

---

## EFFET D'UNE SOLUTION SALÉE SUR LE PROCESSUS DE SERPENTINISATION EN CONDITIONS SUPERCRITIQUES (450°C, 300 bar)

---

De nombreuses études font état d'une séparation de l'eau de mer en deux phases lorsque celle-ci atteint sa température d'ébullition (Sourirajan et Kennedy, 1962 ; Bischoff and Rosenbauer, 1984, 1987). En particulier, l'enrichissement en chlore mesuré sur les fluides du site hydrothermal Rainbow laisse supposer qu'une séparation de phase ait lieu à très haute température sur ce site hydrothermal (Charlou et al., 2002). Dans ces conditions de hautes températures, une phase dense et salée (aussi appelée « saumure ») se dissocie d'une phase légère, riche en vapeur et appauvrie en sel (appelée « phase claire »). D'une manière générale, les saumures ne circulent pas librement dans l'intégralité de la boucle hydrothermale en raison de leur densité élevée (Lister, 1980). Ces fluides salés restent donc probablement bloqués dans les zones profondes du système hydrothermal. Malgré quelques observations directes de « pulses » de saumures en milieu naturel, la composition de ces fluides salés reste très mal connue.

Jusqu'à présent, aucune étude expérimentale n'a permis de déterminer les effets combinés des hautes températures et d'une phase liquide dense salée sur le processus de serpentinisation. Pour cela, nous avons altéré 0,1 g d'une lherzolite finement broyée avec 400  $\mu\text{L}$  d'eau salée (rapport eau/roche = 4) pendant 65 jours dans un autoclave à joint froid. L'eau utilisée a été enrichie en sel par dissolution de chlorure de sodium jusqu'à obtenir (arbitrairement) des concentrations trois fois supérieures à celles de l'eau de mer ( $105 \text{ g.L}^{-1}$ ). La capsule, de 4 centimètres de longueur, a été placée à 450°C et 300 bar afin de reproduire les conditions supercritiques du milieu naturel.

Après 65 jours d'altération, les produits issus de cette expérience montrent globalement une couleur grise caractéristique de la serpentine (Fig. 30a). Après avoir séché l'échantillon dans une étuve à 50°C pendant plusieurs heures, il apparaît que les produits d'altération sont constitués de deux types de dépôts : principalement des dépôts de couleur « vert/gris » qui sont entrecoupés de dépôts blanchâtres (voir Figure 30b).

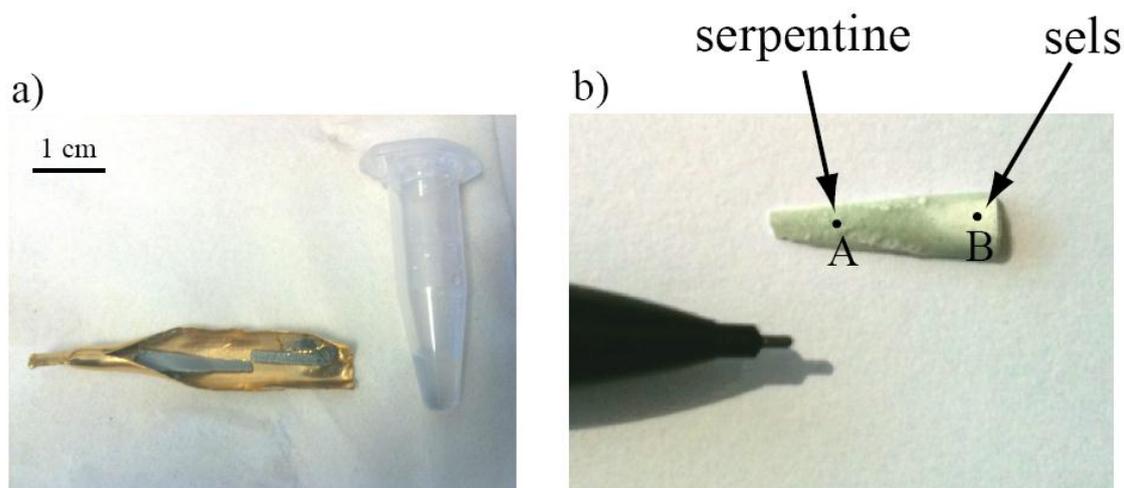


Figure 30 : a) Capsule contenant les produits d'altération juste après son ouverture. Le cône contient quelques micro-litres de la solution. b) Photographie du dépôt, après déshydratation. La majeure partie est constituée de serpentine (point A). Les zones blanches correspondent à des dépôts de sels (point B).

Ces deux zones ont été distinctement caractérisées par spectrométrie Raman et  $\mu$ -XRF (Figure 31). Dans un premier temps, nous avons effectué des analyses par spectrométrie Raman dans la bande d'énergie correspondant aux vibrations des groupements OH (voir partie méthodologie). Ces données font état de la présence d'hydroxyde au niveau des zones grises. Malgré une forme lissée en raison du pas d'échantillonnage, la signature spectrale correspond plutôt à du chrysotile (Auzende et al., 2004). D'après notre modèle empirique développé à partir des données Raman, la quantité de serpentine est proche de 74 wt% dans ces dépôts. A contrario, les dépôts blancs sont pauvres en hydroxydes, et ne contiennent que 8 wt% de serpentine.

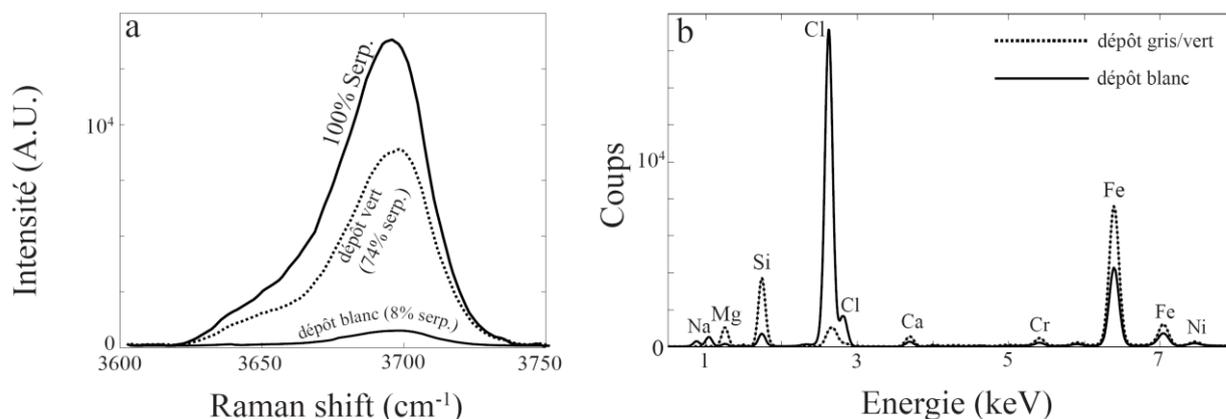


Figure 31 : a) Spectre Raman obtenu sur l'intervalle d'énergie correspondant au groupement hydroxydes. Les pics des deux zones de dépôt sont comparés au pic d'un échantillon contenant 100% de serpentine. b) Spectre de fluorescence X obtenus sur deux zones de dépôts.

La composition élémentaire de ces deux zones a une nouvelle fois été déterminée par  $\mu$ -XRF. En accord avec les données Raman, les dépôts gris/verts sont enrichis en silice. Leur teneur en magnésium est également élevée. Les hautes concentrations en fer relevées dans la partie serpentinisée sont un artefact puisqu'une analyse à la loupe binoculaire montre de nombreux points noirs indiquant la formation d'oxydes de fer, comme la magnétite. La présence annexe de calcium et de nickel ne peut être attribuée à la serpentine. Il est plus probable que ces éléments résultent de résidus issus du produit de départ comme le clinopyroxène (pour le Ca) et l'olivine (pour le Ni). Les dépôts blancs sont quant à eux principalement composés de chlore et de sodium : il s'agit en fait de chlorure de sodium comme l'indique le spectre XRF.

En considérant le positionnement relatif de ces dépôts et en particulier leur non-interpénétration, il paraît évident que la précipitation des sels ne s'est pas déroulée de manière synchrone avec la cristallisation de la serpentine. En effet, les dépôts blancs sont essentiellement répartis en surface des dépôts gris. Cela signifie que les sels ont dû précipiter lors du processus de « trempe » occasionné par l'arrêt du four en fin d'expérience. Durant ce refroidissement soudain, les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , principalement en solution, ont alors précipité sous forme de sel. Si l'on considère la concentration en sel utilisée dans cette expérience comme proche des concentrations naturelles des saumures, de tels dépôts sont probablement inexistant dans la croûte océanique car les températures des fluides hydrothermaux sont trop élevées.

En conclusion, si cette expérience n'apporte pas véritablement de nouveaux résultats, elle montre en revanche que le processus de serpentinitisation n'est pas perturbé par la présence de solutions salées en conditions supercritiques. L'hydrogène peut donc également se former par interaction entre des roches ultrabasiques et des saumures de hautes températures.

## 5) EXPÉRIENCE 5 : SERPENTINISATION SOUS GRADIENT DE TEMPÉRATURE (1500 bar, dunite)

---

Les expériences menées jusqu'à présent permettent de comprendre l'évolution du processus de serpentinisation dans un système clos et à température constante. Cependant, le moteur du système hydrothermal est lié à la présence d'importants gradients thermiques entre l'eau de mer (2°C) et la chambre magmatique (>1000°C). On sait également que les seuils de dissolution des éléments présents dans ces systèmes varient fortement selon la température (voir partie Méthode pour les expériences sous gradient). Dans ces conditions, les gradients thermiques doivent jouer un rôle important dans le processus de dissolution/cristallisation, et donc dans le transport de matière le long des conduits hydrothermaux. C'est pourquoi des expériences ont été menées sous gradient de température, à l'aide de longues capsules en or disposées dans les autoclaves à joint froids. La mise en place du gradient thermique est expliquée dans la partie expérimentation de cette thèse.

Une première expérience a été réalisée afin de déterminer l'impact d'un gradient thermique sur le transport des espèces aqueuses dans un fluide à l'équilibre avec une péridotite. Ainsi, seul le changement de température intervient et l'effet de l'encaissant n'est donc pas pris en compte dans ces expériences. Afin de simuler l'augmentation de température effective sur le trajet « prograde » de la boucle hydrothermale, 0,02 g d'olivine ont été placés au point froid d'une capsule longue de 10 cm. La capsule a été montée sous une atmosphère « air », puis a été entièrement remplie de 1 mL d'eau déminéralisée. Le point chaud de la capsule a été placé à 350°C, avec une pression de 1500 bar, pendant 90 jours.

Les produits minéralogiques ont été analysés au MEB et sont imagés en électrons secondaires sur la Figure 32. Après 90 jours d'altération, la quantité de dépôt s'est révélée supérieure au coin chaud de la capsule (partie C). La masse totale des dépôts (0,003 g) a été calculée en comparant la différence de poids de la microcapsule avant et après l'expérience. Ce résultat indique que plus d'un dixième de la masse de l'échantillon initial a été déplacé par simple transport des éléments en solution. Cela correspond à un flux de 2,66 g.m<sup>-2</sup>.jour<sup>-1</sup>. Les dépôts proches du coin froid de la capsule (zone A) sont de couleur claire et présentent des structures fibreuses tapissant la capsule sur une faible épaisseur. La forme et la composition de ces fibres correspondent à de la brucite, minéral souvent associé à l'hydrothermalisme de roches très riches en magnésium comme la dunite. En se rapprochant du coin chaud (zone B), les dépôts acquièrent une couleur grise.

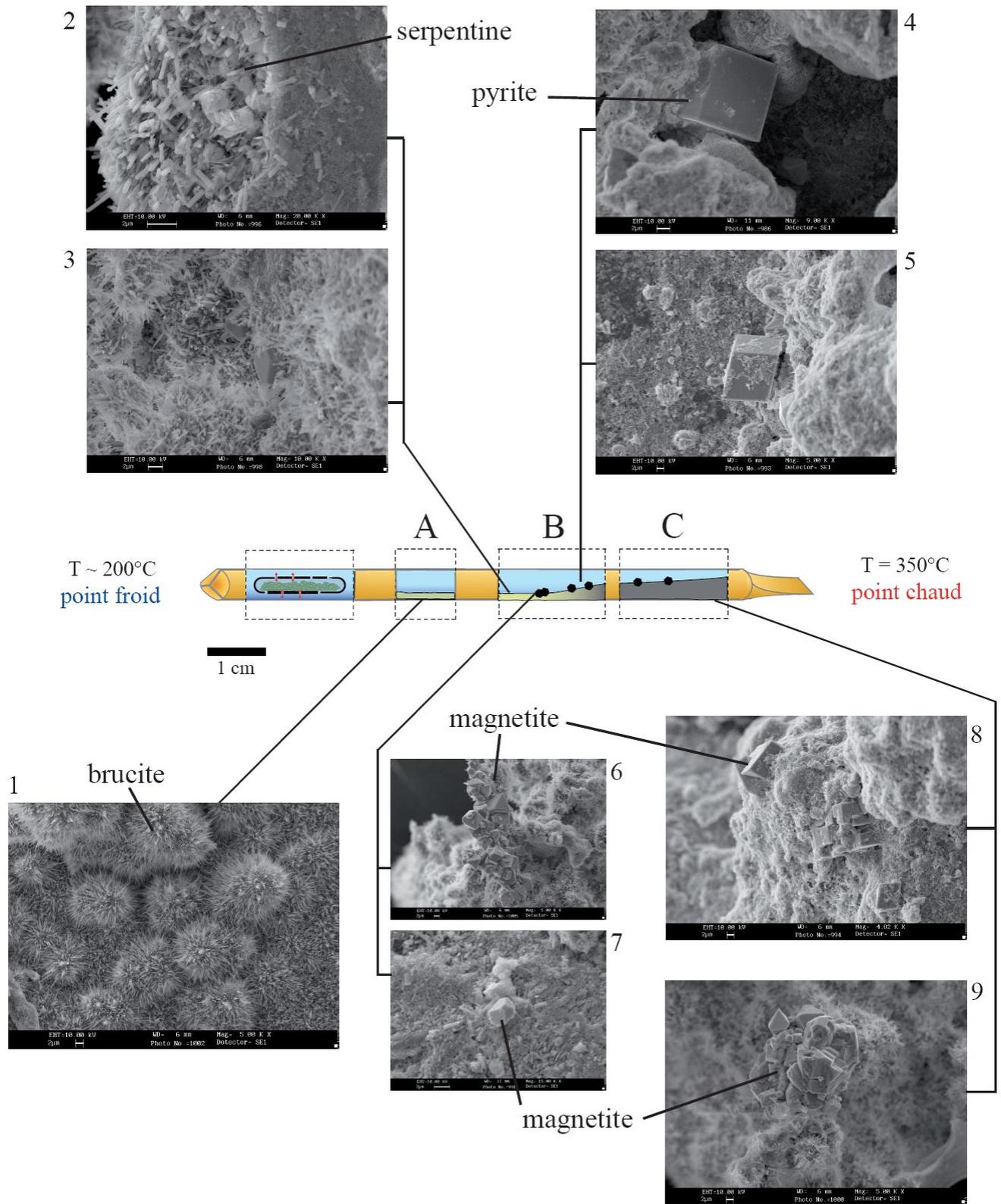
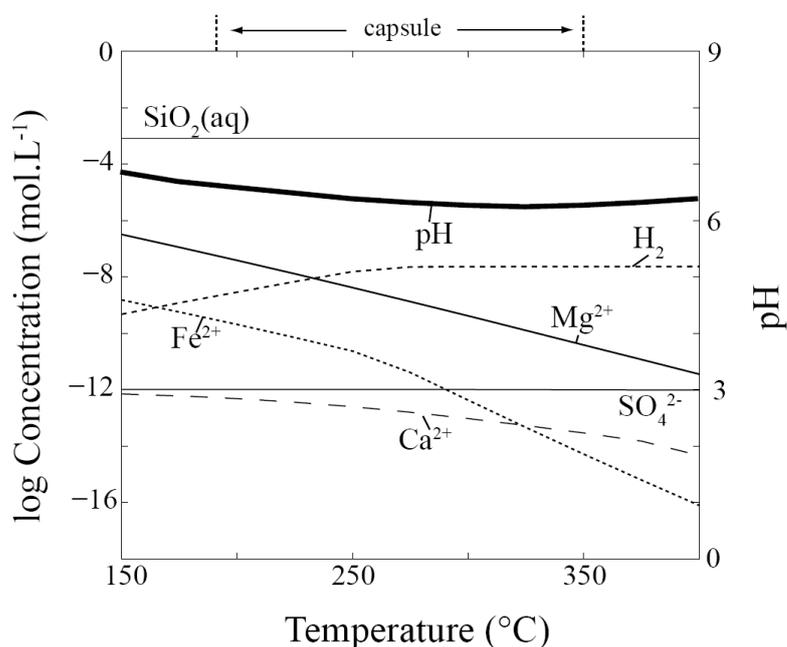


Figure 32 : Au centre : schéma représentant l'état des dépôts dans la capsule après ouverture (les points noirs représentent les oxydes). Les images MEB entourant ce schéma ont été acquises en él ectrons secondaires afin de caractériser l'état de surface des produits d'altération.

Les images MEB correspondantes (Figure 32 : 2 et 3) montrent des fibres plus épaisses, riches en silice, qui correspondent à de la serpentine. Ces fibres sont parsemés de magnétites isolées (Figure 32 : 5 et 7) ou en groupements (6). Quelques sulfures de fer (pyrite) ont également été observés (4) en relation avec une concentration élevée en soufre dans la dunite initiale. Enfin, au coin chaud de la capsule, les dépôts de serpentine sont importants et contiennent essentiellement des groupements d'oxydes (n°8 et 9).

Dans le but de déterminer les paramètres à l'origine de cette succession de dépôts, la composition de la solution à l'équilibre avec la dunite a été calculée au point froid (200°C). Cette solution est donc tamponnée par l'olivine. La phase fluide a ensuite été placée à différentes températures, entre 150 et 400°C., à l'aide du logiciel *ARXIM* pour simuler le gradient thermique dans la capsule (Figure 33). Ces calculs montrent que, contrairement à la silice, la solubilité du magnésium et du fer semble diminuer avec l'augmentation de température. Cela est compatible avec nos résultats expérimentaux qui montre que le volume des phases magnésiennes augmente à l'approche du point chaud. Dans ce système chimique, des simulations thermodynamiques (McCollom et al. ; 2009 ; Klein et al., 2009) ont montré que la brucite n'est pas stable à haute température (> 275°C). Cela est également compatible avec nos résultats, puisque la brucite ne cristallise qu'au milieu de la capsule (zone A), à l'endroit où des concentrations suffisamment élevées en magnésium sont combinées à des températures inférieures à 275°C. A plus haute température, le seuil de saturation du magnésium continu de baisser, et c'est au point chaud que nous observons les plus importants dépôts de serpentine et d'oxydes de fer. La structure fibreuse de la serpentine rappelle le chrysotile. Ce polymorphe, considéré comme métastable, a généralement besoin d'espace pour cristalliser et est souvent associé à des rapports eau/roche élevés (Grauby et al., 1998).

Figure 33 : Concentrations à l'équilibre des principaux éléments en solution, le long d'un gradient de température, lors de l'altération hydrothermale d'une dunite. Ce diagramme met en évidence la baisse de la solubilité du  $Mg^{2+}$  et du  $Fe^{2+}$  lorsque la température diminue.



La présence de magnétite, habituellement associée au processus de serpentinisation, est également clairement illustrée par les images MEB. Il est difficile d'en quantifier le volume car des grains de très petites tailles peuvent être inclus dans la matrice des serpentines. La présence des sulfures de fer (pyrite) au point chaud est plus inhabituelle puisque, ceux-ci cristallisent généralement en masse par trempe lorsque les fluides chauds entre en contact avec l'eau de mer au niveau des fumeurs. Cependant, la simulation numérique montre que la concentration de  $SO_4^{2-}$  évolue peu sur cette gamme de température. C'est donc la nature du cation divalent associé ( $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) qui va contrôler le produit de solubilité des différents sulfures. De nombreuses études expérimentales ont montré que la solubilité du Ni ou du Zn, éléments très abondants sur les cheminées hydrothermales de Rainbow et Logatchev (Marques et al., 2006 ; Petersen et al., 2009), baissait rapidement avec la température (Dutrizac, 2002 ; Kerfoot et al., 2002 ; Palmer et al., 2003 ; Dutrizac et Kuiper, 2006). Les sulfures de nickel ou zinc précipitent donc largement lorsque les fluides s'échappent des fumeurs noirs. En revanche, la précipitation de sulfures de fer est plutôt contrôlée par la solubilité du fer à basse température. Il n'est donc pas étonnant de retrouver des cristaux de pyrite au point chaud de la capsule.

En conclusion, cette expérience montre que le gradient de température joue un rôle très important dans le transport élémentaire. En revanche, à l'échelle de la capsule, il est difficile de déterminer la part de transport diffusif et convectif dans ces transferts de matière. Il reste que la bonne corrélation avec les simulations thermodynamiques, qui n'intègrent pas les équations de convection, est un argument qui penche en faveur d'un transport essentiellement diffusif. Ces simulations numériques indiquent que la solubilité du magnésium décroît avec la température, entraînant la cristallisation de minéraux magnésiens au point chaud de la capsule. Replacé dans le contexte naturel, ces résultats montrent que les fluides sont capables de déplacer de grandes quantités de matière le long des conduits hydrothermaux. Lorsque l'eau de mer percole dans la croûte océanique, elle se réchauffe et se charge en cations ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) au cours du lessivage des péridotites. A composition de fluide constante, l'augmentation de la température va permettre au magnésium de se rapprocher de sa limite de solubilité. Cette évolution s'accompagne alors de la précipitation de minéraux magnésiens hydroxylés comme la serpentine. Ce processus amplifie la cristallisation de serpentine dans les parties chaudes du système, qui sont logiquement localisées à la base du complexe hydrothermal. Le volume molaire de la serpentine ( $52,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) étant plus élevé que celui de l'olivine ( $22,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ou du pyroxène ( $16,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), cela induit des processus de fracturation de la croûte océanique qui participent ainsi à l'expansion du système hydrothermal (Rudge et al., 2010). Au contraire, l'augmentation de la solubilité du magnésium lors du trajet rétrograde devrait participer à une rapide dissolution des conduits hydrothermaux et

l'on devrait, en toute logique, mesurer des concentrations élevées en magnésium au niveau des exutoires hydrothermaux. Or, les concentrations en magnésium mesurées lors des différentes missions sous-marines sont extrêmement faibles (voire nulles) sur les sites ultrabasiques (Charlou et al., 2002 ; Schmidt et al., 2007). Cette apparente contradiction pourrait être expliquée par le fait qu'il n'y a pas ou peu de réaction entre les fluides chauds et l'encaissant sur le trajet « rétrograde » de la boucle hydrothermale. Ainsi, cette expérience démontre une nouvelle fois que la chimie des fluides récoltés sur les sites hydrothermaux est contrôlée par les réactions ayant lieu sur le trajet « prograde ».

En accord avec les simulations numériques, cette expérience montre que la solubilité du magnésium et du fer diminue avec la température. La précipitation de serpentine et de magnétite est donc facilitée lorsque ces éléments en solution sont transportés depuis les zones froides (structuralement hautes) vers les zones chaudes (structuralement basses) du réseau hydrothermal. Au total, 10 wt% du produit de départ a été déplacé du point froid vers le point chaud de la capsule par simple transport des éléments en solution par voie diffusive et/ou convective. La circulation hydrothermale participe donc à un important transfert de matière des parties hautes vers les parties basses du système hydrothermal et qui s'exprime notamment par l'absence de magnésium dans fluides récoltés sur les fumeurs.

## 6) EXPÉRIENCE 6 : SERPENTINISATION SOUS GRADIENT DE TEMPÉRATURE (300 bar, atmo. « air »)

Après avoir réalisé le processus de serpentinisation à partir d'un matériau chimiquement simple (dunite), nous avons cette fois (et de nouveau) altéré une lherzolite pour faciliter la comparaison avec les résultats obtenus à température homogène (Exp. 1, 2, 3, et 4). La lherzolite a ainsi été serpentinisée pendant 70 jours à 300 bar et 300°C au point chaud. Lors de cette expérience, une microcapsule remplie de 0,01 g de lherzolite a été positionnée au point chaud d'une capsule longue de 12,5 cm, et contenant 1 mL d'eau déminéralisée. La capsule a également été soudée sous une atmosphère composée d'air.

L'ouverture de la capsule s'est déroulée après 70 jours d'altération. En accord avec les résultats obtenus lors de l'expérience 5, des dépôts gris clair ont été observés au point chaud de la capsule (Figure 34). Si le coté froid ne contenait aucun dépôt, le centre de la capsule présente une couche très fine de couleur gris foncé.

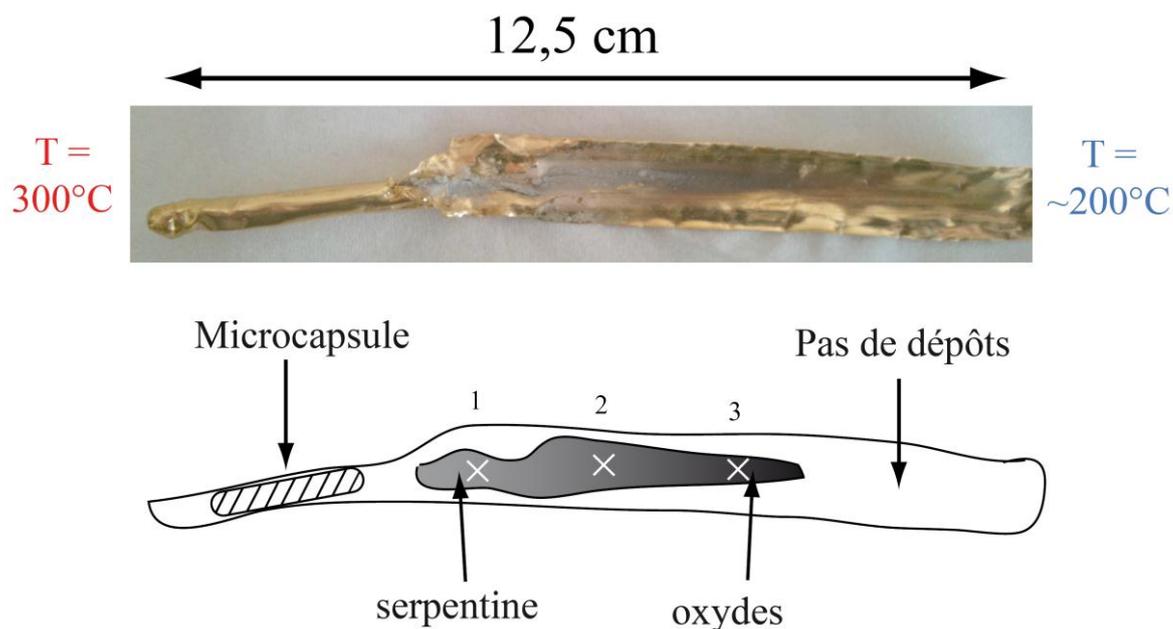


Figure 34 : En haut : Photographie de la capsule après son ouverture. La partie gauche de celle-ci contient la microcapsule et n'a pas été ouverte. En bas : schéma explicatif de la photographie. Les croix indiquent les points de mesure réalisés en  $\mu$ -XRF et MEB.

Les produits d'altération ont été analysés par  $\mu$ -XRF et MEB sur trois positions distinctes, indiquées par des croix blanches, le long du gradient thermique sur la Figure 34. Les trois spectres de fluorescence correspondant sont présentés dans la Figure 35. Les concentrations élémentaires ont été calculées à l'aide du logiciel VISION32 permettant de traiter les données issues de la microfluorescence X. Pour cela, la calibration a été réalisée à l'aide de minéraux de référence dont la composition est parfaitement connue. Dans nos conditions d'analyse, la précision de la mesure sur ce spectromètre de  $\mu$ -XRF est de 0,5 wt% sur l'échantillon.

Au point chaud, les données de fluorescence X indiquent que la composition des produits est proche de la serpentine. Les images en électrons secondaires acquises au MEB montrent en effet de petites fibres infra-micrométriques correspondant probablement à du chrysotile (Figure 36a). La teneur en fer dans ces dépôts est faible ( $\sim 1,5$  wt%) en comparaison des concentrations mesurées dans la lherzolite initiale ( $\sim 8$  wt%) (Mercier et Nicolas, 1975 ; Xu et al., 1998). Par ailleurs, les observations effectuées au microscope et au MEB ne révèlent pas la présence d'oxydes dans cette partie de la capsule. Nous notons que, contrairement à l'expérience 5, la brucite n'apparaît pas clairement au point chaud. L'absence de ce minéral s'explique par la forte concentration en silice résultant de l'altération d'une lherzolite (péridotite riche en pyroxènes).

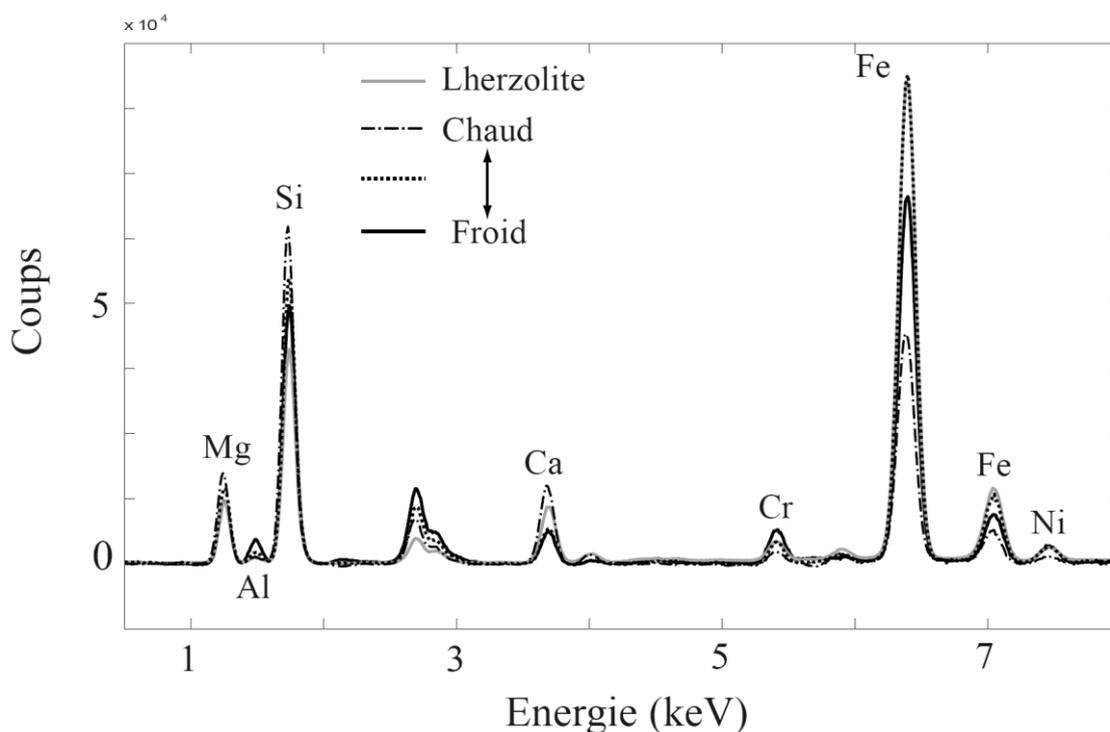


Figure 35 : Spectres de fluorescence X mesurés au point chaud et au point froid de la capsule. A titre d'indication, le produit de départ (lherzolite) apparaît en gris.

En se dirigeant vers le point froid, la teneur en silice reste constante ( $\sim 45$  wt%) alors que celle du magnésium diminue légèrement, passant de  $\sim 43$  wt% à  $\sim 40$  wt%. Le degré de cristallisation de la serpentine semble limité car aucune fibre n'est observée. Ainsi, la phase silicatée (ou « protoserpentine ») forme plutôt des amas compacts de quelques dizaines de micromètres, prenant parfois des formes singulières cylindriques et creuses. La baisse de la concentration du magnésium s'effectue au profit d'une forte augmentation de la teneur en fer de 1,5 à 3,6 wt%. Cette augmentation se manifeste par la cristallisation de nombreuses magnétites, comme en attestent les images MEB (Figure 36b). Les concentrations en nickel et chrome doublent et triplent respectivement dans les produits minéralogiques pour atteindre 0,14 wt% pour le nickel et 0,27 wt% pour le chrome. Cela confirme que la solubilité de ces éléments croît avec la température, au contraire du magnésium. Enfin, de faibles dépôts sont observés au centre de la capsule (croix n°3). Ceux-ci sont caractérisés par une diminution de la concentration pour la plupart des éléments (voir la baisse de la hauteur des pics sur le spectre de fluorescence). Seuls l'aluminium, le chrome, et le fer restent élevés. Par conséquent, nous observons essentiellement des oxydes de fer et des « protoserpentes » alumineuses.

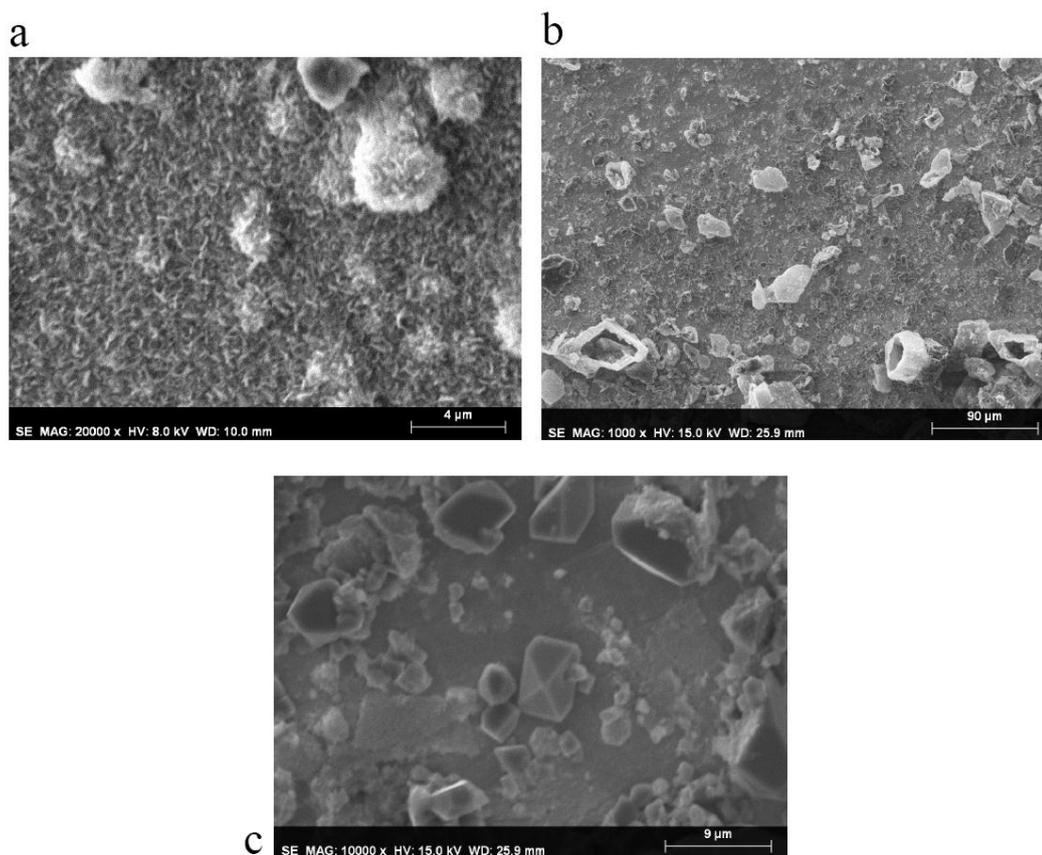


Figure 36 : Images en électrons secondaires acquises au MEB le long du gradient de température. On passe successivement de dépôts composés exclusivement de serpentine (a), à des dépôts silicatés mal cristallisés (b) et parsemés d'oxydes de fer (c).

En accord avec l'expérience 5, réalisée avec de la dunite, cette expérience montre que les produits magnésiens (serpentine) cristallisent au point chaud de la capsule. En revanche, la chimie de la roche de départ joue un rôle non négligeable, puisque ni la brucite ni les sulfures n'ont été détectés au MEB. Le calcul de l'assemblage minéralogique à l'équilibre avec les éléments en solution sur l'intervalle de température 150-400°C confirme, comme dans l'expérience 5, la chute de solubilité du  $\text{Fe}^{2+}$  et du  $\text{Mg}^{2+}$  avec la température (Fig. 37b). La simulation numérique fait intervenir la précipitation de serpentine et magnétite. La quantité de chrysotile à l'équilibre augmente ainsi fortement entre 150 et 250°C, pour atteindre un plateau. De manière remarquable, le maximum de production de magnétite, observé à 250°C dans la simulation numérique, correspond bien à l'augmentation des concentrations en fer au niveau de la croix n°2.

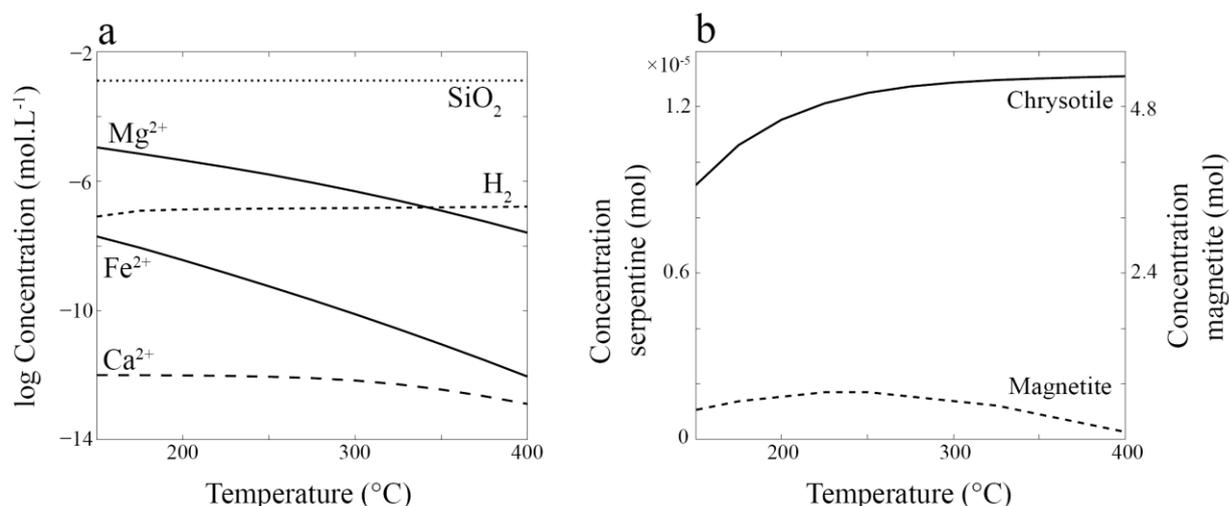


Figure 37 : Modèle numérique calculé à l'équilibre et montrant l'évolution de la concentration des éléments en solution (a) et des phases minérales (b) en fonction de la température.

Cette expérience met donc en évidence un découplage assez important entre les zones de cristallisation de serpentine, qui se forme à haute température, et celles où apparaissent les oxydes, situées à plus basses température. Ces observations sont en partie corroborées par un modèle thermodynamique calculé à l'équilibre, malgré un découplage moins marqué. Il est donc tout à fait possible que les dépôts caractérisés dans notre capsule n'aient pas encore atteint l'équilibre et que l'évolution minéralogique observée corresponde plutôt à une succession temporelle de cristallisation. En accord avec les expériences réalisées sans gradient (expérience 1, 2, et 3), la magnétite apparaît ainsi dans les stades précoces d'altération. Cela peut s'expliquer par une plus faible solubilité du fer par rapport à celle du magnésium (voir Figure 37). Il résulte qu'un parallèle intéressant peut être réalisé entre ces résultats et le milieu naturel concernant les conditions P-T idéales de cristallisation pour ces différents minéraux. L'expérience montre ainsi

que la magnétite cristallise à plus basse température que la serpentine, et apparaît donc plus précocement lors du trajet hydrothermal de la solution dans la croûte océanique. Ainsi, lors de la percolation des fluides en profondeur, une première production d'hydrogène serait en grande partie issue de la cristallisation de magnétite. Pour autant, cela ne signifie pas que la magnétite est le seul minéral à incorporer du  $\text{Fe}^{3+}$  à 250°C car l'expérience a été réalisée sur un temps limité et rien n'indique que la réaction soit allée à son terme. Il reste que ce processus doit nécessairement appauvrir le fluide en fer dissout. Par conséquent, le rapport  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$  doit graduellement augmenter dans le fluide à partir de 250°C. La quantité de fer incorporé dans la serpentine devrait ainsi diminuer au cours du réchauffement du fluide. Cela a un intérêt énergétique important, puisque cela montrera que l'oxydation du fer, et donc la production d'hydrogène, serait effective dans la première partie du chemin hydrothermal (chemin prograde).

En plus de confirmer la baisse de solubilité du magnésium et du fer avec la température, cette expérience montre qu'il existe une différence de cinétique de cristallisation entre la magnétite qui est précoce et la serpentine qui se forme plus tardivement. La simulation numérique indique également que le pic de cristallisation de magnétite (250°C) apparaît à plus basse température que celui de la serpentine.

## 7) EXPÉRIENCE 7 : SERPENTINISATION SOUS GRADIENT DE TEMPÉRATURE (300 bar, atmo. CO<sub>2</sub>)

Cette expérience a été réalisée dans les mêmes conditions P-T-t que l'expérience n° 6 décrite précédemment (70 jours, 300 bar, 300°C, 0,01 g de lherzolite). Cependant, l'atmosphère « air » a été remplacée par du CO<sub>2</sub> dans le but d'observer l'effet combiné de l'apport de carbone (d'origine volcanique dans le milieu naturel) et d'un gradient thermique sur le processus de serpentinisation. La capsule a ainsi été placée au point chaud pour simuler le trajet « rétrograde » de la boucle hydrothermale. Les produits d'altération ont été à nouveau caractérisés par MEB et  $\mu$ -XRF.

Comme dans l'expérience n°6, les dépôts se sont une nouvelle fois concentrés sur la partie chaude de la capsule puisqu'aucun précipité n'est observable au point froid. La quantité de dépôt est relativement uniforme entre la partie chaude et la partie centrale de la capsule. En revanche, et contrairement à la précédente expérience, les minéralisations ont une couleur très claire (Figure 38).

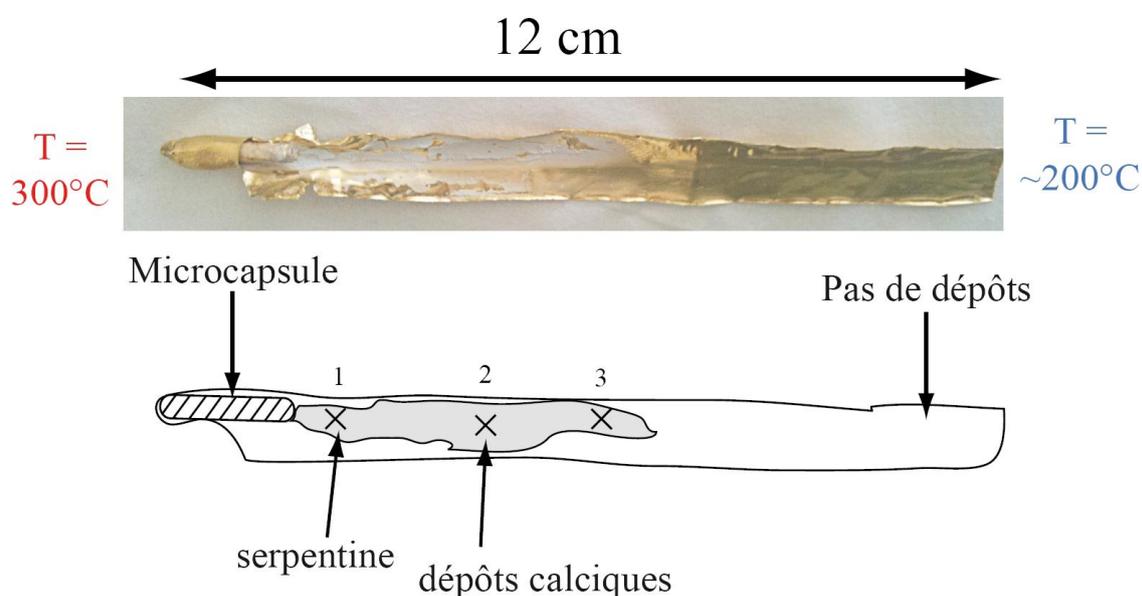


Figure 38 : En haut : Photographie de la capsule après son ouverture. La microcapsule apparaît à moitié à l'extrême gauche de la capsule. En bas : schéma explicatif de la photographie dans lequel les croix indiquent les points de mesure réalisés en  $\mu$ -XRF et MEB.

La figure 39 montre les spectres de fluorescence X obtenus sur les trois zones représentées par des croix sur la Figure 38. Globalement, les concentrations en fer et en éléments mineurs

augmentent lorsque l'on se dirige vers le point froid. Pour les trois zones d'intérêt, la silice et le magnésium présentent des pics proches, mais moins intenses que ceux mesurés dans la lherzolite de départ (courbe en gris). Ceci n'est donc pas dû à un changement des teneurs relatives en éléments, mais correspond plutôt à la présence de minéraux de faible masse volumique, comme les phyllosilicates.

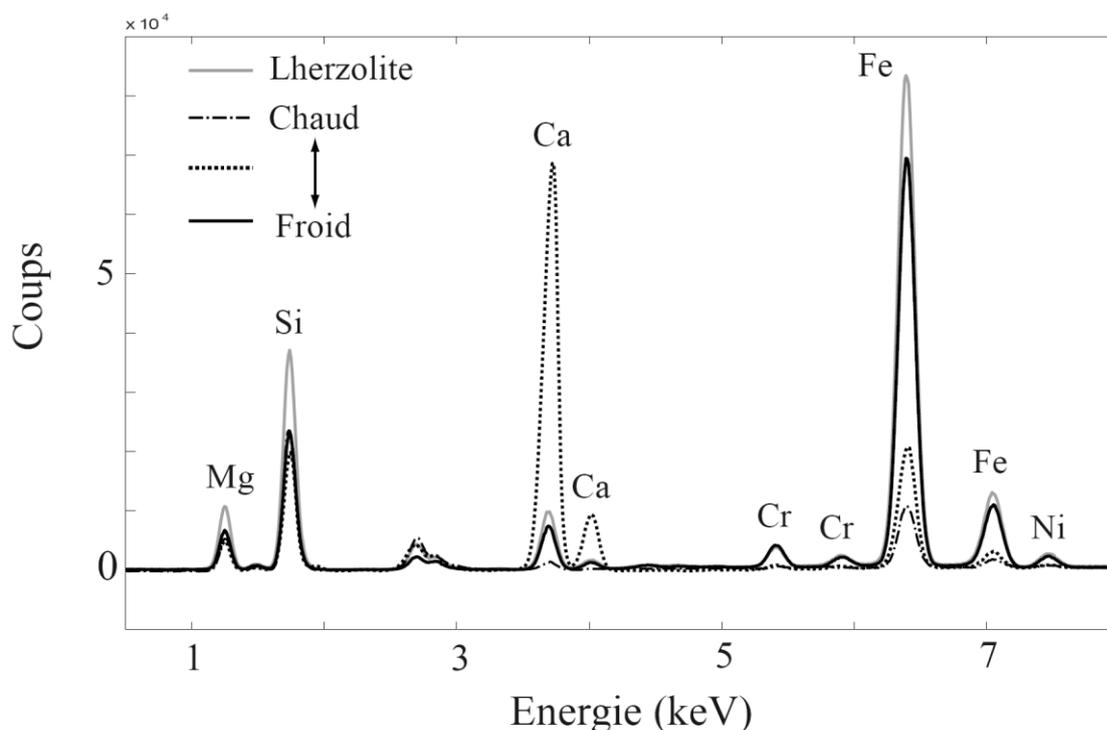


Figure 39 : Spectres de fluorescence X mesurés du point chaud au point froid de la capsule. Le produit de départ (lherzolite) apparaît en gris, à titre d'indication.

La zone 1 se caractérise par une concentration proche de celle d'une serpentine (40 wt% de  $\text{SiO}_2$ , pour 48 wt% de  $\text{MgO}$ ). L'étude de cette partie de la capsule au MEB confirme ces données puisque les minéraux en présence forment des nodules, de 10 à 20  $\mu\text{m}$  de diamètre, couverts de fines structures en paillettes ressemblant singulièrement à des phyllosilicates (Figure 40a). Ces paillettes, qui ont une longueur de quelques  $\mu\text{m}$ , présentent une épaisseur de quelques centaines de nanomètres et constituent ainsi un réseau plus dense que celui observé dans l'expérience 6 (Figure 40b). L'absence de carbone prouve qu'il ne s'agit pas de carbonates, mais plus certainement de serpentine. Par ailleurs, la microstructure planaire de ces cristaux indique qu'il s'agit plus spécifiquement de lizardite.

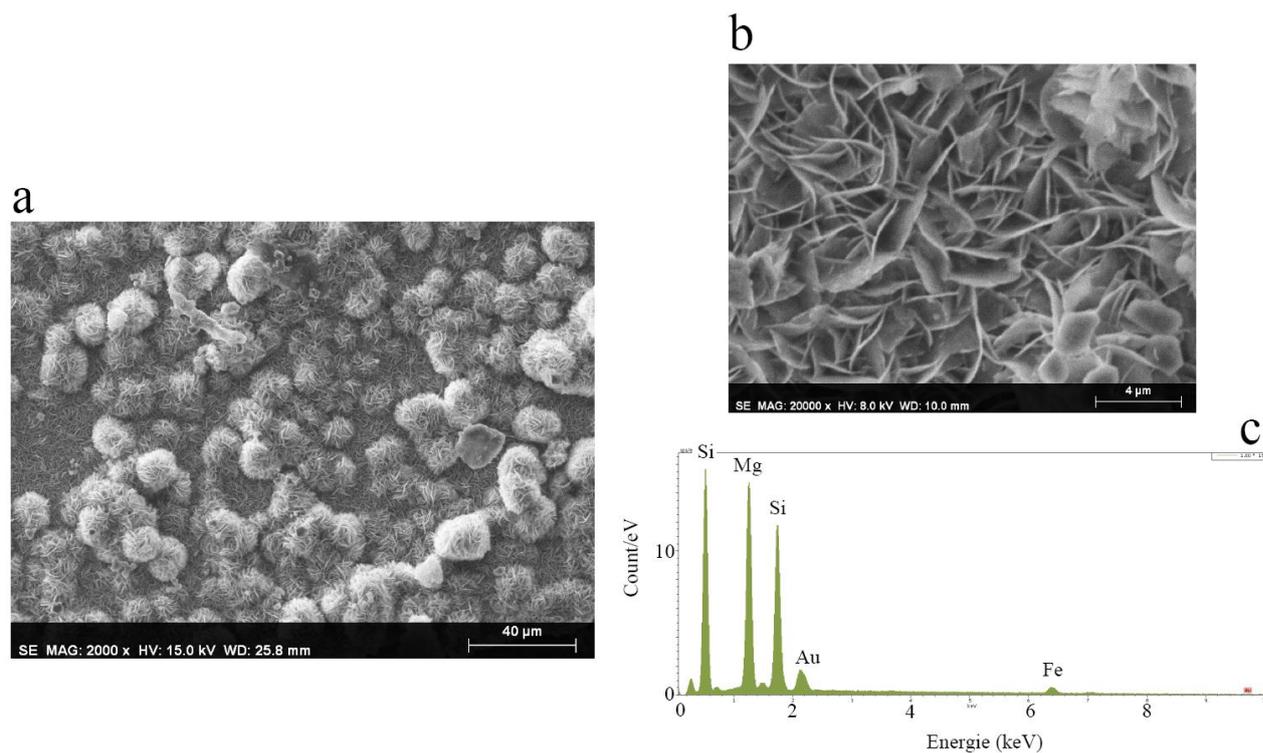


Figure 40 : Images en électrons secondaires, réalisées sur la partie 1 de la capsule, et montrant les nodules (a) couverts par des cristaux de lizardite (b). (c) Spectre EDS acquis sur la serpentine.

Des spectres EDX ont été acquis avec une taille de faisceau inférieure au micromètre. En accord avec une faible concentration en fer dans cette partie de la capsule ( $\sim 1$  wt% par  $\mu$ -XRF), les spectres EDS (Figure 40c) ne révèlent pas de concentrations particulièrement élevées en fer dans la serpentine. Si les magnétites ne sont pas observées sur les images en électrons secondaires (Figure 40a,b), elles sont cependant rendues visibles par l'acquisition d'image en électrons rétrodiffusés (Figure 41). Il est donc probable que l'essentiel du fer soit incorporé dans les cristaux de magnétite et que la serpentine soit très fortement magnésienne.

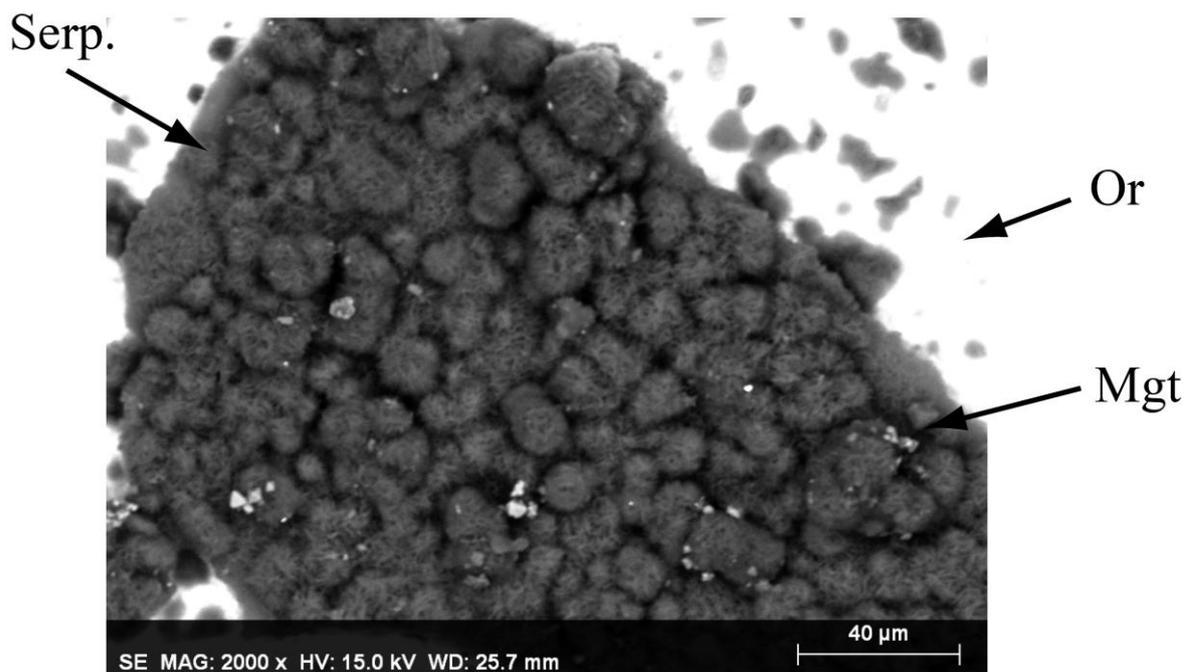


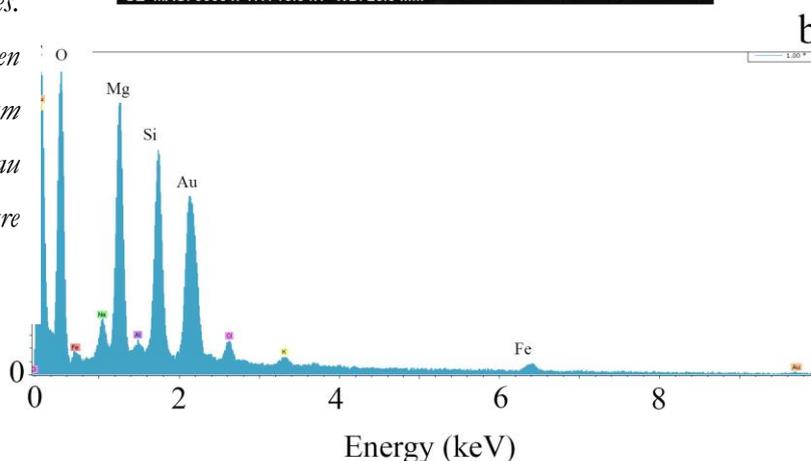
Figure 41 : Image en électrons rétrodiffusés révélant la présence d'oxydes de fer (gris clairs) inclus au sein de nodules de serpentine (gris foncé). Notez que le fond de la capsule apparaît en blanc en raison du numéro atomique élevé de l'or.

La partie 2 est très différente puisqu'elle se caractérise par une concentration très élevée en calcium ( $\sim 20$  wt%) par rapport à la lherzolite de départ ( $\sim 2$  wt%, Xu et al., 1998). Dans un même temps, les concentrations en fer augmentent en accord avec la présence de nombreux grains de magnétite (mention « Mgt » sur Figure 41). Observés au MEB, ces dépôts ont une surface lisse et ils ne forment plus les nodules rencontrés sur la croix n°1. En réalité, les images de haute résolution indiquent qu'il s'agit à nouveau de cristaux de lizardite (Figure 42a). Des zones avec des textures moins découpées ont également été observées. Les spectres EDS effectués sur celles-ci affichent des pics élevés en carbone (centre de la Figure 42a). Il s'agit d'agrégats de carbonates, vraisemblablement mal cristallisés. D'un point de vue chimique, ces carbonates constituent une solution solide située entre les pôles purs de la magnésite et de la calcite, suivant la teneur en calcium.

Figure 42 : (a) Image en électrons secondaires de la partie 2 de la capsule. Des amas carbonatés et mal cristallisés sont observés au milieu de la serpentine (point rouge) et sont détectables par leur haute concentration en carbone. Des cristaux de magnétites (notés « Mgt ») sont également visibles.



(b) Spectre EDS mesurant, en partie, un carbonate de magnésium (peut-être de la magnésite) au niveau du point rouge sur la figure a.



Enfin, sur la partie la plus froide des dépôts (croix n° 3), les images MEB témoignent de la présence de nombreux oxydes de fer. Ce résultat est en accord avec l'expérience 6 et est lié à la diminution de la solubilité du fer avec la diminution de la température. Cette zone est également parsemée d'agrégats silicatés et mal cristallisés qui ne sont pas enrichis en carbone et qui correspondent probablement à de la « proto-serpentine ».

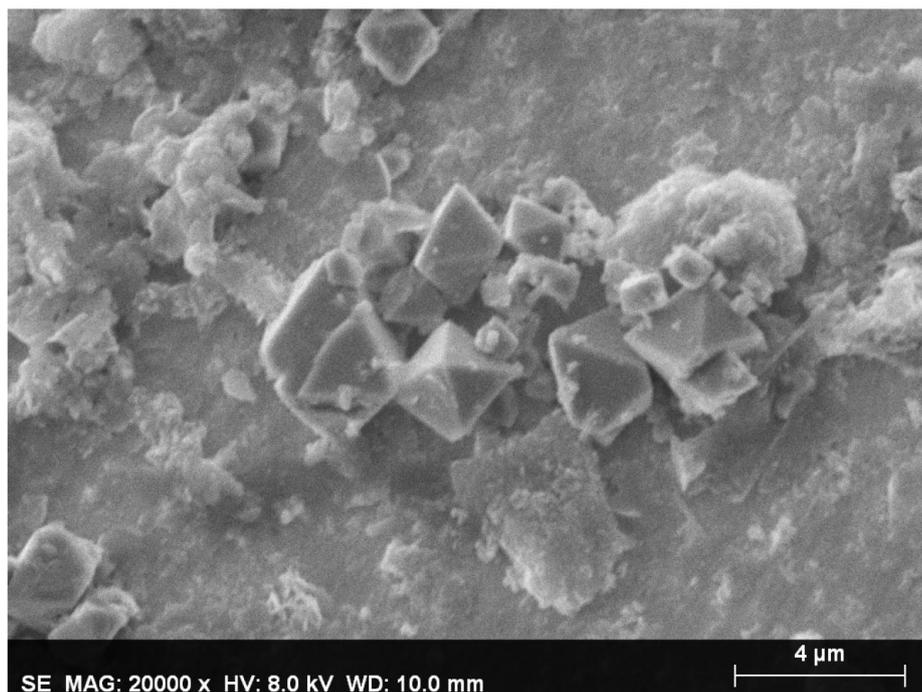


Figure 43 : Image MEB en électrons secondaires montrant un amas de magnétite à la surface de « proto-serpentine ».

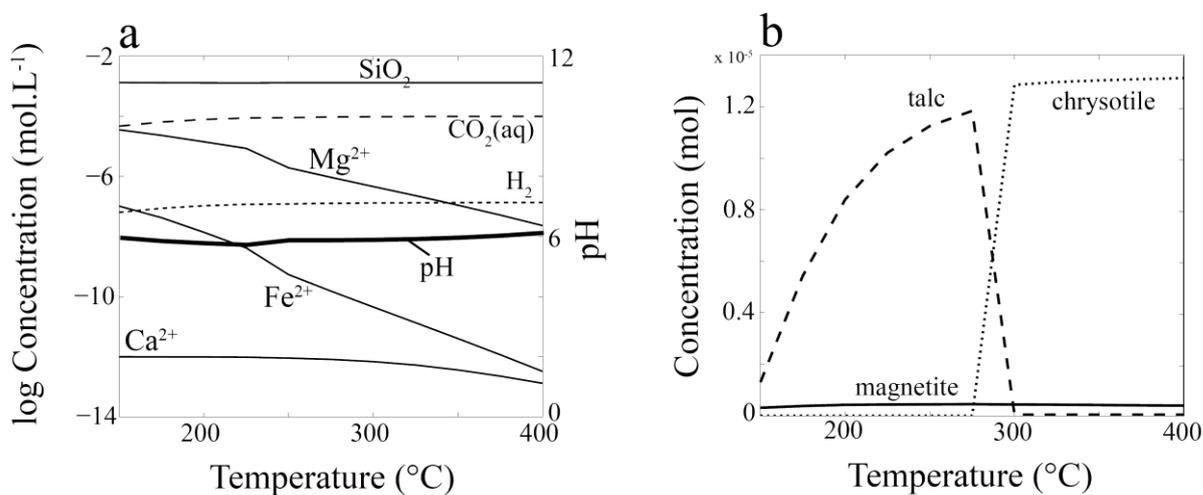


Figure 44 : Modèle numérique calculé à l'équilibre et montrant l'évolution de la concentration des éléments en solution (a) et des phases minérales (b) en fonction de la température.

Globalement, cette expérience confirme les résultats obtenus dans les expériences 5 et 6 : la serpentine cristallise préférentiellement au point chaud alors que les oxydes se retrouvent à plus basse température. Encore une fois, cette succession minérales peut être attribuée à la fois au

gradient thermique et au découplage temporel de cristallisation entre serpentine et magnétite. En revanche, la modèle numérique présenté dans la Fig. 44 ne permet pas de simuler parfaitement notre expérience puisque les calculs menés à l'équilibre thermodynamique ne font pas apparaître les carbonates. Il est donc possible que les phases carbonatées observées soient métastables. De plus, en raison d'une solubilité légèrement plus faible du  $\text{SiO}_2$  à basse température (difficilement visible sur le graphique en raison de l'échelle logarithmique), *ARXIM* prévoit l'apparition de talc (plutôt que de la serpentine) et ce n'est pas ce que nous observons. L'apport de carbone ne permet pas ici de produire de grandes quantités de méthane puisque celles modélisées sont très faibles ( $\log a_{\text{CH}_4} < -20$ ) et ne sont donc pas représentées sur la figure 44a.

En conclusion et comme nous l'attendions, l'ajout de  $\text{CO}_2$  permet de cristalliser quelques carbonates. Nous en concluons que la majeure partie du carbone apporté au système se trouve sous forme dissoute. Paradoxalement, le carbone en solution doit acidifier la solution et limiter, par la même occasion, une plus grande cristallisation de carbonates. D'un autre côté, ces bas pH pourraient favoriser le processus de serpentinitisation en dissolvant plus rapidement les minéraux ferromagnésiens. C'est probablement pour cela que les cristaux de lizardite sont plus développés que dans l'expérience n°6. Replacé dans le contexte naturel, ces effets pourraient n'avoir qu'un impact limité car le carbone d'origine magmatique est logiquement injecté dans la partie inférieure de la boucle hydrothermale, et n'est donc présent en solution que durant le trajet « rétrograde ». Si l'on considère une remontée adiabatique des fluides hydrothermaux, cet effet catalyseur doit donc être très réduit dans le temps.

Cette expérience montre que l'apport de carbone accélère la cinétique d'altération de la péridotite. Les dépôts observés dans cette capsule sont ainsi plus développés et mieux cristallisés que ceux précédemment observés sous atmosphère « air ». Parallèlement, la cristallisation de carbonates reste assez limitée, ce qui prouve que le carbone est principalement resté en solution, peut-être sous la forme d'hydrocarbures. Enfin, si l'on considère que les fluides remontent de manière adiabatique, le trajet « rétrograde » et donc les réactions de Fischer-Tropsch devraient être très limitées dans le temps.