax esters under simulated hydrothermal conditions. Orig. Life Evol. Biospheres 36, 93–108.

Rushdi, A.I., Simoneit, B.R., 2004. Condensation reactions and formation of amides, esters, and nitriles under hydrothermal conditions. Astrobiology 4, 211–224.

Rushdi, A.I., Simoneit, B.R., 2001. Lipid formation by aqueous Fischer-Tropsch-type synthesis over a temperature range of 100 to 400 °C. Orig. Life Evol. Biosph. 31, 103–118.

S

Sader, J.A., Leybourne, M.I., McClenaghan, M.B., Hamilton, S.M., 2007. Low-temperature serpentinization processes and kimberlite groundwater signatures in the Kirkland Lake and Lake Timiskiming kimberlite fields, Ontario, Canada: implications for diamond exploration. Geochem. Explor. Environ. Anal. 7, 3–21.

Salvi, S., Pokrovski, G.S., Schott, J., 1998. Experimental investigation of aluminum-silica aqueous complexing at 300 °C. Chem. Geol. 151, 51–67.

Salvi, S., Williams-Jones, A.E., 2006. Alteration, HFSE mineralisation and hydrocarbon formation in peralkaline igneous systems: Insights from the Strange Lake Pluton, Canada. Lithos 91, 19–34.

Salvi, S., Williams-Jones, A.E., 1997. Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons during sub-solidus alteration of the Strange Lake peralkaline granite, Quebec/Labrador, Canada. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 83–99.

Schmidt, C., 2014. Raman spectroscopic determination of carbon speciation and quartz solubility in H_2O+Na_2CO_3 and H_2O+$NaHCO_3$ fluids to 600 °C and 1.53 GPa. Geochim. Cosmochim. Acta 145, 281–296.

Schmidt, M.W., Poli, S., 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. Earth Planet. Sci. Lett. 163, 361–379.

Schrenk, M.O., Brazelton, W.J., Lang, S.Q., 2013. Serpentinization, carbon, and deep life. Rev Miner. Geochem 75, 575–606.

Schwartz, S., Guillot, S., Reynard, B., Lafay, R., Debret, B., Nicollet, C., Lanari, P., Auzende, A.L., 2013. Pressure–temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites. Lithos 178, 197–210.

Seewald, J.S., Zolotov, M.Y., McCollom, T., 2006. Experimental investigation of single carbon compounds under hydrothermal conditions. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 446–460.

Seyfried Jr, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q., 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200 °C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 3872–3886.

Seyfried, W.E., Ding, K., 1995. Phase equilibria in subseafloor hydrothermal systems: A review of the role of redox, temperature, pH and dissolved Cl on the chemistry of hot spring fluids at mid-ocean ridges. Seafloor Hydrothermal Syst. Phys. Chem. Biol. Geol. Interact. 248–272.

Shervais, J.W., 2001. Birth, death, and resurrection: The life cycle of suprasubduction zone ophiolites. Geochem. Geophys. Geosystems 2.

Shock, E.L., 1992. Chemical environments of submarine hydrothermal systems. Springer.

Shock, E.L., 1990. Geochemical constraints on the origin of organic compounds in hydrothermal systems. Orig. Life Evol. Biosph. 20, 331–367.

Shock, E.L., Schulte, M.D., 1998. Organic synthesis during fluid mixing in hydrothermal systems. J. Geophys. Res. Planets 1991–2012 103, 28,513–28,527.

Solomon, S., 2007. Climate change 2007-the physical science basis: Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC. Cambridge University Press.

Spanu, L., Donadio, D., Hohl, D., Schwegler, E., Galli, G., 2011. Stability of hydrocarbons at deep Earth pressures and temperatures. Proc. Natl. Acad. Sci. 108, 6843–6846.

Spycher, N., Pruess, K., Ennis-King, J., 2003. CO_2-H_2O mixtures in the geological sequestration of CO_2. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100 °C and up to 600 bar. Geochim. Cosmochim. Acta 67, 3015–3031.

Stanger, G., 1985. Silicified serpentinite in the Semail nappe of Oman. Lithos 18, 13–22.

Stevens, T.O., McKinley, J.P., 2000. Abiotic controls on H_2 production from basalt-water reactions and implications for aquifer biogeochemistry. Environ. Sci. Technol. 34, 826–831.

Szponar, N., Brazelton, W.J., Schrenk, M.O., Bower, D.M., Steele, A., Morrill, P.L., 2012. Geochemistry of a continental site of serpentinization, the Tablelands Ophiolite, Gros Morne National Park: A Mars analogue. Icarus 224, 286–296.

T

Taran, Y.A., Varley, N.R., Inguaggiato, S., Cienfuegos, E., 2010. Geochemistry of H_2-and CH_4-enriched hydrothermal fluids of Socorro Island, Revillagigedo Archipelago, Mexico. Evidence for serpentinization and abiogenic methane. Geofluids 10, 542–555.

Tranchant, J., 1996. Chromatographie en phase gazeuse. Ed. Techniques Ingénieur.

Trommsdorff, V., Sánchez-Vizcaíno, V.L., Gomez-Pugnaire, M.T., Müntener, O., 1998. High pressure breakdown of antigorite to spinifex-textured olivine and orthopyroxene, SE Spain. Contrib. Mineral. Petrol. 132, 139–148.

U

Uehara, S., Shirozu, H., 1985. Variations in chemical composition and structural properties of antigorites. Mineral. J. 12, 299–318.

Ulmer, P., Trommsdorff, V., 1995. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. Science 268, 858–861.

Ulmer, P., Trommsdorff, V., 1999. Phase relations of hydrous mantle subducting to 300 km. Mantle Petrol. Field Obs. High-Press. Exp. 259–281.

Ulrich, M., 2010. Péridotites et serpentinites du complexe ophiolitique de la Nouvelle-Calédonie. Université de Nouvelle Calédonie.

V

Van Valkenburg, A., 1965. Conference Internationale Sur-les-Hautes Pressions. LeCreusot Saone--Loire Fr.

W

Wegner, W.W., Ernst, W.G., 1983. Experimentally determined hydration and dehydration reaction rates in the system $MgO–SiO_2–H_2O$. Am J Sci 283, 151–180.

Weir, C.E., Lippincott, E.R., Van Valkenburg, A., Bunting, E.N., 1959. Infrared studies in the 1-to 15-micron region to 30,000 atmospheres. J Res Natl Bur Stand A 63, 55–62.

Wesolowski, D.J., Palmer, D.A., 1994. Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: V. Gibbsite solubility at 50 °C and pH 3–9 in 0.1 molal NaCl solutions (a general model for aluminum speciation; analytical methods). Geochim. Cosmochim. Acta 58, 2947–2969.

Whiticar, M.J., 1990. A geochemial perspective of natural gas and atmospheric methane. Org. Geochem. 16, 531–547.

Wicks, F.J., O'Hanley, D.S., 1988. Serpentine Minerals: structures and petrology. Rev. Mineral.Geochem. 19, 91–167.

Wicks, F.J., Whittaker, E.J.W., 1977. Serpentine texture and serpentinization.

Wicks, F.J., Whittaker, E.J.W., 1975. A reappraisal of the structures of the serpentine minerals. Can. Mineral. 13, 227–243.

Wogelius, R.A., Walther, J.V., 1992. Olivine dissolution kinetics at near-surface conditions. Chem. Geol. 97, 101–112.

Wogelius, R.A., Walther, J.V., 1991. Olivine dissolution at 25 °C: Effects of pH, CO_2, and organic acids. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 943–954.

Wood, B.J., Kleppa, O.J., 1981. Thermochemistry of forsterite-fayalite olivine solutions. Geochim. Cosmochim. Acta 45, 529–534.

Woodcock, N.H., Robertson, A.H.F., 1984. The SW segment of the Antalya Complex, Turkey as a Mesozoic-Tertiary Tethyan continental margin. Geol. Soc. Lond. Spec. Publ. 17, 251–271.

Wunder, B., Schreyer, W., 1997. Antigorite: High-pressure stability in the system $MgO-SiO_2-H_2O$ (MSH). Lithos 41, 213–227.

Wunder, S., 2001. Poverty alleviation and tropical forests—What scope for synergies? World Dev. 29, 1817–1833.

X

Xu, J.A., Mao, H.K., Bell, P.M., 1986. High-pressure ruby and diamond fluorescence: observations at 0.21 to 0.55 terapascal. Science 232, 1404–1406.

Y

Yamaoka, S., Shimomura, O., 1980. Simultaneous measurements of temperature and pressure by the ruby fluorescence line. Proc. Jpn. Acad. Ser B Phys. Biol. Sci. 56, 103–107.

Z

Zhang, C., Duan, Z., 2009. A model for C–O–H fluid in the Earth's mantle. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 2089–2102.

Zotov, N., Keppler, H., 1998. The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses. Am. Mineral. 83, 823–834.

Zussman, J., Brindley, G.W., Comer, J.J., 1957. Electron diffraction studies of serpentine minerals. Am. Mineral. 42, 133–153.

Annexes

Annexe A

Données des pourcentages de conversion d'olivine et d'orthopyroxène en serpentine, à hautes température et pression (200, 340 °C et 200 MPa)

Annexe A1: Données des pourcentages en poids (wt.%) de l'échantillon KIN 8.

# série	wt% Srp	wt% Ol	wt% Mag	Temps (min)
KIN8_001	0,000	1,000	0,000	0
KIN8_003	0,275	0,659	0,066	40
KIN8_005	0,289	0,647	0,064	55
KIN8_007	0,290	0,646	0,064	74
KIN8_013	0,303	0,632	0,065	94
KIN8_017	0,309	0,620	0,071	114
KIN8_021	0,327	0,600	0,072	134
KIN8_025	0,337	0,586	0,077	156
KIN8_027	0,369	0,556	0,075	164
KIN8_031	0,380	0,532	0,089	184
KIN8_037	0,409	0,529	0,062	278
KIN8_039	0,417	0,498	0,086	299
KIN8_041	0,417	0,487	0,096	319
KIN8_043	0,424	0,477	0,099	339
KIN8_045	0,425	0,481	0,094	359
KIN8_047	0,434	0,472	0,094	379
KIN8_049	0,445	0,464	0,091	399

Annexe A1: suite

# série	wt% Srp	wt% Ol	wt% Mag	Temps (min)
KIN8_051	0,483	0,426	0,091	562
KIN8_055	0,491	0,412	0,097	597
KIN8_058	0,532	0,372	0,096	911
KIN8_060	0,538	0,360	0,102	929
KIN8_062	0,542	0,352	0,107	1004
KIN8_066	0,545	0,352	0,103	1039
KIN8_069	0,588	0,300	0,112	2024
KIN8_070	0,588	0,277	0,134	2040
KIN8_072	0,598	0,259	0,143	2055

Annexe A2: Données des pourcentages en poids (wt%) de l'échantillon P4.

# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)	# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)
P4_0002	0,0000	1,000	0	P4_0020	0,0499	0,950	379
P4_0003	0,0139	0,986	54	P4_0021	0,0516	0,948	399
P4_0004	0,0148	0,985	64	P4_0022	0,0534	0,947	419
P4_0005	0,0167	0,983	79	P4_0023	0,0541	0,946	439
P4_0006	0,0185	0,982	92	P4_0024	0,0551	0,945	459
P4_0007	0,0186	0,981	111	P4_0026	0,0632	0,937	599
P4_0008	0,0237	0,976	137	P4_0028	0,0792	0,921	960
P4_0009	0,0259	0,974	158	P4_0029	0,0802	0,919	1019
P4_0010	0,0299	0,970	179	P4_0031	0,0822	0,918	1079
P4_0011	0,0339	0,966	199	P4_0033	0,0834	0,917	1144
P4_0012	0,0355	0,965	219	P4_0035	0,0863	0,914	1229
P4_0013	0,0375	0,983	239	P4_0036	0,0888	0,911	1339
P4_0014	0,0436	0,956	286	P4_0037	0,0912	0,909	1400
P4_0016	0,0444	0,956	299	P4_0038	0,0935	0,907	1462
P4_0017	0,0457	0,954	319	P4_0039	0,0947	0,905	1526
P4_0018	0,0469	0,953	339	P4_0041	0,0965	0,905	1539
P4_0019	0,0482	0,952	359				

Annexe A3: Données des pourcentages en poids (wt%) de l'échantillon P9.

# série	wt% Srp	wt% Ol	wt% Opx	Temps (min)
P9_0001	0,000	0,709	0,291	0
P9_0002	0,00125	0,709	0,290	71
P9_0003	0,00157	0,709	0,289	79
P9_0004	0,00191	0,698	0,300	99
P9_0005	0,0124	0,695	0,292	178
P9_0006	0,0170	0,688	0,295	238
P9_0007	0,0248	0,683	0,292	269
P9_0008	0,0252	0,684	0,291	299
P9_0009	0,0398	0,672	0,288	403
P9_0010	0,0412	0,670	0,289	407
P9_0011	0,0910	0,657	0,252	801
P9_0012	0,0919	0,659	0,249	816
P9_0014	0,110	0,647	0,243	1070
P9_0017	0,110	0,647	0,243	1071
P9_0018	0,116	0,645	0,239	1238

Annexe A4: Données des pourcentages en poids (wt%) de l'échantillon P5.

# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)
P5_0001	0,0000	1,000	0
P5_0002	0,0000	1,000	486
P5_0009	0,00715	0,993	878
P5_0014	0,00744	0,993	885
P5_0018	0,00989	0,991	1392
P5_0021	0,00997	0,991	1406
P5_0022	0,00988	0,990	1421
P5_0023	0,0101	0,990	1437

Annexe A5: Données des pourcentages en poids (wt%) de l'échantillon KIN 7.

# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)	# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)
KIN7_007	0,000	1,000	0	KIN7_107	0,681	0,319	421
KIN7_047	0,394	0,606	42	KIN7_111	0,682	0,318	441
KIN7_051	0,395	0,605	70	KIN7_115	0,684	0,316	461
KIN7_059	0,420	0,580	81	KIN7_119	0,686	0,314	481
KIN7_063	0,452	0,548	106	KIN7_121	0,689	0,311	501
KIN7_067	0,489	0,511	126	KIN7_123	0,738	0,262	763
KIN7_069	0,508	0,492	146	KIN7_125	0,739	0,261	766
KIN7_073	0,524	0,476	161	KIN7_127	0,741	0,259	776
KIN7_077	0,543	0,457	181	KIN7_129	0,751	0,249	787
KIN7_079	0,554	0,446	202	KIN7_131	0,757	0,243	796
KIN7_081	0,596	0,404	276	KIN7_133	0,771	0,229	964
KIN7_083	0,614	0,386	308	KIN7_135	0,815	0,185	1069
KIN7_087	0,620	0,380	316				
KIN7_091	0,632	0,368	343				
KIN7_099	0,654	0,346	361				
KIN7_103	0,680	0,320	401				

Annexe A6: Données des pourcentages en poids (wt%) de l'échantillon P3.

# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)	# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)
P3_0002	0,000	1,000	0	P3_0026	0,559	0,441	209
P3_0003	0,389	0,611	68	P3_0027	0,599	0,401	294
P3_0004	0,397	0,603	74	P3_0028	0,611	0,389	323
P3_0005	0,409	0,591	77	P3_0029	0,716	0,284	679
P3_0006	0,438	0,562	79	P3_0030	0,720	0,280	687
P3_0007	0,427	0,573	81	P3_0031	0,785	0,215	1043
P3_0008	0,440	0,560	83	P3_0033	0,782	0,218	1053
P3_0009	0,436	0,564	89	P3_0034	0,779	0,221	1064
P3_0010	0,439	0,561	93	P3_0035	0,811	0,189	1069
P3_0012	0,428	0,572	97				
P3_0014	0,472	0,528	101				
P3_0016	0,479	0,521	106				
P3_0018	0,480	0,520	110				
P3_0020	0,487	0,513	119				
P3_0022	0,499	0,501	136				
P3_0024	0,505	0,495	149				

Annexe A7: Données des pourcentages en poids (wt%) de l'échantillon KIN 9.

# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)	# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)
KIN9_003	0,000	1,000	0	KIN9_075	0,257	0,743	110
KIN9_005	0,099	0,901	15	KIN9_079	0,263	0,737	122
KIN9_009	0,101	0,899	18	KIN9_083	0,266	0,734	132
KIN9_013	0,148	0,852	23	KIN9_085	0,276	0,724	146
KIN9_017	0,150	0,850	25	KIN9_087	0,301	0,699	207
KIN9_021	0,154	0,846	28	KIN9_089	0,315	0,685	220
KIN9_025	0,167	0,833	31	KIN9_091	0,317	0,683	235
KIN9_029	0,178	0,822	36	KIN9_093	0,320	0,680	250
KIN9_033	0,174	0,826	38	KIN9_095	0,347	0,653	320
KIN9_037	0,188	0,812	40	KIN9_097	0,370	0,630	417
KIN9_041	0,200	0,800	50				
KIN9_045	0,215	0,785	61				
KIN9_049	0,218	0,782	70				
KIN9_053	0,224	0,776	80				
KIN9_063	0,227	0,773	91				
KIN9_071	0,247	0,753	99				

Annexe A8: Données des pourcentages en poids (wt%) de l'échantillon P7.

# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)
P7_0008	0,0000	1,000	0
P7_0011	0,0200	0,980	125
P7_0012	0,0254	0,975	140
P7_0014	0,0257	0,974	153
P7_0015	0,0272	0,973	188
P7_0016	0,0414	0,959	514
P7_0019	0,0424	0,958	524
P7_0021	0,0435	0,957	534
P7_0023	0,0576	0,942	781
P7_0024	0,0583	0,942	784
P7_0026	0,0649	0,935	1181

Annexe A9: Données des pourcentages en poids (wt%) de l'échantillon P10.

# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)	# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)
P10_0001	0,000	1,000	0	P10_0032	0,518	0,482	120
P10_0002	0,369	0,631	17	P10_0033	0,521	0,479	125
P10_0004	0,424	0,576	38	P10_0034	0,525	0,475	131
P10_0005	0,461	0,539	63	P10_0035	0,528	0,472	135
P10_0006	0,463	0,537	66	P10_0036	0,531	0,469	141
P10_0008	0,465	0,535	69	P10_0037	0,535	0,465	145
P10_0010	0,472	0,528	73	P10_0039	0,551	0,449	165
P10_0012	0,478	0,522	80	P10_0041	0,558	0,442	184
P10_0014	0,480	0,520	84	P10_0043	0,579	0,421	211
P10_0016	0,484	0,516	88	P10_0044	0,584	0,416	225
P10_0018	0,489	0,511	92	P10_0045	0,590	0,410	240
P10_0020	0,492	0,508	96				
P10_0022	0,496	0,504	100				
P10_0024	0,498	0,502	104				
P10_0026	0,507	0,493	108				
P10_0028	0,513	0,487	112				
P10_0030	0,515	0,485	116				

Annexe A10: Données des pourcentages en poids (wt%) de l'échantillon P8.

# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)	# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)
P8_0001	0,000	1,000	0	P8_0020	0,114	0,886	286
P8_0002	0,055	0,945	101	P8_0021	0,115	0,885	316
P8_0003	0,058	0,942	106	P8_0022	0,126	0,874	346
P8_0004	0,061	0,939	111	P8_0023	0,130	0,870	376
P8_0006	0,063	0,937	116	P8_0024	0,133	0,867	406
P8_0008	0,065	0,935	121	P8_0025	0,153	0,847	565
P8_0010	0,063	0,937	126	P8_0026	0,156	0,844	573
P8_0011	0,068	0,932	131	P8_0028	0,165	0,835	627
P8_0012	0,077	0,923	136	P8_0031	0,196	0,804	980
P8_0013	0,077	0,923	141	P8_0034	0,202	0,798	1040
P8_0014	0,083	0,917	146				
P8_0015	0,081	0,919	161				
P8_0016	0,085	0,915	176				
P8_0017	0,100	0,900	216				
P8_0018	0,101	0,899	236				
P8_0019	0,105	0,895	256				

Annexe A11: Données des pourcentages en poids (wt%) de l'échantillon P6.

# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)	# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)
P6_0001	0,000	1,000	0	P6_0028	0,144	0,856	226
P6_0002	0,094	0,906	60	P6_0029	0,146	0,854	236
P6_0004	0,097	0,903	66	P6_0030	0,148	0,852	246
P6_0006	0,099	0,901	72	P6_0031	0,161	0,839	328
P6_0007	0,100	0,900	76	P6_0032	0,164	0,836	347
P6_0008	0,102	0,898	81	P6_0033	0,165	0,835	356
P6_0009	0,105	0,895	86	P6_0034	0,165	0,835	366
P6_0010	0,110	0,890	96	P6_0035	0,180	0,820	460
P6_0012	0,113	0,887	106	P6_0036	0,181	0,819	471
P6_0014	0,117	0,883	116	P6_0037	0,183	0,817	487
P6_0016	0,118	0,882	126	P6_0038	0,185	0,815	503
P6_0018	0,121	0,879	136	P6_0039	0,193	0,807	603
P6_0020	0,126	0,874	156	P6_0041	0,211	0,789	866
P6_0022	0,131	0,869	166	P6_0043	0,213	0,787	886
P6_0023	0,132	0,868	176	P6_0044	0,216	0,784	926
P6_0024	0,135	0,865	186	P6_0045	0,217	0,783	944
P6_0025	0,136	0,864	196	P6_0046	0,225	0,775	1097
P6_0026	0,140	0,860	206	P6_0048	0,227	0,773	1116
P6_0027	0,141	0,859	216				

Annexe A12: Données des pourcentages en poids (wt%) de l'échantillon P11.

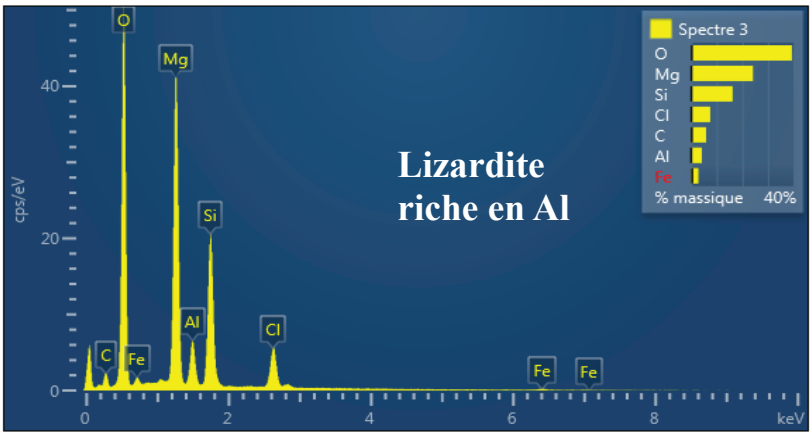
# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)	# série	wt% Srp	wt% Ol	Temps (min)
P11_0001	0,000	1,000	0	P11_0025	0,161	0,839	155
P11_0002	0,098	0,902	46	P11_0026	0,166	0,834	165
P11_0003	0,101	0,900	50	P11_0027	0,171	0,829	177
P11_0004	0,104	0,896	54	P11_0028	0,174	0,826	185
P11_0005	0,106	0,894	58	P11_0029	0,181	0,819	209
P11_0007	0,110	0,890	62	P11_0030	0,187	0,813	225
P11_0009	0,113	0,887	66	P11_0031	0,193	0,807	245
P11_0011	0,115	0,885	70	P11_0032	0,197	0,803	265
P11_0013	0,119	0,881	75	P11_0033	0,201	0,799	285
P11_0015	0,122	0,878	80	P11_0034	0,206	0,794	305
P11_0017	0,126	0,874	85	P11_0035	0,211	0,789	325
P11_0019	0,132	0,868	95	P11_0036	0,216	0,784	345
P11_0020	0,136	0,864	105				
P11_0021	0,140	0,860	115				
P11_0022	0,146	0,854	125				
P11_0023	0,151	0,849	135				
P11_0024	0,155	0,845	145				

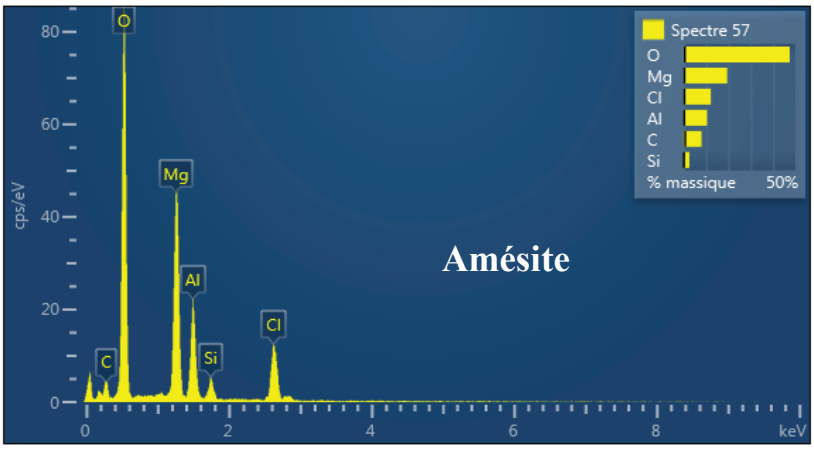
Annexe B

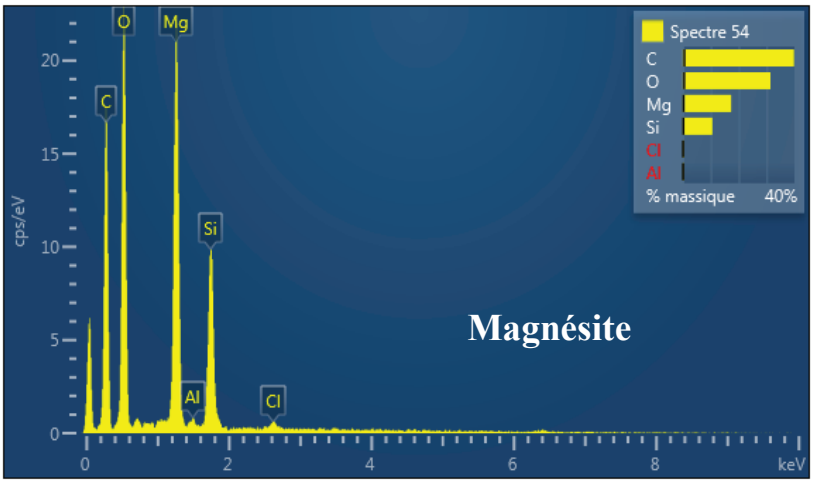
Serpentinisation à basses température et pression (80 °C et pression ambiante)

Annexe B1: Phase solide

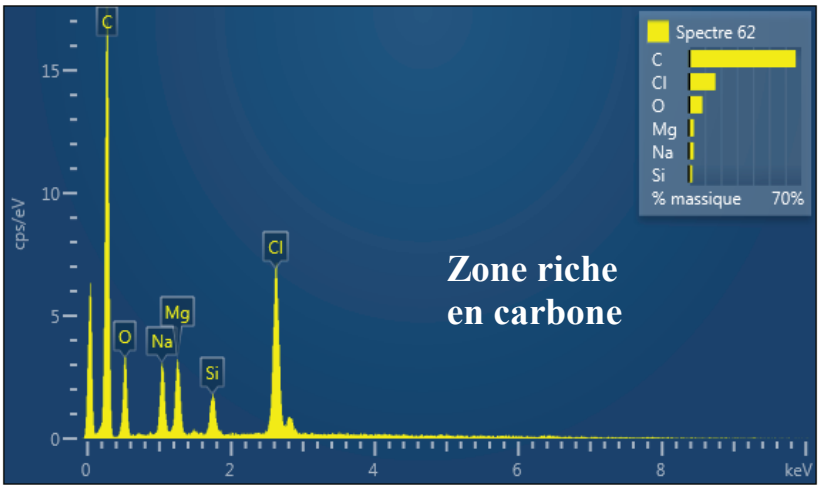
Analyses EDX-SEM des différentes phases solides formées à partir de la réaction de serpentinisation à 80 °C et pression ambiante.

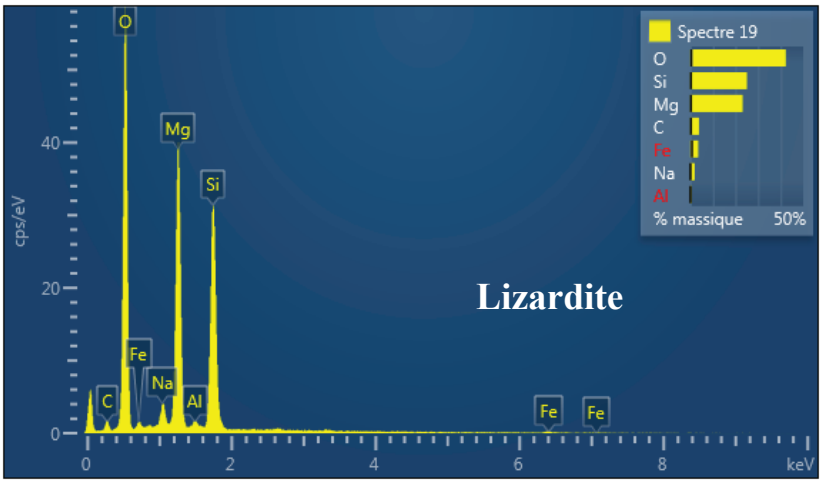


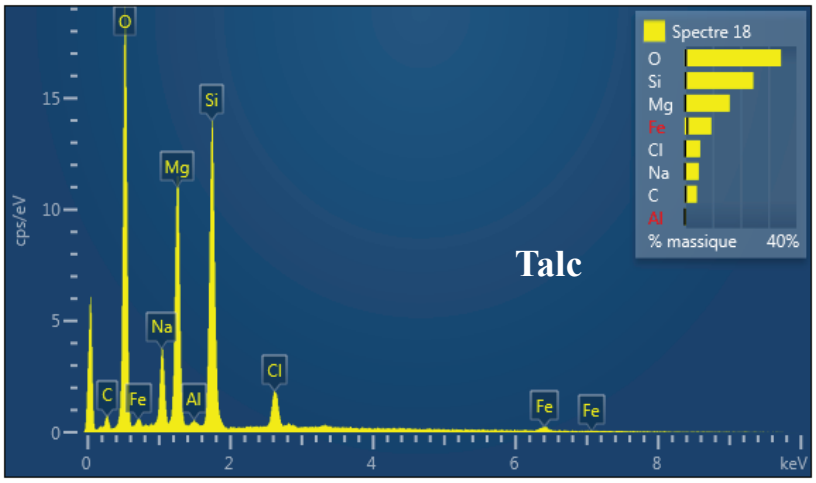




Annexe B1: suite







Annexe B2: Phase aqueuse

B2.1: Concentration des différents éléments dans les solutions aqueuses obtenus à partir de l'hydratation de l'olivine.

# Flacon	Composition du fluide	pH initial	Temps (mois)	ppm				
				Mg	Si	Na	Al	Fe ± 0,03
2	0,55m NaCl	7	24	13,7 ± 0,4	8,1 ± 0,2	13166,6 ± 394,9	---	<1
4	0,55m NaCl + 0,4m $NaHCO_3$	9	1	35,4 ± 1,1	7,0 ± 0,2	20219,5 ± 606,6	---	< 1
22			1	25,7 ± 0,8	12,2 ± 0,4	23794,5 ± 713,8	---	< 1
21			3	30,3 ± 0,9	13,5 ± 0,4	23466,3 ± 703,9	---	< 1
5			14	15,2 ± 0,5	12,3 ± 0,4	21971,5 ± 659,1	---	< 1
16			15	*344,8 ± 10,3	11,2 ± 0,3	21647,8 ± 649,4	---	< 1
15			23	*625,4 ± 18,8	12,3 ± 0,4	20977,4 ± 629,3	---	< 1
6			24	15,7 ± 0,5	16,9 ± 0,5	23261,3 ± 697,8	---	< 1
30		11	1	37,7 ± 1,1	13,8 ± 0,4	22643,7 ± 679,3	---	< 1
31			3	29,3 ± 0,9	14,6 ± 0,4	23026,3 ± 690,8	---	< 1
8	0,55m NaCl+ 0,1m $AlCl_3$	4	1	*2131,2 ± 63,9	2,8 ± 0,08	12005,8 ± 360,2	< 1±0,03	< 1
24			1	3406,3 ± 102,2	2,2 ± 0,07	13722,2 ± 411,7	189 ± 5,7	< 1
23			3	3418,8 ± 102,6	2,9 ± 0,09	12725,5 ± 381,8	< 1±0,03	< 1
9			14	3394,6 ± 101,8	5,7 ± 0,2	12327,2 ± 616,4	< 1±0,03	< 1
18			15	3166,7 ± 95,0	9,3 ± 0,3	12613,7 ± 378,4	< 1±0,03	< 1
17			23	3394,4 ± 101,8	9,7 ± 0,3	12191,8 ± 365,8	< 1±0,03	< 1
10			24	2499,7 ± 74,9	11,6 ± 0,3	14975,9 ± 449,3	< 1±0,03	< 1
33		11	1	3873,9 ± 116,2	3,1 ± 0,1	13746,8 ± 412,4	< 1±0,03	< 1
32			3	3680,5 ± 110,4	3,7 ± 0,1	12756,5 ± 382,7	< 1±0,03	< 1
12	0,55m NaCl+	4	1	3226,1 ± 96,8	4,8 ± 0,1	13563,3 ±406,9	< 1±0,03	< 1
25			1	2649,5 ± 79,5	3,5 ± 0,1	13654,6 ± 682,7	3,8 ± 0,1	< 1

26	0,1m $NaHCO_3$+ 0,1m $AlCl_3$		3	2621,6 ± 78,6	4,9 ± 0,1	13448,4 ± 672,4	< 1±0,03	< 1
20			14	2374,3 ± 71,2	6,1 ± 0,2	15394,6 ± 461,8	< 1±0,03	< 1
19			15	2407,8 ± 72,2	6,1 ± 0,2	15620,9 ± 468,6	< 1±0,03	< 1
13			23	2418,0 ± 72,5	9,0 ± 0,3	13888,3 ± 416,6	< 1±0,03	< 1
14			24	2440,3 ± 73,2	8,5 ± 0,3	13931,5 ± 417,9	< 1±0,03	< 1
34		11	1	3654,7 ± 109,6	6,1 ± 0,2	13764,6 ± 412,9	< 1±0,03	< 1
35			3	2954,4 ± 88,6	5,7 ± 0,2	14894,8 ± 446,8	< 1±0,03	< 1

***** Ils n'ont pas été pris en compte pour tracer la graphique.

Annexe B2: suite

B2.2: Concentration des différents éléments dans des solutions aqueuses obtenus des blancs (sans olivine).

# Flacon	Composition du fluide	pH_i	pH_f	Temps (mois)	ppm				
					Mg	Si	Na	Al	Fe ± 0,03
1	0,55m NaCl	7	7	24	1,6 ± 0,05	59,3 ± 1,8	12403,7 ± 372,1	---	< 1
40		7	7	3	1,4 ± 0,04	1,3 ± 0,03	12653,6 ± 379,6	---	< 1
3	0,55m NaCl + 0,4m $NaHCO_3$	9	9	24	< 1 ± 0,03	52,4 ± 1,6	20738,9 ± 622,2	---	< 1
41		11	11	3	1,9 ± 0,06	1,6 ± 0,05	20647,8 ±619,4	---	< 1
7	0,55m NaCl+ 0,1m $AlCl_3$	4	4	24	2,9 ± 0,09	91,1 ± 2,7	12413,4 ± 372,4	2682,7 ± 80,5	< 1
43		11	11	3	2,2 ± 0,07	1,12 ± 0,03	12746,8 ± 382,4	2694,8 ± 80,8	< 1
11	0,55m NaCl+ 0,1m$NaHCO_3$+ 0,1m $AlCl_3$	4	4	24	4,1 ± 0,12	80,2 ± 2,4	13794,8 ± 413,8	2663,7 ± 79,9	< 1
45		11	11	3	3,6 ± 0,11	1,6 ± 0,05	13976,3 ± 419,3	2681,9 ± 80,5	< 1

pH_i: pH initial, pH_f: pH final.

Annexe B3: Phase gazeuse

B3.1: nmol d'H_2, CH_4, CO et CO_2 par gramme d'olivine obtenu expérimentalement.

# Flacon	Composition du fluide	pH initial	Temps (mois)	nmolH_2 /gOl	nmolCH_4 /gOl	nmolCO /gOl	nmolCO_2 /gOl
4	0,55m NaCl+ 0,4m $NaHCO_3$	9	1	2,33	0,00	3,46	1282,36
22			1	2,12	0,00	0,00	1304,18
21			3	3,15	4,99	17,37	1089,08
5			14	28,35	6,98	373,40	334,86
16			15	39,20	5,40	541,48	318,78
15			23	64,17	8,58	457,79	543,68
6			24	69,91	6,84	304,71	515,98
30		11	1	3,44	40,51	0,00	1780,37
31			3	5,05	43,76	0,00	1659,56
8	0,55m NaCl+ 0,1m $AlCl_3$	4	1	1,07	0,00	27,12	4516,30
24			1	1,02	0,00	24,81	3972,76
23			3	1,46	6,00	32,91	5649,82
9			14	45,75	8,55	1685,34	1956,49
18			15	79,37	8,00	1255,29	2973,39
17			23	97,62	8,76	1768,29	2380,82
10			24	108,78	10,49	2145,15	3226,77
33		11	1	8,76	6,59	0,00	5702,59
32			3	13,94	8,13	0,00	4945,30
12	0,55m NaCl+ 0,1m $NaHCO_3$+ 0,1m $AlCl_3$	4	1	3,23	0,00	3,62	10476,78
25			1	2,99	0,32	2,62	10786,67
26			3	4,09	0,85	5,50	9573,79
13			14	46,78	8,47	1937,36	3505,40
19			15	70,80	8,56	1688,62	1436,21
20			23	113,94	10,02	1898,01	2717,49

14			24	127,94	11,40	2238,50	4516,12
34		11	1	5,37	42,27	0,00	11405,96
35			3	10,30	49,57	0,00	10799,04
2	0,55m NaCl	7	24	38,67	8,02	895,28	463,3732

Annexe B3: suite

B3.2: nmol d'H_2, CH_4, CO et CO_2 obtenus dans des blancs (sans olivine).

# Flacon	Composition du fluide	pH initial	Temps (mois)	nmol H_2	nmol CH_4	nmol CO	nmol CO_2
41	0,55m NaCl+ 0,4m $NaHCO_3$	9	1	0,00	0,00	46,51	0,00
42			3	0,00	0,00	67,18	0,00
3			24	1313,64	82,47	12632,09	11696,54
38		11	1	0,00	0,00	0,00	7982,25
41			3	0,00	0,00	31,82	9236,30
49	0,55m NaCl+ 0,1m $AlCl_3$	4	1	0,00	0,00	49,91	0,00
44			3	0,00	0,00	67,59	0,00
7			24	1353,72	54,45	14581,65	11177,57
36		11	1	0,00	0,00	0,00	9658,99
43			3	0,00	0,00	49,91	10657,50
45	0,55m NaCl+ 0,1m $NaHCO_3$+ 0,1m $AlCl_3$	4	1	0,00	0,00	53,72	0,00
46			3	0,00	0,00	65,82	0,00
11			24	1299,88	59,19	15374,8	12536,34
37		11	1	0,00	0,00	0,00	8091,05
45			3	0,00	0,00	14,01	8367,54
39	0,55m NaCl	7	1	0,00	0,00	48,82	0,00
40			3	0,00	0,00	61,47	0,00
1			24	1537,87	64,87	14764,16	6351,88

Annexe B4: Données obtenues par la modélisation avec le logiciel PHREEQC

B4.1: Fraction solide

Composition du Fluide		(A)	(B)	(C)	(D)
Minéral	log K	SI	SI	SI	SI
Serpentine	25,01	26,98	18,80	20,31	6,64
Brucite	13,30	6,72	2,74	3,08	-1,97
Magnétite	1,01	---*	4,75	---	2,35
Magnétite	4,47	24,96	19,00	20,57	7,22
Talc	16,60	27,33	22,91	24,87	12,71
Amésite	53,44	---	---	20,68	23,67

* pas déterminés dans les produits possibles qui peuvent se former.

B4.2: Fraction liquide (solution aqueuse)

	25 °C			**80 °C**		
Composition du Fluide	ppm			ppm		
	Fe	Mg	Si	Fe	Mg	Si
(A)	0,19	1,32	0,95	0,39	3,10	1,91
(B)	0,19	1,55	0,95	0,39	3,09	1,89
(C)	0,19	1,55	0,95	0,39	3,09	1,90

(D)	0,19	1,55	0,95	0,86	3,09	1,90

B4.3: Fraction gazeuse

25 °C				
Composition du Fluide	(A)	(B)	(C)	(D)
Gaz (nmol /g)				
H_2	$8{,}08\ 10^{-25}$	$1{,}37\ 10^{-9}$	$9{,}13\ 10^{-11}$	$8{,}24\ 10^{-11}$
CH_4	---**	$1{,}24\ 10^{-14}$	$4{,}83\ 10^{-17}$	$5{,}12\ 10^{-17}$
CO	---	$3{,}74\ 10^{-15}$	$4{,}65\ 10^{-14}$	$4{,}97\ 10^{-14}$
CO_2	---	$2{,}97\ 10^{+1}$	$1{,}65\ 10^{-1}$	$1{,}72\ 10^{-1}$
C_2H_6	---	$3{,}44\ 10^{-6}$	$7{,}61\ 10^{-10}$	$6{,}51\ 10^{-10}$
80 °C				
Composition du Fluide	(A)	(B)	(C)	(D)
Gaz (nmol /g)				
H_2	$6{,}61\ 10^{-10}$	$2{,}82\ 10^{-7}$	$1{,}29\ 10^{+2}$	$1{,}11\ 10^{+2}$
CH_4	---	$3{,}22\ 10^{-12}$	$4{,}23\ 10^{-15}$	$4{,}35\ 10^{-15}$
CO	---	$7{,}16\ 10^{-13}$	$7{,}28\ 10^{-12}$	$8{,}67\ 10^{-12}$

CO_2	---	$1{,}76\ 10^{+1}$	$8{,}75\ 10^{-2}$	$9{,}31\ 10^{-2}$
C_2H_6	---	$9{,}89\ 10^{-6}$	$9{,}38\ 10^{-10}$	$9{,}94\ 10^{-10}$

** pas déterminés dans la phase gazeuse.

Composition du fluide: (A) NaCl 0,55 m; (B) NaCl 0,55 m + $NaHCO_3$ 0,4 m; (C) NaCl 0,55 m + $AlCl_3$ 0,1 m; (D) NaCl 0,55 m + $NaHCO_3$ 0,1 m + $AlCl_3$ 0,1 m.

B4.4: Paramètres thermodynamiques

25 °C				
Composition du Fluide	(A)	(B)	(C)	(D)
Alcalinité (eq/Kg)	$3{,}92\ 10^{-6}$	$4{,}09\ 10^{-1}$	$1{,}79\ 10^{-1}$	$1{,}81\ 10^{-1}$
pH	7	9	4	4
pe	4,00	4,00	4,00	4,00
log a_{H+}	-8,00	-9,32	-4,00	-4,00
log a_{OH-}	-4,61	-4,71	-8,61	-8,61
80 °C				
Composition du Fluide	(A)	(B)	(C)	(D)
Alcalinité (eq/Kg)	$2{,}72\ 10^{-1}$	$6{,}79\ 10^{-1}$	$4{,}51\ 10^{-1}$	$4{,}52\ 10^{-1}$

pH	7,23	9,88	8,96	6,80
pe	-8,33	-5,56	-6,44	-2,11
log a_{H+}	-11,24	-9,28	-8,96	-6,47
log a_{OH-}	-1,37	-3,33	-3,65	-6,14

Composition du fluide: (A) NaCl 0,55 m; (B) NaCl 0,55 m + $NaHCO_3$ 0,4 m; (C) NaCl 0,55 m + $AlCl_3$ 0,1 m; (D) NaCl 0,55 m + $NaHCO_3$ 0,1 m + $AlCl_3$ 0,1 m.

Annexe B5: Photographies qui montrent l'état du bouchon après 24 mois à 80 °C et pression ambiante dans l'étuve.



