

2.1) Introduction

L'expérience 1 décrite précédemment a été menée sous une atmosphère neutre (argon) afin de limiter les interactions entre le gaz et le fluide. Cependant, dans le milieu naturel, les processus magmatiques génèrent de grandes quantités de gaz carbonique au niveau des volcans actifs. Aussi, les fluides collectés sur les champs hydrothermaux montrent généralement des concentrations élevées en carbone dissout, ou sous forme de gaz. Le carbone joue un rôle important dans ce type de contexte puisque sa catalyse avec une molécule d'hydrogène, par réaction « Fischer-Tropsch », conduit à la formation de grande quantités de CH₄, voire d'hydrocarbures plus complexes (Kelley et Früh-Green, 1999 ; Holm et Charlou, 2001 ; Charlou et al., 2002 ; Sherwood et al., 2002 ; Foustoukos et Seyfried, 2004 ; McCollom et Seewald, 2006). Ainsi, de nombreuses études ont été menées ces dernières années sur la formation de molécules prébiotiques et la possible apparition de la vie dans ce type de contexte géologique (Russell et al., 1989 ; Früh-Green et al., 2004 ; Martin et Russell, 2007 ; Russell et al., 2010).

Il se trouve justement que de fortes teneurs en CO₂, CH₄, et autres hydrocarbures ont été détectés sur les fumeurs des sites ultrabasiques Rainbow, Logatchev, ou encore Lost City (Kelley et al., 2001 ; Charlou et al., 2002 ; Douville et al., 2002). A titre d'exemple, les concentrations en CH₄ et CO₂ atteignent respectivement 2,5 et 16 mMol.L⁻¹ sur le site hydrothermal Rainbow. L'apport de carbone dans le fluide acidifie la solution et rend la solution plus réductrice. Cet atome se complexe également facilement avec certains cations divalents (Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺), abondants dans ce type de contexte, pour former des carbonates. Les fumeurs de basses températures présents sur le site de Lost City en sont des témoins notables puisqu'ils se composent principalement d'aragonite, de calcite, et de brucite (Kelley et al., 2001 ; Proskurowski et al., 2006, 2008). Ces formations représentent donc un formidable moyen de séquestration du CO₂.

La minéralogie associée au processus de serpentinisation en conditions très réductrices et à hautes températures n'avait jamais été clairement caractérisé de manière expérimentale avant l'étude de Dufaud et al. (2009). Ces auteurs ont en effet réalisé une étude de carbonatation en conditions supercritiques (400°C et 500°C), sur une péridotite très grossièrement broyée. Les produits expérimentaux ont principalement été caractérisés par microscopie électronique à balayage.

Cependant, leur expérience n'apporte pas d'informations comparatives entre la production de H₂, de CH₄, et l'état d'oxydation du fer dans les produits altérés.

Dès 2008, nous avons expérimentalement altéré une lherzolite à 300°C/300 bar sous atmosphère CO₂ dans le but de mieux contraindre le rôle et la distribution du carbone dans les gaz et les produits minéralogiques au cours du processus de serpentinisation. Pour cela, nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui décrit dans l'expérience 1 où 120 g de lherzolite ont été placés en présence de 180 mL d'eau déminéralisée (résistivité de 18 MΩ) dans un autoclave de 250 mL (voir article 1 pour plus de détails). La mise en pression a été effectuée par injection de CO₂ à 300 bar. Après 61 jours d'expérience, les gaz ont été prélevés et analysés *in-situ* par GC. Afin de compléter l'étude réalisée par Dufaud et al. (2009), les produits minéralogiques ont été caractérisés par DRX, MEB et spectroscopie XANES au seuil K du fer pour contraindre la spéciation du fer.

2.2) Résultats

2.2.1) Phase fluide

La pression a été soigneusement contrôlée durant cette expérience. De fait, le dioxyde de carbone n'étant pas un gaz neutre, nous nous attendions à une rapide interaction entre celui-ci et le fluide. Et justement, nous avons constaté une chute brutale de la pression dès les premières heures d'expérience, puisque celle-ci est passée de 300 à 281 bar en moins de 24h. Comme aucune fuite n'a été détectée, nous avons vérifié que la dissolution du CO₂ était bien à l'origine du phénomène. Pour cela, la surface de saturation du CO₂ (en mol.L⁻¹ dans le liquide) a été calculée en fonction de la pression et de la température (Figure 26). Nous avons utilisé la loi de Henry à l'aide des constantes de Henry fournies par Lide et Frederikse (1995) dans le cas du dioxyde de carbone.

$$p_i = x_i \cdot K_i \quad (\text{Eq. 28})$$

d'où il vient,

$$x_i = \frac{p_i}{K_i} \quad \text{avec} \quad K_i(T) = k(T_\theta) \cdot e^{\left(-C \left\{ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\theta} \right\}\right)} \quad (\text{Eq. 29 et 30})$$

où p_i est la pression partielle de gaz en bar, x_i est la fraction molaire de gaz en mol.L^{-1} , K_i est la *constante de Henry* qui est fonction de la température (T) du système, $k(T_\theta)$ correspond à la *constante de Henry* pour une température de référence T_θ (298 K), C est une constante fonction de l'enthalpie de solution et est exprimée en Kelvin.

Le calcul montre que le CO_2 dissout à saturation dans nos conditions expérimentales devrait être égal à 0,038 mol. En utilisant la loi des gaz parfaits ($PV = nRT$), nous montrons que la chute de pression associée au passage de cette quantité de CO_2 de l'état gazeux à l'état dissout revient à baisser la pression de 25 bar dans l'autoclave. Aussi, la chute de pression observée est donc clairement imputable à une rapide dissolution de ce gaz dans la phase liquide dès les premières heures d'expérience. Enfin, le reste de l'expérience est caractérisé par une chute plus douce de la pression qui se stabilise autour de 210 bar.

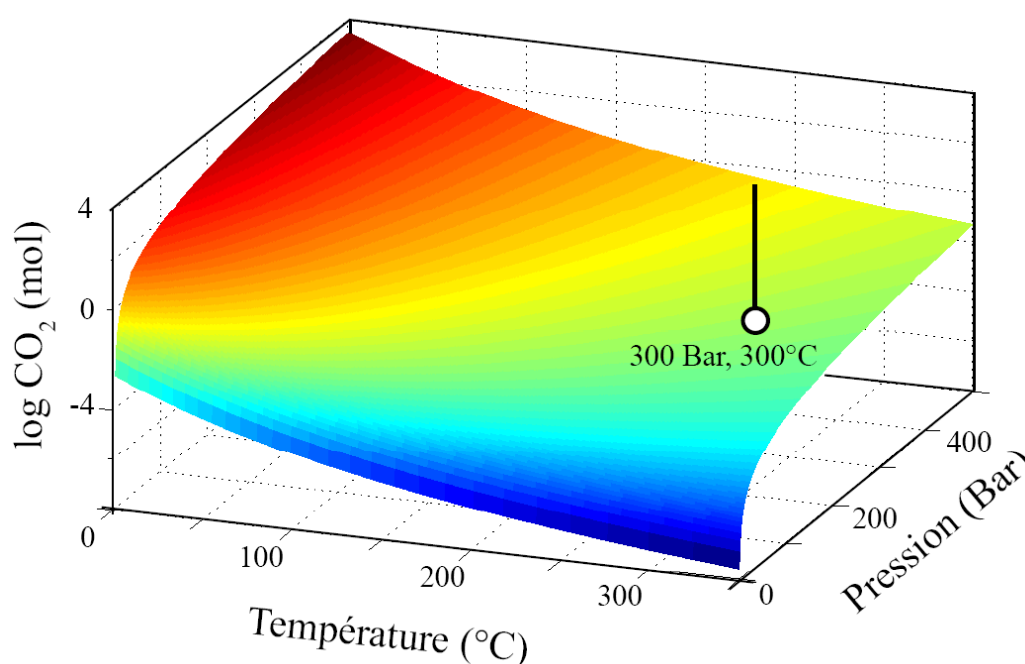


Figure 26 : Surface de saturation du CO_2 dans de l'eau, calculée avec la loi de Henry, pour différentes pressions et températures.

Après 61 jours d'expérience, la composition des gaz prélevés est marquée par la présence de CO_2 , d'hydrogène, et de méthane en très faible quantité. La quantité d'hydrogène mesurée par chromatographie gazeuse est proche des $5,05 \times 10^{-3}$ mol (soit $0,039 \text{ mol.L}^{-1}$), ce qui est beaucoup plus faible que les valeurs mesurées sous ciel argon pour une période d'altération équivalente (0,013 mol).

Par conséquent, les réactions de type Fischer-Tropsch n'ont pas été suffisamment importantes pour produire du méthane en grande quantité. En effet, si ce dernier est détecté, la faible aire de son pic n'a pas permis d'en quantifier la concentration ($<1 \text{ mmol.L}^{-1}$).

2.2.2) Phase solide

Les produits minéralogiques, de couleur rouge/orangé, ont été caractérisés par DRX, MEB (voir Figure 27), et spectroscopie d'absorption X au seuil K du fer.



Figure 27 : Poudre orangée récoltée à l'issue de l'expérience 3.

Le diffractogramme de rayons X (Fig. 28) montre que la réaction hydrothermale est pratiquement allée à son terme puisque les produits de départ (i.e., olivines et pyroxènes) ont quasiment disparu. Mis à part quelques reliquats d'olivine, les produits finaux s'avèrent être essentiellement constitués de carbonates magnésiens (magnésite), et dans une moindre mesure, de chrysotile. Compte tenu de la rapide baisse en pression observée dans les premières heures de manipulation, les carbonates ont certainement cristallisé très rapidement en début d'expérience.

Malgré la couleur orange de l'échantillon, aucun oxyde de fer n'a été clairement détecté. Nous supposons donc que le fer a massivement incorporé la magnésite (formule : $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$). Si ce

minéral est rare dans des conditions d'hydrothermalisme de dorsale, la magnésite est fréquemment associée à des recristallisations secondaires, dû à des processus hydrothermaux de moyenne température, dans les serpentinites de zones de subduction (Abu-Jaber and Kimberley, 1992 ; Treiman et al., 2002 ; Ulrich et al., 2010). Elle a également été mesurée récemment par spectroscopie infrarouge à la surface de Mars (Ehlmann et al., 2010), et dans des météorites d'origine martienne et hydrothermalisées (par exemple ALH84001, Treiman et al., 2002). La principale raison de son absence sur les principaux sites hydrothermaux établis en contexte ultrabasique semble être due aux faibles concentrations en magnésium dans les fluides des fumeurs.

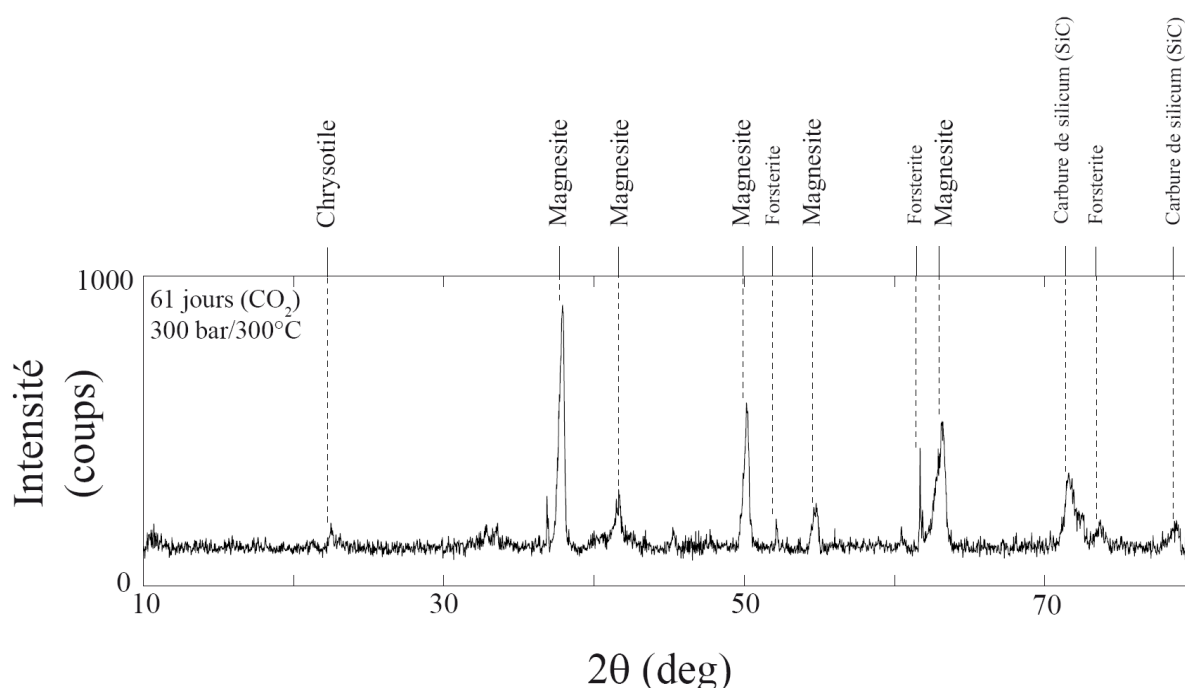


Figure 28 : Diffractogramme du produit d'altération de l'expérience réalisée sous ciel CO₂ à 300 bar, 300°C.

Au vu des conditions réductrices présentes dans la solution, on peut s'attendre à la cristallisation d'une phase carbonée et réductrice. Il se trouve justement que deux pics majeurs ont été référencés selon la base de données du logiciel comme étant du carbure de silicium (SiC). Dans la nature, ce minéral n'a été retrouvé que dans des conditions de relatives hautes pressions et hautes températures. Aussi, sur Terre, le SiC n'a été découvert que sur la météorite Canyon Diablo (Moissan, 1904) et dans certaines Kimberlites (Leung, 1990). La position des pics de diffraction a d'abord été vérifiée, puis confirmée si l'on considère les clichés de diffraction réalisés sur le SiC dans l'étude de Xingzhong et al., (2010). En outre, une récente étude expérimentale menée par Kakiuchi et al. (2008) a montré la possibilité de cristalliser du SiC à basse température (130°C) et à pression ambiante. Si Dufaud et al. (2009) ont caractérisé d'autres minéraux réducteurs dans leur expérience, notamment des zones enrichies en graphite pur, le carbure de silicium n'a pas été encore découvert

sur les sites hydrothermaux naturels. Son absence est certainement explicable par les faibles concentrations naturelles en CO_2 dissout en comparaison de celles obtenues dans notre expérience (CO_2 à saturation).

Cet échantillon a également été mesuré par spectroscopie d'absorption X au seuil K du fer, à l'ESRF (Fig. 29).

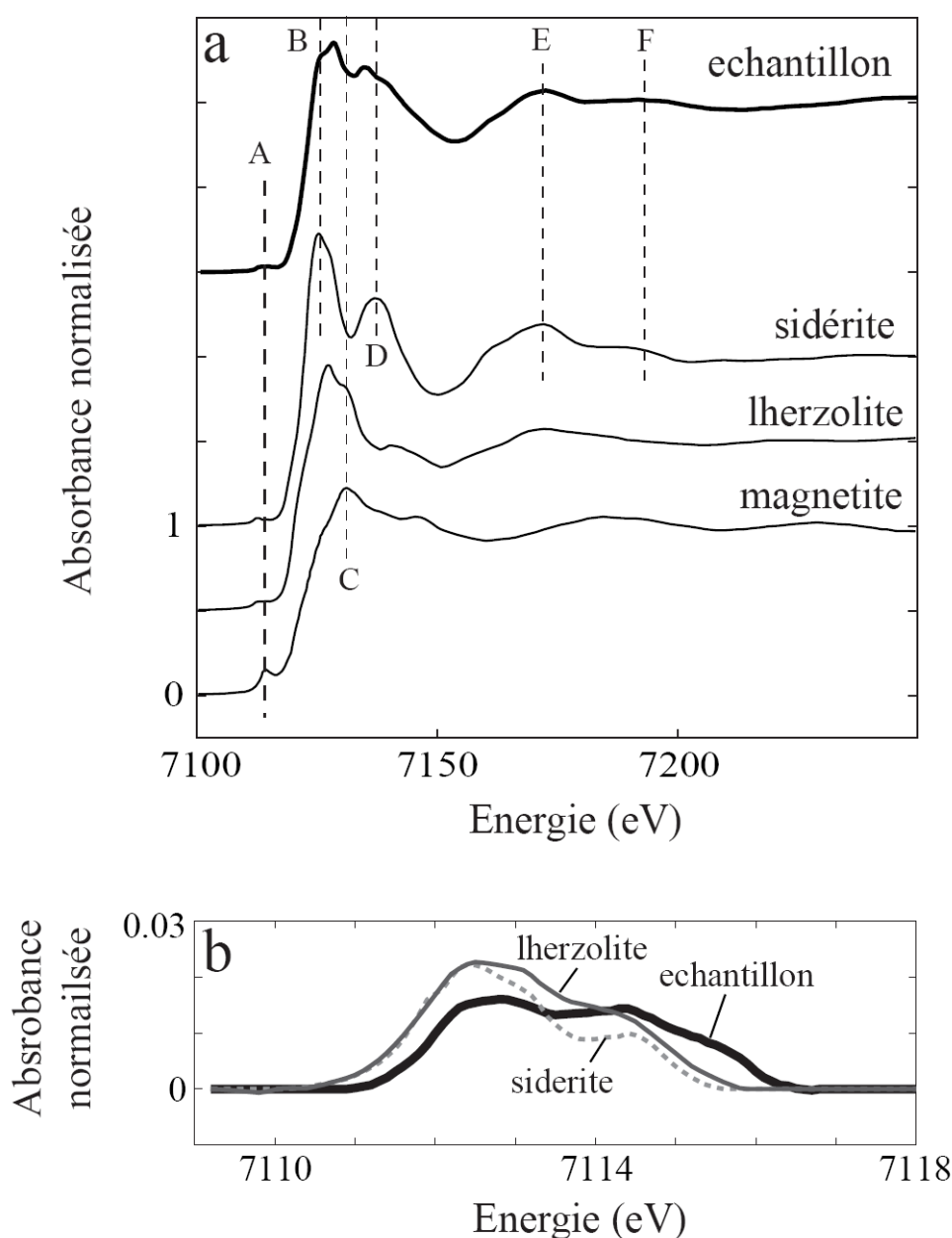


Figure 29 : (a) Spectres XANES normalisés et mesurés au seuil K du fer sur les produits d'altération de l'expérience n°2 (en gras). Les spectres de la lherzolite de départ, de la sidérite, et de la magnétite ont été représentés à titre de comparaison. (b) Figure représentant les pré-pics normalisés sur l'échantillon, la sidérite, et la lherzolite.

Le spectre acquis sur l'échantillon a été comparé à la lherzolite de départ, à la sidérite, et à la magnétite. Nous avons utilisé la sidérite (FeCO_3) car sa structure est certainement très proche de la magnésite ferrière de formule $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$. Les pré-pics (A) ont été représentés dans la Fig. 29b. Celui de l'échantillon a une aire faible (fer en octaèdre) et semble légèrement décalé vers les hautes énergies par rapport à la lherzolite de départ, indiquant une oxydation sensible. La quantité de Fe^{3+} reste malgré tout difficilement quantifiable car, au contraire de la première expérience, le fer intègre cette fois essentiellement une phase carbonatée : la magnésite. Le système minéralogique n'est donc pas constitué de silicate et ne nous permet pas d'utiliser la courbe de calibration définie dans l'expérience 1. Parallèlement, le spectre XANES de l'échantillon semble constitué d'un mélange entre la sidérite (magnésite ferreuse ici) et la magnétite. Les fortes similitudes avec le spectre de la sidérite s'expriment notamment par la présence d'un doublet caractéristique au niveau de la raie blanche (B, D). Des caractères communs sont également visibles à plus haute énergie autour de la première oscillation EXAFS (E, F). D'autre part, le doublet observé sur la raie blanche est moins prononcé dans l'échantillon grâce à une probable contribution de la magnétite (C) entre les deux pics B et D. Enfin, et comme on pouvait s'y attendre au vu du spectre de diffraction, la contribution de la lherzolite reste marginale en accord avec une altération quasi-complète du produit de départ.

Ces résultats sont importants puisqu'ils permettent de mettre en évidence la présence de magnétite que l'on ne voit pas sur le diffractogramme de rayons X. En considérant le seuil de détection de la DRX autour de 5 wt%, on peut considérer que l'on a moins de 5 wt% de magnétite dans le produit altéré. Le fer ferrique incorporé dans cette phase suffit cependant pour observer un léger décalage du pré-pic vers les hautes énergies par rapport à la lherzolite.

2.3) Conclusions

Au vu de l'altération complète de la lherzolite de départ, cette expérience confirme le fort pouvoir de séquestration du CO_2 des roches ultrabasiques. Cependant, la comparaison entre le milieu naturel et notre expérience reste limitée. En effet, nos produits altérés sont essentiellement composés de magnésite ferrière, minéral rare sur les sites hydrothermaux en contexte de dorsale océanique. Cela est due au fait que le CO_2 est uniquement présent sur le trajet rétrograde du fluide dans le complexe hydrothermal. Or les fluides empruntent des conduits déjà serpentinisés et sont donc à l'équilibre thermodynamique avec l'encaissant. Cela limite ainsi la mise en solution du Mg^{2+} , et les carbonates qui se forment au niveau de certaines cheminées hydrothermales ne seront que faiblement magnésiens. De la même manière, les faibles quantités d'hydrogène et de méthane ne correspondent pas aux hautes concentrations mesurées sur les fumeurs des sites Rainbow et Logatchev. Nous montrons donc que la saturation d'un fluide en CO_2 n'est pas réaliste et ne permet

pas de correctement initialiser les réactions de type Fisher-Tropsch. En effet, dès les premières heures d'expérience, les carbonates vont séquestrer la majeure partie des cations divalents disponibles, dont le Fe^{2+} . La majeure partie du fer n'est donc plus disponible pour être oxydée, ce qui empêche la production d'hydrogène nécessaire au développement de réactions de type Fisher-Tropsch. Enfin, et d'après l'étude de Foustoukos et Seyfried (2004), ces réactions sont très largement favorisées par les fortes concentrations en chrome dans l'assemblage minéralogique. Si la lherzolite utilisée dans nos expériences contient 5 vol% de spinelles, ces derniers sont relativement pauvres en Cr (16 wt%) comparé à une chromite (47 wt%). Par conséquent, le peu de chrome dans le système n'a pas permis de catalyser correctement ces réactions. Les productions d'hydrocarbures observées sur les fumeurs sont donc probablement associées à des apports de CO_2 plus faibles, à des teneurs en chrome plus élevées, et sont également dues à des pH particulièrement bas qui interdisent la formation de carbonates.

Cette expérience montre donc que l'ajout d'une forte quantité de carbone dans le système chimique change profondément le processus d'altération d'une roche ultrabasique. Alors que la formation de serpentine reste limitée, l'importante cristallisation de carbonates ferromagnésiens entraîne la séquestration d'une majeure partie du fer sous Fe^{2+} . La production d'hydrogène résultante est donc faible et ne permet pas de véritablement initialiser les réactions de type Fischer-Tropsch.

3) EXPÉRIENCE 3 : CINÉTIQUE DE SERPENTINISATION

Résumé étendu de l'article (soumis dans « Earth and Planetary Science Letters ») : Les deux premières expériences ont été menées à 300°C et ne sont donc représentatives, en termes de température, que de la portion de boucle hydrothermale où le fluide est à 300°C. Si quelques auteurs ont calculé les assemblages minéralogiques à l'équilibre issus des réactions de serpentinisation (Sleep et al., 2004 ; Allen et Seyfried 2003, 2004 ; Klein et al., 2009 ; McCollom et al., 2009) à l'aide de modèles thermodynamiques, aucune étude expérimentale n'a été menée afin de contraindre à la fois: 1) la cinétique de serpentinisation, 2) l'assemblage minéralogique à l'équilibre, 3) l'évolution de l'état d'oxydation du fer dans les produits d'altération, et 4) la production d'hydrogène, le long d'un réseau hydrothermal.

Pour cela, nous avons réalisé une expérience d'altération hydrothermale à grande échelle pour différents temps d'altération et différentes températures, en suivant un protocole unique. Une nouvelle fois, le produit de départ est une lherzolite naturelle et finement broyée. Celle-ci a été altérée à 50, 150, 250, 350 et 450°C, pour des temps d'altération allant de 1 à 190 jours. Pour des raisons techniques et des contraintes de temps évidentes, l'altération n'a donc pas pu être effectuée dans un autoclave à gros volume. Nous avons donc réalisé cette expérience dans des capsules en or de 3 cm de longueur placées à l'intérieur de plusieurs autoclaves à joint froid.

A l'issue du temps d'altération, la faible quantité de fluide ne nous a pas permis d'analyser les solutions. En revanche, nous avons caractérisé les produits solides en utilisant la même méthodologie que celle utilisée dans l'expérience 1.

Les produits minéralogiques ont ainsi été analysés par spectrométrie Raman et spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer. En accord avec les études thermodynamiques menées par McCollom et al. (2009) et Klein et al. (2009), les résultats montrent que pour un même temps d'expérience, le degré d'altération et la quantité de Fe^{3+} varient fortement avec la température. Le degré d'altération a justement été quantifié, pour chaque température, par un ajustement systématique des points correspondant à la serpentine. Ces ajustements nous ont permis de définir une loi cinétique de premier ordre, dont l'équation suit une loi classique d'Arrhénius :

$$C(t) = \exp \left(- A \cdot \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \cdot t \right) \quad (\text{Eq. 31})$$

où $C(t)$ est la concentration de serpentine en fonction du temps (en wt%), A est le *facteur pré-exponentiel* (en jour^{-1}), E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits, T est la température, et t est le temps. Il apparait ainsi que la vitesse de serpentinisation est la plus rapide entre 250 et 350°C puisque le matériel est entièrement altéré en moins 170 jours. En revanche, au dessous de 250°C, le processus d'altération reste fortement limité par une faible cinétique de réaction. Enfin, au dessus de 400°C, c'est la stabilité thermodynamique de l'olivine qui modère cette vitesse d'altération. La formation de Fe^{3+} , responsable de la production d'hydrogène, a également été observée en fonction de la température. A basse température (50 et 150°C), la magnétite est le seul minéral riche en Fe^{3+} qui cristallise. A plus haute température ($> 250^\circ\text{C}$), la cristallisation de magnétite s'accompagne d'une large incorporation de Fe^{3+} dans la structure cristalline de la serpentine ($\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe} = 0,4$ dans la serpentine).

En conclusion, les plus hauts taux de production d'hydrogène sont observés autour de 350°C plus de la moitié du fer y est oxydé à l'équilibre. La présence de minéraux réducteurs (awaruite, pentlandite) retrouvés dans des serpentinites naturelles laisse supposer que l'hydrogène sous forme gaz est localement capable de s'extraire de la circulation hydrothermale principale, et peut le cas échéant percoler gravitairement (à la verticale) jusque sur le fond océanique via des diffuseurs difficilement repérables. Il reste que le manque d'observations et l'augmentation de la solubilité de l'hydrogène avec la pression suggère que l'essentiel de l'hydrogène produit l'est sous forme dissoute, et suit donc naturellement la solution hydrothermale jusqu'aux événements du champ de fumeurs. On en conclut que l'hydrogène mesuré sur les sites actifs reste, au premier ordre, représentatif de l'activité hydrothermal sur un site donné.

Experimental study of the hydrogen production related to serpentinization processes at 300 bar and 50-450°C

Marcaillou C.^a, Muñoz M.^a, Vidal O.^a, Harfouche M.^b

^aLGCA-OSUG, UMR 5025, Université Joseph Fourier, Grenoble, France

^bPaul Scherrer Institute, Energy Research Development, Laboratory for Energy and Materials
Cycles, Villigen, Switzerland

Corresponding author:

E-mail address: marcaillou.clement@gmail.com

Present address: Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, Maison des Géosciences, boîte
poste 53, 38041 Grenoble Cedex 9.

Phone number: +33 (0)4 76 51 40 60

Fax number: +33 (0)4 76 51 40 58

Abstract

In slow-spread mid-ocean ridges, molecular hydrogen is produced by the reduction of water in relation to the oxidation of ferrous iron during the alteration/serpentinization of ultramafic rocks, the so-called “serpentinization process”. The breakdown of primary Fe^{2+} -olivines and -pyroxenes leads to the crystallization of both magnetite and Fe^{3+} -rich serpentine. In order to assess the kinetics of alteration along a hydrothermal pathway, we conducted several serpentinization experiments, based on powdered-lherzolite as starting material, at 300 bar /50-450°C and for time durations ranging from a few hours to 190 days. The mineral products were analyzed by Raman and X-ray absorption spectroscopy at the iron K-edge. Our results show that the serpentinization process as well as the total amount of ferric iron strongly depend on the temperature conditions. The highest serpentinization rates were observed between 250 and 450°C. Below 250°C, the extent of serpentinization is limited by the sluggish kinetics of the reaction, and above 450°C by the thermodynamic stability of olivine. The Fe^{3+} formation, correlated to the hydrogen production, was also observed as a function of temperature. Magnetite is the only Fe^{3+} -bearing mineral that crystallizes in the low-temperature experiments (50°C and 150°C), while the crystallization of Fe^{3+} -rich serpentine is observed at higher temperatures (> 250°C). The complete balance of Fe^{3+} in the mineral assemblages, based on both the magnetite and the Fe^{3+} -rich serpentine, reveals that the highest rate of H_2 production is reached at 350°C. According to a thermal gradient of $0.32^\circ\text{C.km}^{-1}$, the serpentinization processes mostly occur between 700 and 1300 m depth. Moreover, considering both the complex geometry and the variable lateral extent of natural hydrothermal fields, this result shows that hydrogen can be produced far from the hydrothermal field axis resulting on possible accumulation on closed pockets and/or diffusive discharge on the seafloor. However, the high solubility of H_2 at great depth, and the lack of reliable observations of such discharges suggest that the major part of hydrogen is released at the active vent field.

1. Introduction

Over the last decade, the production of hydrogen related to the serpentinization of ultramafic rocks in mid-ocean ridges has been investigated in both natural (Kelley et al., 2001; Charlou et al., 2002; Bach et al., 2006; Marques et al., 2006; Klein et al., 2009) and experimental studies (Berndt et al., 1996; Wetzell and Shock, 2000; Allen and Seyfried, 2003; Seyfried et al., 2007). It is well known yet that the hydrothermal alteration of iron-bearing olivine and pyroxene in ultramafic rocks under high P-T conditions leads to the crystallization of magnetite and ferric iron-bearing serpentine (Moody, 1976a; Moody, 1976b; Frost, 1985; Janecky and Seyfried, 1986; Seyfried et al., 2007; Marcaillou et al., 2011). This oxidation of iron is accompanied by the reduction of water into molecular hydrogen. Marcaillou et al. (2011) have conducted an experimental study aimed at quantifying the amount of ferric iron in magnetite and serpentine crystallizing during the hydrothermal alteration of lherzolite at 300°C, 300 bar. They have shown that the magnitude and the rate of hydrogen production can be estimated from the results of combined Raman and Fe K-edge XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) spectroscopic studies of the solid run products. The results showed that: 1) the peak of hydrogen production is reached during the early stage of the alteration process, and 2) up to 50 % of the total Fe^{3+} produced during the alteration is incorporated into serpentine. However, the application of these results to natural settings is not straightforward, since the nature of the mineral assemblages that form during the aqueous alteration of ultramafic rocks depends on many parameters, such as the temperature or the water-to-rock ratio (Allen and Seyfried, 2003; Sleep et al., 2004; McCollom et al., 2007, 2009; Klein et al., 2009). Today, only few data are available on the temperature dependency of the serpentinization kinetics. Martin and Fyfe (1970) were the first to define a relation that was recently used to simulate the rate of serpentinization through an ultrabasic rock (Rudge et al., 2010). However, these authors worked on synthetic olivines and pyroxenes separately. Therefore, they did not integrate the coupled effect of these two minerals as it is observed during the alteration of a natural peridotite. Their determination of the serpentine amount is only based on diffraction investigations, and no measurements were carried out in order to constrain the Fe^{3+} content and accordingly the hydrogen production.

Consequently, the aim of the present work was to study the role of temperature on 1) the rate and amount of hydrogen production, and 2) the Fe^{3+} distribution associated to the process of serpentinization of ultramafic rocks, using a similar experimental approach as used by Marcaillou et al. (2011). The experiments were conducted at different temperatures (50-450°C) and different alteration times (30-190 days) in order to constrain the temperature dependency of the serpentinization kinetics and to improve our knowledge of the alteration processes along a hydrothermal pathway.

2. Experimental and analytical protocols

Synthesis - The experiments were conducted using fresh peridotite xenoliths sampled from the French Massif-Central (Borée), which are among the most studied xenoliths in the world (e.g., Leggo and Hutchison, 1968; Mercier and Nicolas, 1975; Xu et al., 1998). They are made of 65 % olivine, 30 % pyroxenes and 5 % spinel in volume. Fragments of lherzolite were powdered 3 times in an agate mortar to obtain micrometric particles. The samples, made of 25 mg of peridotite and 25 μ L of distilled water, were loaded in gold capsules of 3.2 mm diameter and 2 cm length. The experiments were conducted in horizontally oriented cold-seal pressure vessels, in conventional externally heated and horizontally oriented bombs, at 50, 150, 250, 350, 450°C and for 30, 45, 90, 140, 155, and 190 days. These conditions were chosen to cover the range of field temperatures observed in natural systems, from 50°C in the “Lost City” off axis vent field (Kelley et al., 2001) to 370°C in Rainbow (Charlou et al., 2002). The high concentrations of chlorine measured on the Rainbow vents are consistent with a phase separation between brines and vapor during the decompression of a solution from supercritical conditions. Consequently, the temperature of the hydrothermal fluid most likely exceeded 410°C in the hottest parts of the hydrothermal network. Therefore, the 450°C-experiment was performed in order to characterize the serpentinization process and the related hydrogen production at supercritical conditions.

The setting pressure was adjusted to 300 bar at the beginning of the experiments. Pressure was measured with a Bourdon gauge manometer at ± 10 bar. Temperature was measured with a chromel-alumel thermocouple located at the hot extremity of the autoclave and was controlled by electronic regulators with a precision of $\pm 6^\circ\text{C}$ (Vidal, 1997). At the end of each run, products were quenched at 25°C for 10 minutes. After the experiments, the solid phases were dried at 50°C for 1 hour in a sterilizer before being compressed into 4 mm diameter pellets for mineralogical characterizations.

Analysis - Raman spectra were acquired with an InVia Renishaw Raman spectrometer. A green laser (514 nm) was used with a 30 μm beam size. Spectra were recorded in the range of energy corresponding to the OH-stretching region (3600-3750 cm^{-1}) with a counting time of 15 minutes per spectrum. Background subtraction was made thanks to the fit of a 2nd degree polynomial curve.

Fe K-edge XANES spectra were collected at the Swiss Light Source (SLS), on the “super bending magnet” (i.e., 2.9 T) beamline, SuperXAS. The storage ring operating conditions were 2.4 GeV electron energy and 400 mA electron current in the “top-up” injection mode. A Si(111) double monochromator was used to provide a flux on the sample of 10^{12} ph/s, with a beam-size of

100 × 100 μm and an energy resolution of 1.4 eV at the Fe K-edge (i.e., 7112 eV). Energy calibration of the monochromator was based on the acquisition of XANES spectra for an iron metal foil in the transmission mode. The incident beam intensity was measured thanks to a “low-noise” ion chamber filled with He-gas. XANES spectra were collected at the Fe K-edge, between 7100 and 7230 eV, in the fluorescence mode using a “Ketek” Silicon-drift detector positioned at 90° to the incident beam. For each XANES spectra, three measurements were made in the step-by-step mode with specific energy step and dwell time for the different regions of the spectra: 0.3 eV and 4 s for the pre-peak region; 0.5 eV and 3 s for the white line region; 2 eV and 2 s for the rest of the spectra. Data normalization (i.e., edge-jump and slope correction) was performed using the appropriate function of the XasMap program (Muñoz et al., 2006; Muñoz et al., 2008).

Methods – The mineral characterization and the determination of iron speciation were made using the method described by Marcaillou et al. (2011), based on combined Raman and XANES spectroscopic measurements. Firstly, the OH-stretching vibration peaks were measured by Raman spectroscopy with the aim to constrain the amount of hydroxylated minerals (i.e., serpentine in our case). Since the XANES spectrum acquired for each experimental run corresponds to a mixture composed of Fe-bearing phases (i.e., olivine, pyroxene, serpentine, and magnetite), the analysis was based on linear combination fits (LCF) using spectra collected for the four pure reference phases (i.e., olivine, pyroxene, magnetite, and serpentine). Since the amount of serpentine is derived from Raman spectroscopy, and the Fe-concentrations are well known for the olivine, pyroxene and magnetite, the LCF results provide the iron concentration for the serpentine, and the phase proportions for the olivine, pyroxene and magnetite.

Finally, the speciation of iron was determined in order to constrain the evolution of the hydrogen production as a function of the P-T conditions involved. To achieve this goal, the pre-peak region of the XANES spectra, for each experimental run, was analyzed using the protocol proposed by Wilke et al. (2001) and successfully applied to the mineralogical system by Marcaillou et al. (2011).

3. Results

The spectroscopic results are presented in Figure B1, which shows the normalized Raman spectra (Fig. B1a), the normalized XANES spectra (Fig. B1b) and their background subtracted pre-peaks (Fig. B1c) stacked as a function of the experimental temperature.

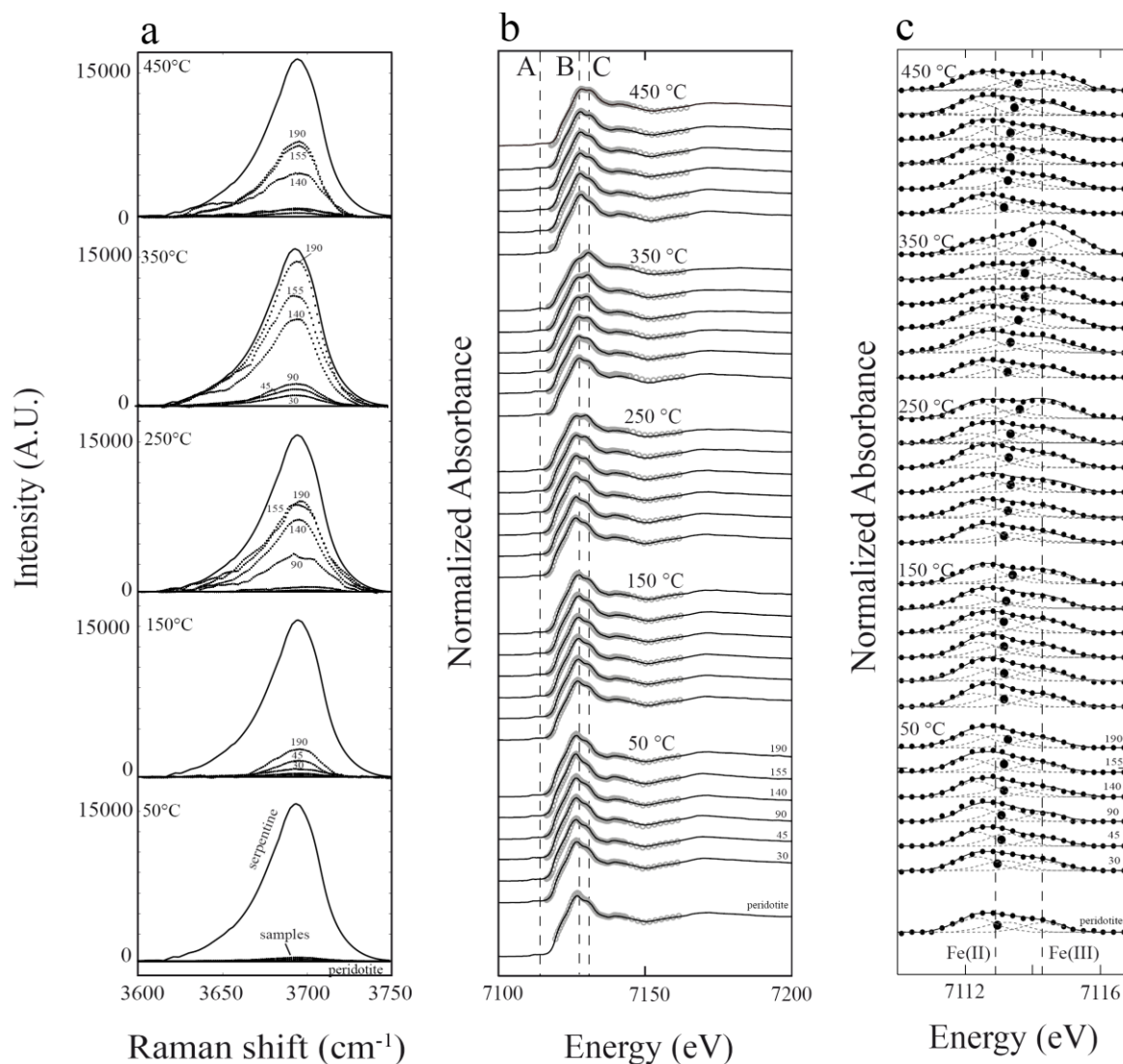


Figure B1: (a) Raman spectra stacked as a function of the temperature set. Samples are represented by dotted lines. Black solid lines correspond to a fresh peridotite (0 wt% of serpentine) and a pure serpentine. (b) Normalized Fe K-edge XANES spectra of the mineralogical assemblages for the different experimental temperatures. Solid lines represent the experimental data and open circles represent their respective fits using linear combination with four standards (olivine, pyroxene, magnetite and serpentine). (c) Normalized Fe-K pre-edge spectra of the experimental powders. Pre-edge fits are represented as black lines. The large black circles represent the centroid of the pre-peaks, positioned both in energy and intensity. Maximum values of centroid energies, that corresponds to the ferrous and ferric end-members, are indicated by two vertical lines.

3.1 Raman spectroscopy: serpentine quantification

Normalization of the Raman OH-stretching region was carried out following the method developed by Marcaillou et al. (2011). The Figure B1a show the areas of the OH-stretching band – in the 3600-3750 cm^{-1} spectral region – that vary both with the alteration time duration and the temperature. The maximum intensity of the OH-stretching band is observed at 350°C after 190 days of alteration, and denotes strong mineralogical changes. In the FeO-MgO-SiO₂ chemical system, the main hydroxylated minerals likely to form at the conditions of the experiment are serpentine, brucite, and talc. The brucite and talc present typical features at 3650 cm^{-1} (Duffy et al., 1995) and 3675 cm^{-1} (Rosasco et Blaha, 1980), respectively which are not observed in our case. On the other hand, the position of the Raman peak at 3698 cm^{-1} clearly highlights the presence of serpentine. Furthermore, the frequency and the shape of the peak denote the presence of the chrysotile polymorph, which is a low-pressure type of serpentine typical from the ocean lithosphere (Auzende et al., 2004). For clarity purposes, and in order to better estimate the amounts of serpentine in the assemblages altered at different temperatures, each graph of the Figure B1a presents two reference spectra, as solid lines, which correspond to a fresh peridotite and a pure serpentine.

The amount of serpentine was then calculated, for each run, using a calibration curve (area of OH-bands vs. percentage of serpentine) based on Raman spectra obtained from several mixtures containing known amounts of peridotite and serpentine (see Marcaillou et al., 2011, for details). The evolutions of the serpentine contents in the assemblages for the different temperatures are reported in Table B1, as well as in the Figure B2 (black circles). These results clearly highlight that the kinetics of serpentinization vary with temperature. At 50°C and 150°C, the amounts of serpentine after 190 days are less than 3 wt% respectively 10 wt%. Serpentine contents strongly increase during the higher temperature runs. They reach slightly more than 80 wt% at 250°C, a maximum close to 95 wt% at 350°C, and significantly decrease down to 65 wt% under supercritical conditions, at 450°C.

3.2. XANES spectroscopy: mineral quantification and serpentinization kinetics

Figure B1b presents the normalized Fe K-edge XANES spectra measured in the 7100-7200 eV energy-range on the fresh starting peridotite as well as on our experimental products. The evolution of the spectral shapes with time and temperature is highlighted by three main features (A, B, and C). Feature A corresponds to the pre-edge peaks and will be further detailed in Figure B1c. The intensities of features B and C evolve with the run time duration. Marcaillou et al. (2011)

<i>Time</i> <i>(day)</i>	<i>T</i> <i>(°C)</i>	<i>olivine</i> <i>(wt%)</i>	<i>pyroxene</i> <i>(wt%)</i>	<i>serpentine</i> <i>(wt%)</i>	<i>magnetite</i> <i>(wt%)</i>	<i>centroid</i> <i>(eV)</i>	<i>Fe3+ / ΣFe</i> <i>(mix.)</i>	<i>Fe(IV)/Fe</i> <i>(mix.)</i>	<i>Fe3+ / ΣFe</i> <i>(serp.)</i>
<i>50</i>									
	<i>0</i>	60.0	40.0	0.0	0.0	7112.85	0.000	0.000	0.00
	<i>30</i>	51.6	47.8	0.0	0.3	7112.94	0.000	0.019	0.00
	<i>45</i>	56.8	42.1	0.0	0.2	7112.98	0.019	0.000	0.00
	<i>90</i>	54.0	44.1	0.0	0.3	7112.99	0.021	0.000	0.00
	<i>140</i>	51.0	47.0	0.7	0.1	7113.10	0.082	0.012	0.00
	<i>155</i>	56.8	37.3	0.8	0.2	7113.13	0.099	0.042	0.00
	<i>190</i>	53.3	46.0	2.9	0.5	7113.17	0.121	0.045	0.00
<i>150</i>									
	<i>0</i>	60.0	40.0	0.0	0.0	7112.85	0.000	0.000	0.00
	<i>30</i>	51.4	43.4	4.6	0.5	7113.10	0.083	0.001	0.00
	<i>45</i>	48.1	47.3	4.2	0.4	7113.09	0.076	0.022	0.00
	<i>90</i>	50.7	48.5	0	0.7	7113.12	0.093	0.094	0.00
	<i>140</i>	45.3	50.9	3.1	0.7	7113.13	0.099	0.109	0.00
	<i>155</i>	45.7	51.6	2.0	0.6	7113.24	0.156	0.017	0.00
	<i>190</i>	35.5	55.4	8.5	0.5	7113.40	0.237	0.079	0.19
<i>250</i>									
	<i>0</i>	60.0	40.0	0.0	0.0	7112.85	0.000	0.000	0.00
	<i>30</i>	49.0	40.8	4.9	0.5	7113.09	0.074	0.019	0.00
	<i>45</i>	35.6	40.6	12.6	1.3	7113.19	0.126	0.016	0.00
	<i>90</i>	16.4	26.4	39.8	0.1	7113.25	0.158	0.083	0.00
	<i>140</i>	8.3	12.1	65.6	0.2	7113.25	0.162	0.049	0.12
	<i>155</i>	3.2	8.9	78.0	0.1	7113.21	0.163	0.017	0.14
	<i>190</i>	1.7	8.7	80.8	0.1	7113.42	0.249	0.079	0.23
<i>350</i>									
	<i>0</i>	60.0	40.0	0.0	0.0	7112.85	0.000	0.000	0.00
	<i>30</i>	34.9	43.6	11.4	0.8	7113.20	0.135	0.003	0.00
	<i>45</i>	28.3	39.4	18.5	0.9	7113.30	0.187	0.179	0.00
	<i>90</i>	23.4	39.3	22.1	0.9	7113.46	0.269	0.042	0.00
	<i>140</i>	2.7	9.8	76.5	1.1	7113.66	0.376	0.068	0.20
	<i>155</i>	0.9	3.8	89.8	1.7	7113.73	0.412	0.115	0.29
	<i>190</i>	0.0	0.9	95.9	2.5	7113.95	0.526	0.153	0.43
<i>450</i>									
	<i>0</i>	60.0	40.0	0.0	0.0	7112.85	0.000	0.000	0.00
	<i>30</i>	53.9	36.7	3.8	1.9	7113.14	0.100	0.000	0.00
	<i>45</i>	43.9	37.6	9.5	0.9	7113.18	0.125	0.044	0.00
	<i>90</i>	38.2	33.7	15.8	0.6	7113.26	0.164	0.026	0.00
	<i>140</i>	14.8	16.0	51.1	1.3	7113.30	0.187	0.019	0.00
	<i>155</i>	8.1	14.5	61.7	1.2	7113.37	0.225	0.050	0.00
	<i>190</i>	7.6	12.3	65.2	1.3	7113.51	0.299	0.069	0.09

Table B1: Mineral concentrations, pre-peak centroid energies and iron speciation for the mixture and the serpentine, calculated for the different time durations and temperatures.

showed that their respective intensities mainly denote, on one hand higher amounts of olivine and pyroxene (i.e., feature B higher than feature C), on the other hand higher amounts of magnetite and serpentine (i.e., feature C higher than feature B). Each spectrum was then fitted using linear combinations between four end-members that correspond to the spectra of pure mineral phases: olivine, pyroxene, serpentine and magnetite (not presented here). Each fit is superimposed to its corresponding spectrum and represented as grey circles. The fit energy range is defined in the region of the spectra that present the maximum of variability (see Marcaillou et al., 2011, for more details). The parameters obtained for each phase from the LCF are defined by the product of the iron concentration (in mol%) in the phase and the molar fraction of the phase. Thus, these results were used to calculate the iron concentration in serpentine, and the amounts of olivine, pyroxene and magnetite in the mineral assemblages. The evolutions of the relative amounts of serpentine (from Raman data analyses), olivine, pyroxene and magnetite as a function of the temperature are displayed in Table B1 as well as in Figure B2. Error bars were determined using the Monte-Carlo simulations performed in Marcaillou et al. (2011).

At 50°C, the amount of serpentine is negligible while the olivine and pyroxene contents remain almost constant at their departure values, about 60 and 40 wt%, respectively. At 150°C, the serpentine concentration only reaches a few percents at the very end of the experiment. In contrast, an important alteration of olivine and pyroxene is observed at 250, 350, and 450°C. At these temperatures, the amount of serpentine reached a plateau comprised between 70 and 90 wt% after 140-155 days. In order to constrain the kinetic of serpentinization reaction, the evolutions of both olivine and pyroxene during the reactions, were fitted, at different temperatures, using a first order law (Fig. 3a). This latter is defined by a classic Arrhenius-type equation:

$$C(t) = \exp(-k \cdot t) \quad (\text{Eq. B1})$$

As indicated in the Fig 2, the breakdown of olivine and pyroxene accelerates with the experimental temperature between 50 and 350°C. However, the dissolution rate decreases for the 450°C experiment suggesting a lower serpentinization kinetic. In order to better visualize this trend, the *reaction constant* (k) was calculated for each temperature using the following relation:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. B2})$$

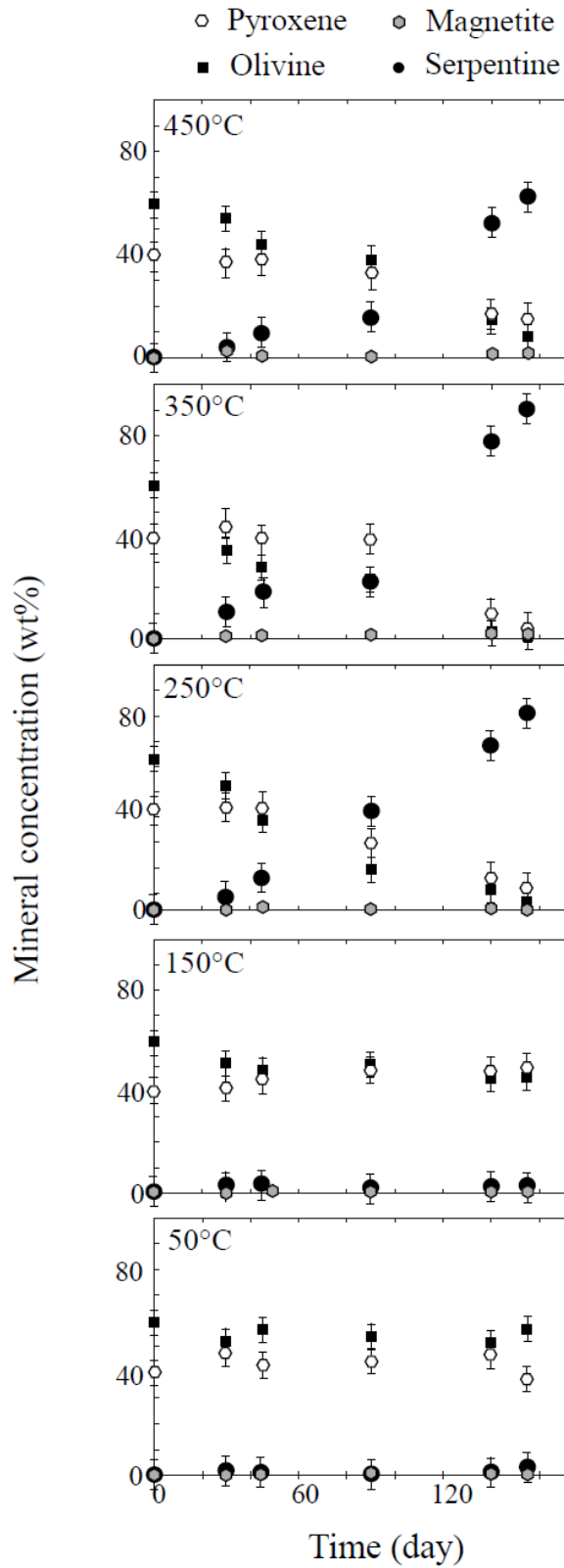


Figure B2: Mineral concentrations, for olivine, pyroxene, magnetite and serpentine, as a function of the experimental temperature and alteration exposure time. The dotted curves represent the best fits of the evolution of serpentine concentration using a first order kinetics law (Arrhenius type).

where $C(t)$ is the serpentine amount in wt%, k is the rate constant, A is the frequency factor (in days^{-1}), E_a is the activation energy in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, R is the gas constant ($8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), T the temperature in K, and t is the time in day.

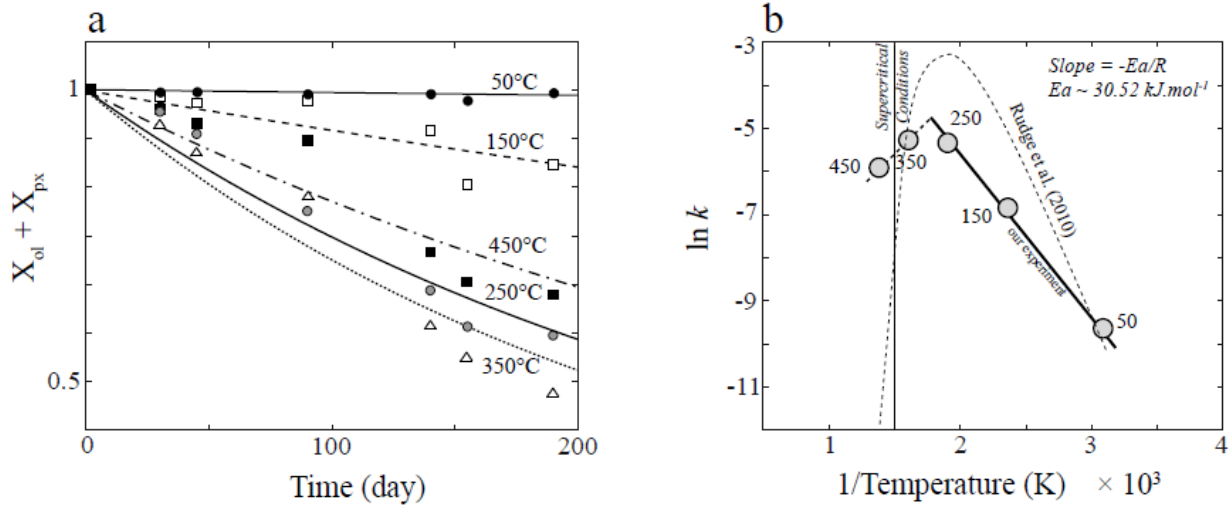


Figure 3: (a) Evolution of the olivine and pyroxene mass fraction, for different temperatures, during the reaction. The experimental data were fitted by first order kinetic laws represented as black curves. (b) Plot of $\ln(k)$ values calculated for each experimental temperature (gray circles). The slope of the black line is used to determine the activation energy (E_a) of the reaction. The bold dotted line, between the 350 and the 450°C experiments, indicates the rate change occurring at supercritical conditions. For comparison, the kinetics model defined by Rudge et al. (2010) is plotted as dotted curve.

This representation shows that $\ln(k)$ decreases linearly with $1/T$ from about 350°C to 50°C (bold line). As observed by Martin and Fyfe (1970), who studied the rate of synthetic forsterite conversion during serpentinization, the rate of serpentinization at 450°C is lower than the one at 350°C. It follows that the $\ln(k)$ value calculated from our experimental data at 450°C does not follow the linear trend defined by the lower temperature experiments. This discrepancy can be assigned to 1) the strong change of the physico-chemical properties due to the supercritical conditions involved for such temperatures, and 2) to the proximity of the forsterite-serpentine equilibrium estimated around 500°C at 300 bar (Berman et al., 1986 ; Ulmer and Trommsdorf, 1995). In parallel, the activation energies and frequency factor were constrained from the slope ($-E_a/R$) of the $\ln(k)$ vs. $1/T$ graph between 50 and 350°C (Fig. 3b). The calculated activation energy is about $30.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $A = 2.7 \cdot 10^{-2} \text{ day}^{-1}$.

Between 150 and 350°C, our results are consistent with the kinetic relation defined by Rudge et al. (2010), and based on the Martin and Fyfe (1970) experimental data. The evolution of k determined by Rudge et al. (2010) was modeled as:

$$k = k_0 \left(\frac{a_0}{a} \right)^2 \exp \left(-\alpha (T - T_0)^2 \right) \quad (\text{Eq. B3})$$

where $k_0 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, a_0/a reflects the scaling due to the water/rock surface (with $a_0 = 70 \text{ }\mu\text{m}$, and a is the grain size of olivine), a is an adjustable parameter equals to $2.09 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$, $T_0 = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ is the temperature used in the Martin and Fyfe (1970), and T the experimental temperature (in $^\circ\text{C}$). The evolution of $\ln(k)$ *vs.* $1/T$ obtained with the Equation 3 is shown in Fig. 3b with the evolution obtained from our experimental data. We observe that both equations give comparable results, even if between 150 and 250°C the model of Rudge et al. (2010) seems to overestimate the rate of serpentinization compared to that observed in the present study. Using this relation, the time inferred to entirely serpentinized the peridotite at 50°C and 150°C are about 500 and 1400 days.

3.3. Pre-edge peaks: iron speciation and hydrogen production

The background subtracted pre-peaks that correspond to the XANES spectra (Fig. B1b) are presented in Figure B1c. The shapes and intensities of the pre-peaks measured for transition metals are particularly sensitive to the oxidation state of the metal, as well as the degree of symmetry of its crystallographic site; this latter being often easily correlated to the coordination number (Waychunas et al., 1983). In order to extract these parameters from our data sets, each pre-peak was fitted according to the method proposed by Wilke et al. (2001), and successfully applied to similar chemical and mineralogical products as those used in the present study by Marcaillou et al., (2011). Pre-peaks were fitted using three pseudo-Voigt functions (dotted lines), and the best fits are represented by the grey empty circles in Figure B1c. In addition, the filled black circles show the positions of the pre-peak centroids, both in terms of intensity and energy. The two vertical dotted lines indicate the minimum and maximum energy values of the pre-peak centroids that correspond to $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ of 0 (left line) and $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ of 1 (right line). Note that the evolution of the centroid energy position is not linear with $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, and the non-linearity depends notably on the averaged coordination number of iron in the mineral assemblage. For a given temperature, we observe that the centroids shift towards higher energies with time duration. Such shift qualitatively indicates an increase of the ferric iron contents in the run products. From 50 to 350°C, the shift observed is

more and more important. However, at 450°C the shift slightly decreases, and becomes relatively comparable to the one observed at 250°C.

The energy positions of pre-peak centroids are reported, as a function of the temperature, in the Figure B4a. For clarity purposes, the energy values that correspond to the Fe^{2+} and Fe^{3+} end-members are represented by vertical grey strips. Then, based on the calibration curve (i.e., $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ vs. centroid energy) determined by Marcaillou et al. (2011), the centroid energy values are interpreted in terms of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios (Fig. B4b). This graphic clearly highlights that, 1) the iron oxidation state in the mineral assemblages increase progressively with time, from 30 to 190 days, and 2) for a given experiment time duration, the maximum Fe^{3+} contents is systematically observed at 350°C. Notably, the maximum $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio is about 0.52 at 350°C/190 days, and this ratio is reduced by half at 100°C below or above 350°C.

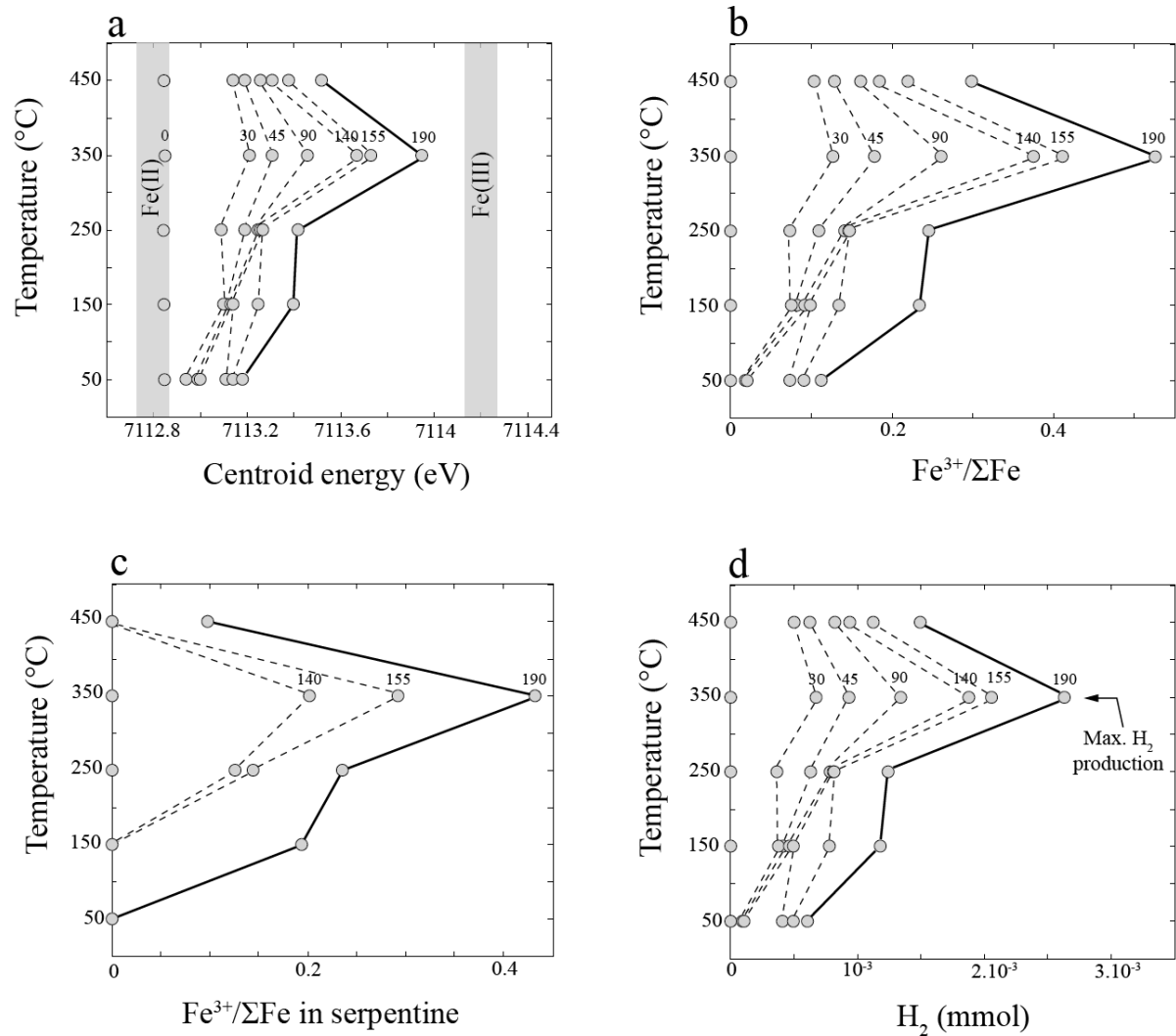
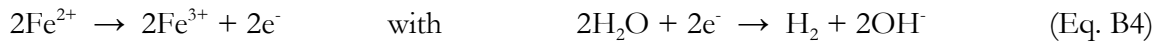


Figure B4: (a) Evolutions for the different temperatures and experimental time durations of, (a) the pre-peak centroid positions, (b) the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios in the mineral assemblages, (c) the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios in the serpentine phase, (d) the hydrogen production.

In order to determine the Fe^{3+} concentration in serpentine, data relative to the total ferric iron concentration (Fig. B4b) were combined with the relative abundances of minerals previously determined and listed in Table B1. Results, presented in Figure B4c, show that Fe^{3+} is not significantly detected in serpentine in the run products synthesized in less than 140 days. At 140, 155 and 190 days, the maximum Fe^{3+} contents in serpentines are observed at 350°C ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0.43$ at 190 days), in agreement with the total ferric iron production.

Then, H_2 production was calculated based on the stoichiometric relation that exists with the total Fe^{3+} concentration in the mineral assemblages (see Marcaillou et al., 2011, for example):



The reaction described in Equation 4 indicates that one mole of H_2 is produced during the oxidation of two moles of Fe^{2+} . The evolution of the hydrogen production as a function of time and temperature is then reported in Figure B4d. The different curves represented in this figure present rigorously the same variations to those presented in Figure B4b (total iron concentrations), so that the maximum amount of hydrogen is generated at 350°C, where it represents $\sim 2.6 \cdot 10^{-3}$ mmol after 190 days of alteration (Fig. B4d).

4. Discussion

Results reported in the present study highlight strong dependencies of the kinetics of serpentinization and the oxidation state of iron, with time and temperature. These results have great implications in the natural environment since they bring serious thermal limits (200-450), and thus spatial boundaries, to the serpentinization processes. Indeed, these temperatures can be converted into crustal depths using the mean geothermal gradient assumed in the low-spread mid-ocean ridge context. Both seismic and gravity data provide a mean crustal thickness of about 4 km in domains with frequent ultramafic outcrops (Maia and Gente, 1998; Escartin and Cannat, 1999; Muller et al., 1999; Minshull et al., 2006). The thermal gradient calculated between the seawater (2°C) and the crust/mantle interface (1300°C) is thus about 175°C.km⁻¹. Consequently, a rapid calculation indicates that the serpentinization processes mainly occur at 2 ± 0.5 km depth below the seafloor. This result has important implications regarding the production of abiotic hydrogen in natural hydrothermal settings. For that, our experimental runs have simulated the serpentinization processes occurring at different temperatures along a hydrothermal circulation loop (also called pathway).

In the first 500 m of rock, the temperature is below 250°C and the serpentinization kinetics is limited (see 50°C and 150°C experiments; Fig. B3). The oxidation of the primary ferrous iron is extremely slow and a very small amount of hydrogen is produced. Then, and according to the high kinetics observed in our 250°C-experiment, we suggest that serpentinization processes really start at a slightly lower temperature: possibly around 200°C. Assuming a homogeneous thermal gradient, the corresponding 200°C-isotherm and so the top of the hydrothermal network is located at 625 m depth. When the fluid crosses this isotherm, the serpentinization kinetics then increases (see the $\ln(k)$ value in Fig. B3) as it is observed for the 250°C experiment in which 80 wt% of powdered peridotite is altered after 190 days. However, the extent of serpentinization observed at 250°C and 350°C remains lower than that inferred by Marcaillou et al. (2011) at 300°C, who observed complete serpentinization of the starting peridotite within 70 days of alteration. Since both experimental studies were conducted with the same starting material and grains size, the lower kinetics in the present study partly results from a lower water-to-rock ratio (1 in this study, compared to 1.5 in Marcaillou et al, 2011) and, most likely, from the absence of solution agitation during the experiments.

Nevertheless, the reaction kinetics inferred with from experimental results at 250°C and 350°C are quite similar. Hence, the growth and the related densification of the hydrothermal network are maximal in this temperature range. Considering the hydrothermal circulation as a symmetric loop (Fig. B5), both the “prograde” and “retrograde” pathways should cross this range of

temperature. However, during the retrograde pathway, the aqueous solution most probably follows a fault plan with high velocity resulting in a quasi-adiabatic rise of the fluids which remain close to supercritical conditions (above 350°C) in the case of Rainbow (Charlou et al., 2002). Consequently, the serpentinization kinetics is not optimal during the fluid ascent. Furthermore, the area located around the hydrothermal field constituted certainly the very first zone being serpentinized, and is undoubtedly entirely altered after 10000 years of operating hydrothermalism (Kusnetsov et al., 2006). Consequently, the fluid does not significantly interact with rocks along its ascending motion. We thus conclude that hydrogen is mainly produced in a restricted zone located on the “prograde” pathway at an intermediate depth, and before the supercritical water limit.

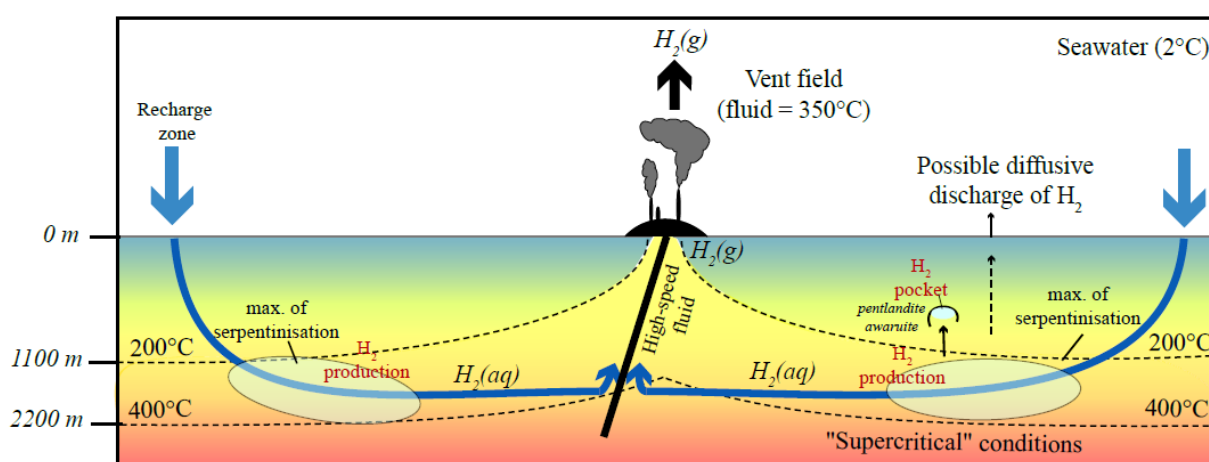


Figure B5: Schematic representation of the hydrothermal loop in a Rainbow-type hydrothermal field.

Despite the similar serpentinization rates observed at 250°C and 350°C, the present study also reported large variations in the relative abundance of phases as well as the iron oxidation state (Fig. B2). In particular, the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio exceeds 0.5 at the end of the 350°C-experiment which constitutes the peak of hydrogen production at equilibrium. Note that this temperature appears as slightly shifted towards high temperatures (350°C) in comparison to the maximum serpentinization kinetics rate (250°C). As a result, the maximum production occurs at an intermediate temperature (around 300°C) coupling high kinetics with a high ferric iron formation at equilibrium.

The conditions become supercritical when the fluid crosses the 400°C-isotherm. The reaction of serpentinization decreases significantly in agreement with the kinetics observed in the 450°C-experiment. The $\ln(k)$ calculated for this experiment is not located on the linear model, the apparent decrease in the rate of reaction probably reflects a close approach of the serpentine-olivine equilibrium conditions, which is consistent with the equilibrium thermodynamic calculations (Klein et al., 2009; McCollom et al., 2009). This result suggests that the 450°C-isotherm (located around

1400 m depth) may represent the “bottom” of the hydrothermal network. The hydrogen generation is strongly reduced as well since the concentration of ferric iron is low compared to the 350°C experiment. The supercritical conditions are thus not optimal to produce hydrogen.

In parallel, it is well known that fluids preferentially circulate through major crustal discontinuities, like faults. Several authors have demonstrated that detachment faults observed in low-spread mid-ocean ridges present a strong roll-over with the distance of the axis (Smith et al., 2006, 2008; deMartin et al., 2007; Cannat et al., 2009, 2010). It results that hydrothermal fluids flow out on quasi-horizontal detachment around the hydrothermal field. Consequently, the zone where hydrogen is produced should be substantially extended compared to the area covered by the hydrothermal field. Besides, the hydrogen behavior appears as complex since investigations performed on natural serpentinites confirm the crystallization of reduced mineral phases like awaruite or pentlandite (Frost, 1985; Alt et Shanks, 1998, 2003; Klein et al., 2009), which is consistent with the existence of high H₂-concentrated fluids. This result suggests that a vertical percolation of hydrogen gas can be expected far from the active vent. The hydrogen could either, be sucked and concentrated in closed pockets of fluids isolated from the main fluid circulation, or potentially reach the seafloor leading to a diffuse and hardly detectable release. Nevertheless, these processes may be highly unusual since the experimental study performed by Baranenko and Kirov (1989) shows that hydrogen solubility increases linearly with the pressure whatever the temperature considered. Therefore as the production zone is located at great depth, the hydrogen should be predominantly produced in its aqueous form (H₂(aq)) and is then moved into the fluid until the active vent field. We thus conclude that only a small part of the hydrogen may escape through diffusive discharge, and the concentrations measured on the smokers certainly reflect the intensity of the serpentinization processes at the entire field scale.

Conclusions

The role of magnetite and serpentine in the hydrogen production was accurately constrained for different temperatures and alteration times. The experiment clearly indicates that maximal hydrogen production is reached when the high incorporation of Fe^{3+} in serpentine is coupled with the crystallization of magnetite. This effect mostly occurs for the 250 and 350°C experiments, which therefore permits to define an “ideal” temperature of H_2 production located between these two values to produce hydrogen in greatest proportions ($\sim 325^\circ\text{C}$).

Considering the general structure of a hydrothermal loop in mid-ocean ridges, this value indicates that hydrogen is mainly produced in the “prograde” pathway, at an averaged depth of 1 km, and before the crossing of the “supercritical water” boundary. This geometry suggests to a production occurring at long distance from the hydrothermal field leading to a possible gravity percolation of hydrogen gas through the fractured crust. However, the high solubility of the hydrogen with pressure and the rarity of diffusive discharge observations also suggest that hydrogen measured on black smoker represent the major part of the hydrogen produced in the inferred hydrothermal field.

Cette expérience permet donc de définir la température à laquelle la serpentinisation est la plus élevée (autour de 275°C). Cette température semble légèrement découplée du pic de production d'hydrogène à l'équilibre qui se situerait plutôt à 350°C. Ainsi, la production maximale d'H₂ est effective lors d'un couplage optimal entre la cinétique réactionnelle et un taux d'oxydation maximal pour un volume de roche donné. Cela est vrai pour une température intermédiaire entre 275 et 350°C, que l'on peut estimer autour de 315°C. Dans un contexte naturel, la zone de production suivra donc ce plan isotherme.