

1.1) Serpentinisation : effet de la chimie de la solution et de la pression

La première simulation vise à contraindre les différences liées à l'utilisation d'eau de mer ou d'eau douce dans le processus général de serpentinisation. Pour cela, deux simulations à l'équilibre ont été effectuées à 200°C/500 bar avec 1 kg de lherzolite et 1 litre d'eau chacune. Le rapport eau/roche ainsi défini est égal à 1. Le premier modèle est réalisé avec de l'eau douce, alors que le second l'est avec de l'eau de mer. La composition de l'eau de mer utilisée, fournie par le logiciel, est définie dans le tableau 2 suivant.

<i>Cl</i>	<i>Ca²⁺</i>	<i>Mg²⁺</i>	<i>Na⁺</i>	<i>K⁺</i>	<i>SO₄²⁻</i>	<i>SiO₂</i>
19,35	0,411	1,29	10,76	0,399	0,9	0,006

Tableau 2 : Concentrations, en mol.L-1, des principaux ions contenus dans l'eau de mer.

Ces deux modèles ont ensuite été comparés à une troisième simulation dans laquelle seul le paramètre *pression* a été changé. Ce dernier modèle reprend donc une chimie *eau de mer*, mais avec une pression qui a doublé, passant de 500 bar à 1 kbar. Les assemblages minéralogiques calculés à l'équilibre sont présentés dans le tableau 3 (ci-dessous) et dans la Figure 58.

	<i>Brucite</i>	<i>Chrysotile</i>	<i>Diopside</i>	<i>Magnetite</i>
<i>eau douce, 200°C/500bar</i>	0.58811	2.7513	0.62520	0.25743
<i>eau de mer, 200°C/500bar</i>	0.44346	2.7622	0.61500	0.25670
<i>eau de mer, 200°C/1kbar</i>	0.44571	2.7614	0.61500	0.25251

Tableau 3 : Assemblage minéralogique, exprimé en nombre de mol, pour les trois simulations.

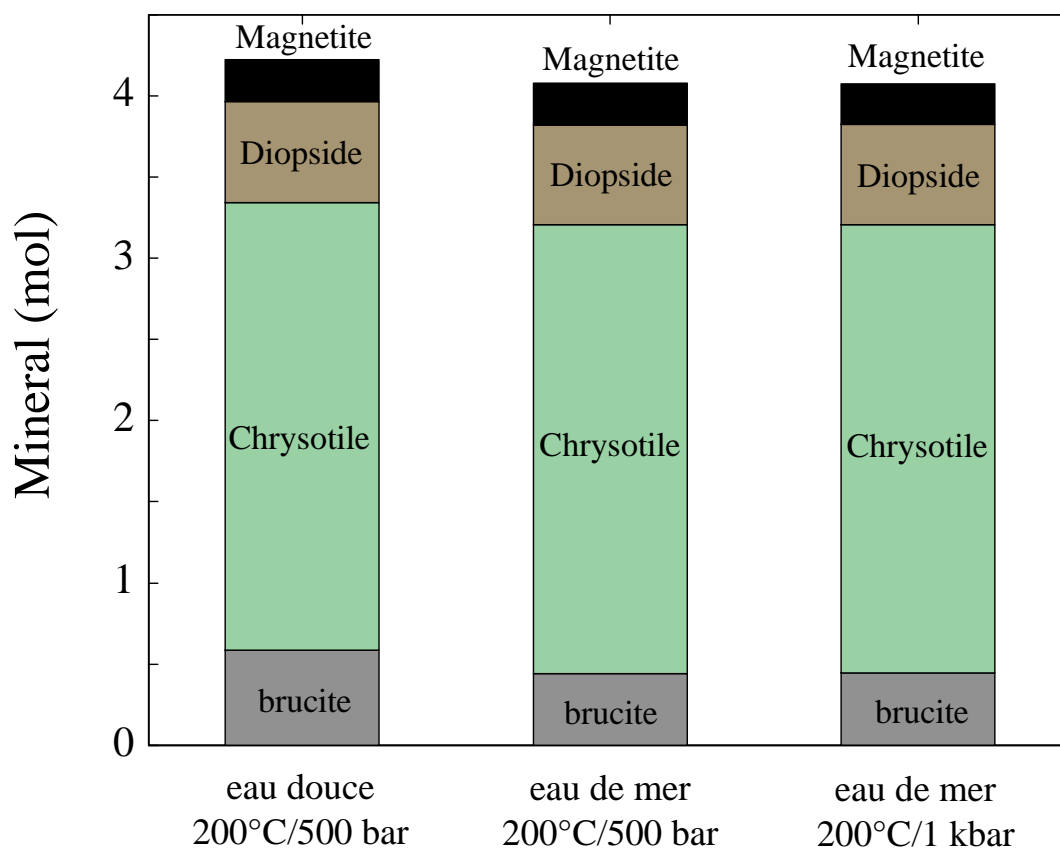


Figure 58 : Histogrammes montrant les assemblages minéralogiques à l'équilibre, en fonction des différentes conditions utilisées dans la simulation.

	Na^+	Cl	$SiO_2(aq)$	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Mg^{2+}	K^+
<i>eau douce, 200°C/500bar</i>	0	0	0.17485E-05	0.63988E-9	0.97780E-16	0.81983E-13	0
<i>eau de mer, 200°C/500bar</i>	0.40380E-01	0.73069	0.17296E-05	0.64536E-9	0.94479E-16	0.84509E-13	0.67098E-03
<i>eau de mer, 200°C/1kbar</i>	0	0	0.21485E-05	0.14243E-8	0.27059E-15	0.19314E-12	0

Tableau 4 : Concentrations, en $mol.L^{-1}$, des principaux ions à l'équilibre thermodynamique

La minéralogie et la composition du fluide à l'équilibre n'évoluent pas, ou très peu, en fonction de la composition initiale du fluide (eau douce/eau de mer) et de la pression (Tableau 4). Il n'est donc pas utile de faire varier ces paramètres dans nos prochaines simulations.

1.2) Serpentinisation : effet de la température

L'expérience n°3 a montré que la température jouait un rôle fondamental dans la cinétique de serpentinisation. En revanche, les assemblages minéralogiques n'ont pas pu être déterminés à toutes les températures. En effet, à basse température la vitesse de la réaction était trop lente pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Le modèle numérique permet justement d'accéder à ce type d'information assez rapidement. Nous avons donc calculé l'assemblage minéralogique à l'équilibre à 300 bar, pour un rapport eau/roche égal à 1, et pour des températures allant de 0 à 390°C. Les simulations sont présentées dans la figure 59.

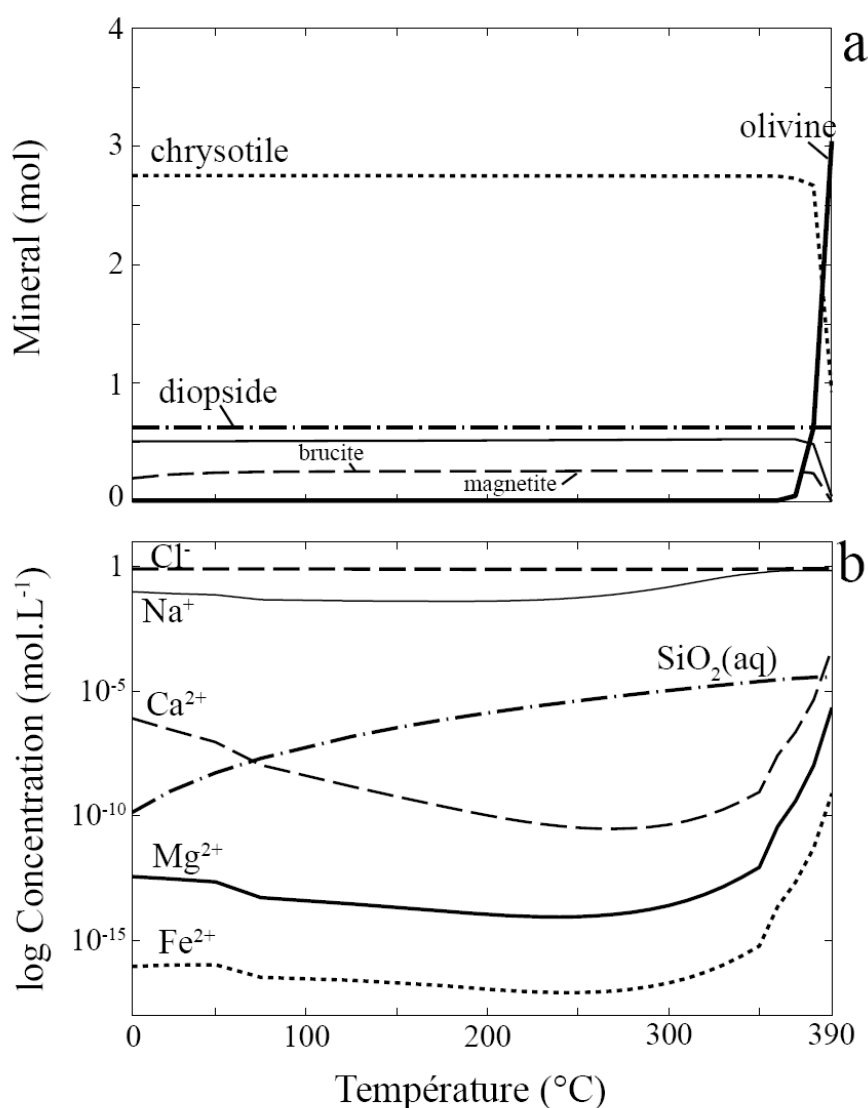


Figure 59 : Evolution de l'assemblage minéralogique à l'équilibre (a) et des principales espèces aqueuses composant la solution correspondante (b), en fonction de la température.

En accord avec l'expérience n°3 dans laquelle nous avons caractérisé la cinétique de réaction pour différentes températures, la simulation à l'équilibre montre que l'assemblage minéralogique reste pratiquement inchangé entre 0 et 380°C. La composition de la solution évolue légèrement, puisqu'elle s'enrichit progressivement en silice. Le magnésium, le fer, et le calcium atteignent un minimum de solubilité autour de 250°C, sans que cela n'affecte l'assemblage minéralogique. En revanche, au-delà de 380°C, la simulation montre un brusque changement de minéralogie. En effet, les minéraux d'altération (i.e., serpentine, magnétite, brucite) disparaissent au profit de l'olivine. Ceci indique que la réaction de serpentinisation est limitée à des températures inférieures à 400°C, ce qui est en accord à la fois avec les résultats expérimentaux obtenus dans l'expérience 3, mais aussi avec de précédentes études numériques réalisées avec des systèmes chimiques comparables (McCollom et al., 2009 ; Klein et al., 2009). Il n'est pas possible de simuler l'effet des conditions supercritiques sur le processus de serpentinisation à plus haute température en raison de problèmes de convergence du logiciel *ARXIM* au-delà de 400°C.

1.3) Serpentinisation : effet du rapport eau/roche

Le même système a ensuite été modélisé pour différents rapports eau/roche (W/R en anglais) afin de contraindre l'effet de ce paramètre sur la minéralogie. Les résultats sont présentés dans la figure 60, et sont relativement intuitifs. Ceux-ci montrent que pour des rapports eau/roche supérieurs à 1, le système contient suffisamment d'eau pour créer un déséquilibre fort et constant entre la solution et les minéraux. La réaction est ainsi menée à son terme. En revanche, lorsque les rapports eau/roche sont inférieurs à 1, la saturation rapide de la solution s'accompagne de la précipitation de serpentine. Toutefois, la quantité de fluides n'est pas assez importante pour maintenir un fort déséquilibre entre les fluides et le minéral. La réaction s'arrête donc prématurément et une partie de l'olivine n'est pas serpentinisée. Par ailleurs, les fortes concentrations en calcium induites par la présence de clinopyroxène dans la roche de départ (lherzolite) entraînent ici la formation de minéraux calciques parfois observés dans le milieu naturel, comme la trémolite, lorsque les W/R sont inférieurs à 0.2.

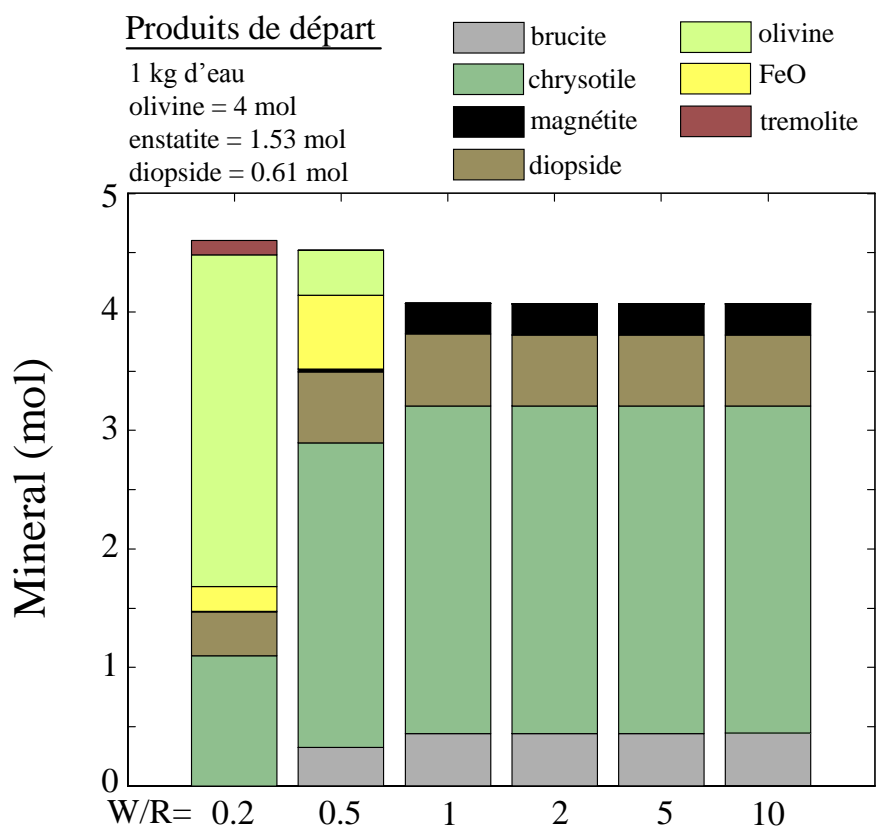


Figure 60 : Histogrammes montrant les assemblages minéralogiques à l'équilibre, à parti de l'altération d'une lherzolite à 300 bar, 300°C, et pour différents rapports eau/roche.

Le fait que l'assemblage minéralogique calculé à l'équilibre change pour les faibles rapports eau/roche entraîne d'importantes implications sur la vitesse d'altération, et le processus de serpentinisation dans un contexte de dorsale. En effet, la serpentinisation entraîne une fracturation intense des roches ultrabasiques qui se traduit par une augmentation importante des surfaces de réaction. En fonction des débits d'eau circulant dans la croûte océanique, cela induit potentiellement une baisse significative des rapports eau/roche dans les zones densément ramifiées du réseau hydrothermal. L'altération aqueuse y est donc certainement plus lente.

	<i>Si (mol.L⁻¹)</i>	<i>Mg (mol.L⁻¹)</i>	<i>Ca (mol.L⁻¹)</i>	<i>Fe (mol.L⁻¹)</i>
<i>W/R = 0,2</i>	1,62E-01	4,99E-15	5,79E-14	6,27E-02
<i>W/R = 0,5</i>	3,73E-03	2,24E-13	7,14E-11	5,94E-02
<i>W/R = 1</i>	5,13E-03	3,96E-11	8,03E-08	2,58E-02
<i>W/R = 2</i>	3,02E-03	2,86E-10	8,09E-07	8,59E-03
<i>W/R = 5</i>	1,29E-03	1,00E-09	3,23E-06	1,29E-03
<i>W/R = 10</i>	6,60E-04	1,87E-09	6,30E-06	9,16E-04
<i>Rainbow</i>	6,90E-03	0	6,60E-03	2,40E-02
<i>Logatchev</i>	7,00E-02	0	2,80E-02	2,00E-03

Tableau 5 : Composition des fluides à l'équilibre calculés pour différents rapports eau/roche. Ces valeurs sont comparées à celles des sites Rainbow (Charlou et al., 2002) et Logatchev (Schmidt et al., 2007).

Enfin, si l'on compare les fluides émis sur les sites naturels tels que Rainbow et Logatchev avec les fluides calculés à 300°C et à l'équilibre, on se rend compte qu'il existe des similitudes importantes avec les simulations réalisées pour les rapports eau/roche proches de 1 (Tableau 5). Par exemple, les très faibles concentrations en magnésium ($<10^{-10}$ mol.L⁻¹) sont globalement bien prévues par le modèle numérique. De plus, la simulation prévoit des teneurs en silice ($\sim 10^{-3}$ mol.L⁻¹) et en fer ($\sim 10^{-2}$ mol.L⁻¹) également assez proches des valeurs observées sur les fumeurs actifs. Les teneurs en calcium modélisées sont par contre très faibles comparées à celles attendues. Il y a donc plusieurs possibilités pour expliquer ces différences. La première est de considérer que les roches naturelles sont globalement plus riches en calcium que la lherzolite utilisée. Il se pourrait alors que la chimie des fluides soit contrôlée, au moins en partie, par des roches basiques (gabbro ou basalte). La seconde hypothèse est que le calcul à l'équilibre n'est pas réaliste car le système naturel est en déséquilibre thermodynamique. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons intégré des paramètres cinétiques dans nos modèles.

2) SIMULATIONS CINÉTIQUES

Le rôle joué par les paramètres de pression, température, et rapport eau/roche, précédemment considérés à l'équilibre, ont cette fois été testés avec des simulations de cinétique réactionnelle.

2.1) Effet de la pression

Afin de contraindre l'effet de la pression, nous avons simulé l'altération d'une lherzolite ayant la même granulométrie que celle utilisée dans nos expériences (1 μm). La modélisation a été réalisée à 300°C, avec un rapport eau/roche égal à 1, et pour des pressions allant de 100 à 2000 bar. L'eau intégrée dans la simulation est de l'eau douce.

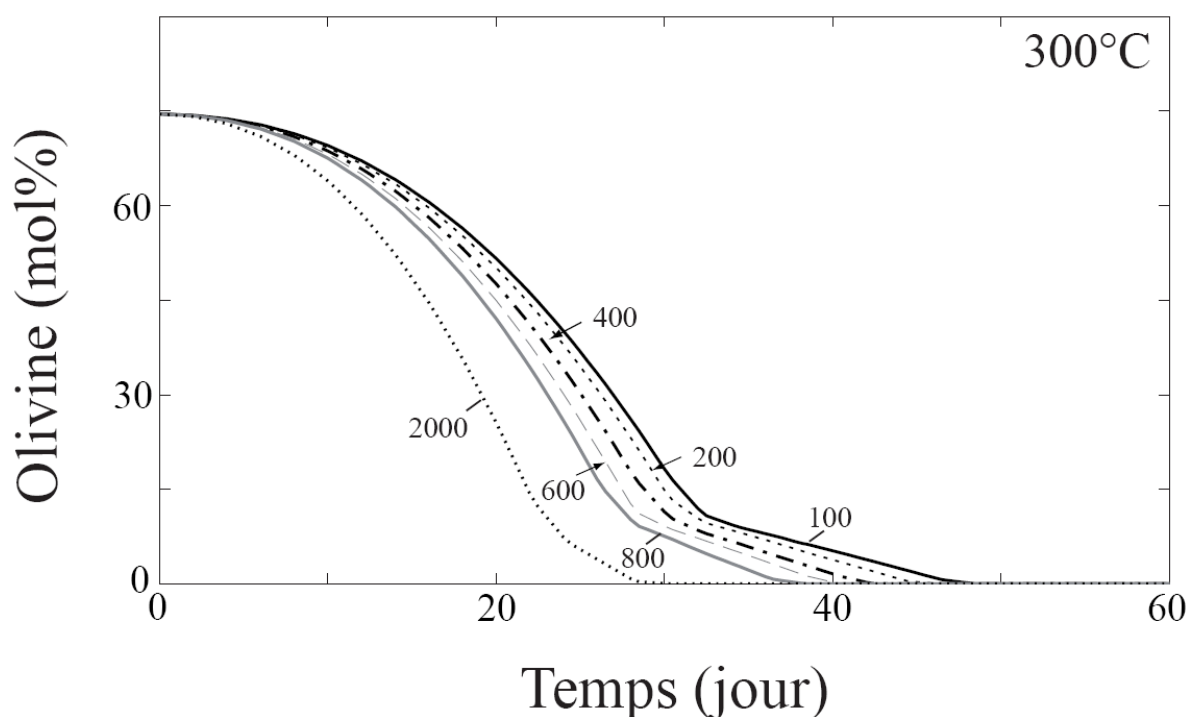


Figure 61 : Evolution de la quantité d'olivine en fonction de la pression.

Afin de simplifier le diagramme, seule l'évolution de l'olivine a été représentée sur la figure 61. Pour des pressions variant d'un facteur 20, les courbes correspondant à l'olivine sont très proches. Il en résulte que cette simulation montre clairement le peu d'effet de la pression sur la cinétique de la réaction.

2.2) Effet de la température

L'expérience n°3 a montré que la température influençait grandement la vitesse de serpentinisation. Pour confirmer ces données, nous avons ici testé la cinétique de réaction pour différentes températures à 100, 200, 300, et 400°C (Fig. 62).

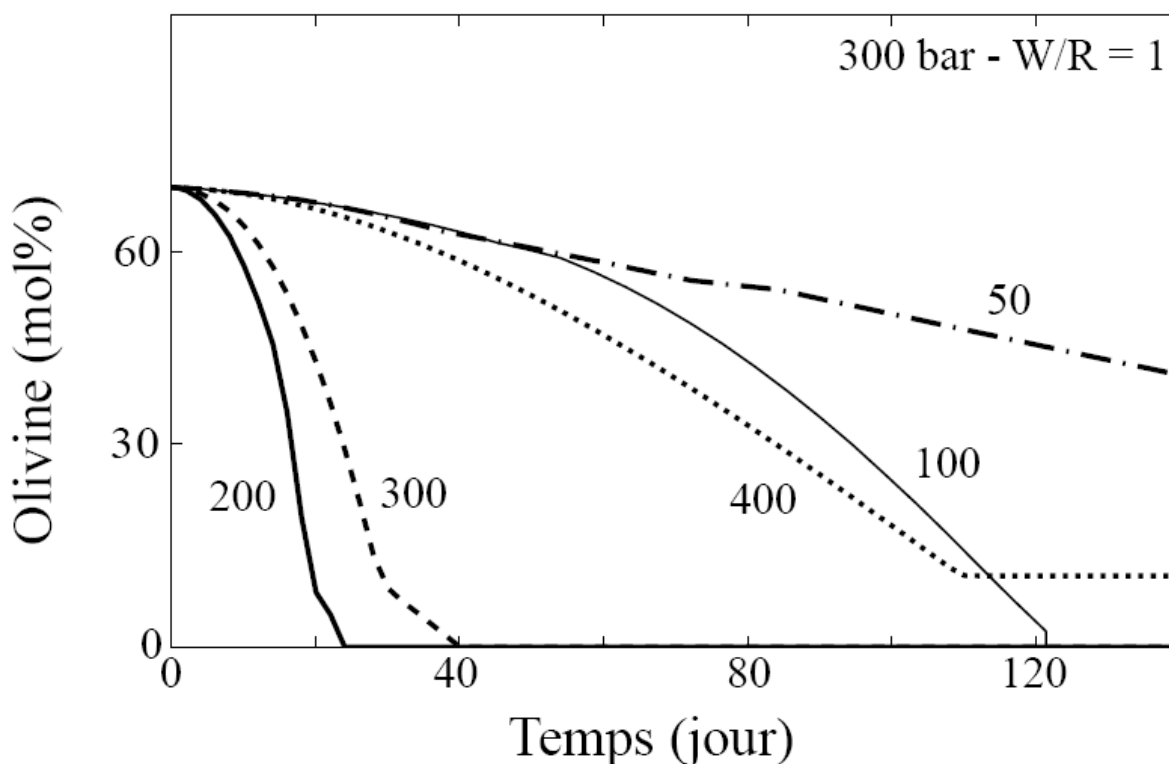


Figure 62 : Evolution de la quantité d'olivine en fonction de la température (nombre à côté des courbes en °C).

Comme attendu, la cinétique de la réaction de serpentinisation est fortement corrélée à la température. La réaction est ainsi très rapide entre 200 et 350°C, avec un maximum autour de 225°C, ce qui est en accord avec l'expérience n°3 (voir article 2). Si la vitesse de dissolution de l'olivine correspond très bien aux expériences réalisées avec agitateur magnétique pour homogénéiser la solution (expérience 1), cette vitesse est plus élevée que celle observée dans les capsules en or (expérience 3). Si l'on compare un réseau hydrothermal à une boucle simple, la vitesse d'avancée du front de fissuration issu du processus de serpentinisation est donc maximale autour de 225°C.

2.3) Effet du rapport eau/roche

Les modèles à l'équilibre ont montré que les faibles rapports eau/roche (<1) pouvaient avoir une grande influence sur la composition de l'assemblage minéralogique final. Afin de déterminer l'influence de cette variable sur la cinétique de la réaction nous avons testé la vitesse de dissolution de l'olivine en fonction de différents rapports eau/roche (Fig. 63).

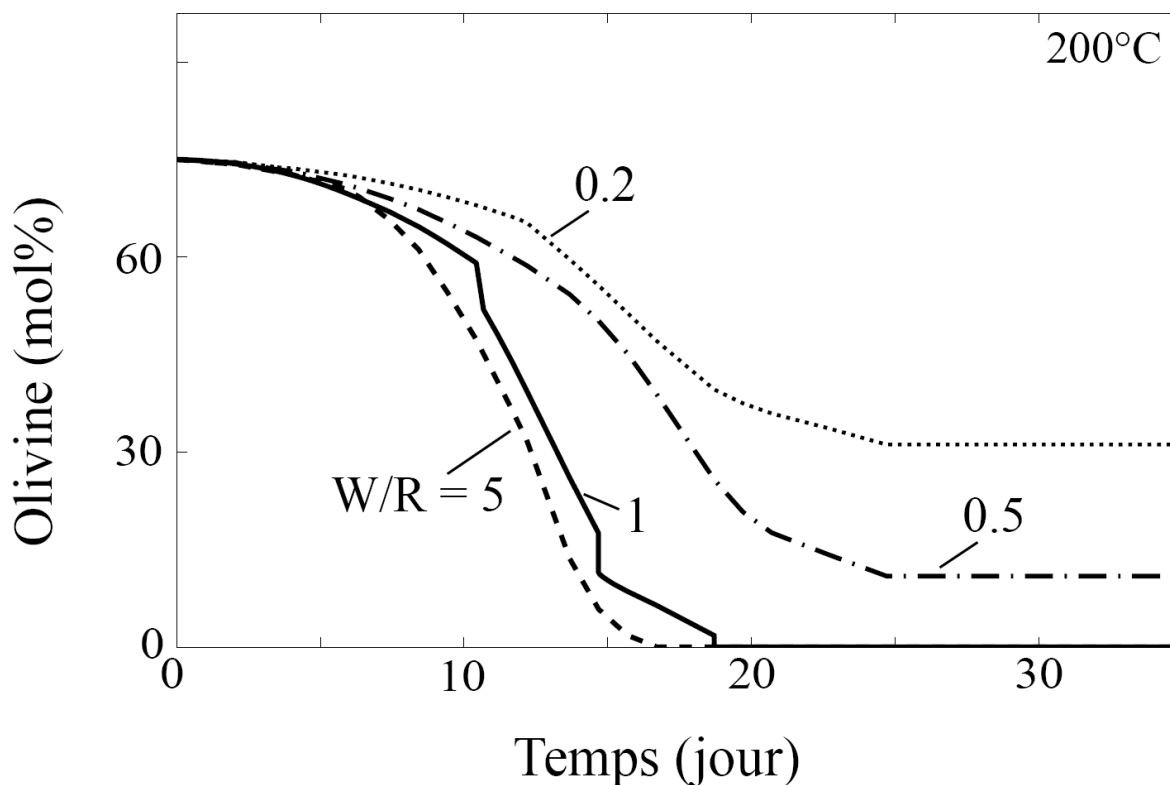


Figure 63 : Evolution de la quantité d'olivine, à 200°C, pour différents rapports eau/roche.

En accord avec les modèles réalisés à l'équilibre, l'olivine n'est pas complètement dissoute pour les rapports eau/roche inférieurs à 1. La durée de dissolution est également très variable suivant ce paramètre qui joue donc un rôle important vis-à-vis de la vitesse de la réaction. Malgré tout, son influence sur la vitesse de serpentinisation apparaît moins importante que celle de la température. Enfin, il est important de mentionner que les modèles effectués avec des rapports eau/roche inférieurs à 0,1 ne convergent pas, et ne sont donc pas représentés sur la figure.

2.4) Effet des solutions solides

Les olivines et les pyroxènes initialement présents dans la lherzolite échantillonnée constituent en réalité des solutions solides entre les pôles purs ferreux et magnésiens. Leur #Fe

(Fe/(Fe+Mg)) a été mesuré dans de précédentes études et est égal à environ 0,1. Comme la serpentine peut également incorporer du fer en grande quantité, nous avons donc définis une vingtaine de solutions solides « serpentine » ayant des #Fe différents (voir annexe B). Afin de contraindre l'effet de l'incorporation du fer dans la serpentine sur la vitesse de réaction, le processus de serpentinisation a été renouvelé quatre fois à 300°C/300 bar, avec un rapport eau/roche égal à 1. A chaque simulation, la capacité d'incorporation du fer dans la serpentine a été volontairement réduite par suppressions successives des solutions solides riches en fer dans la base de données. Ainsi, dans la dernière simulation, nous avons forcé le modèle à n'utiliser que la serpentine entièrement magnésienne (#Fe = 0).

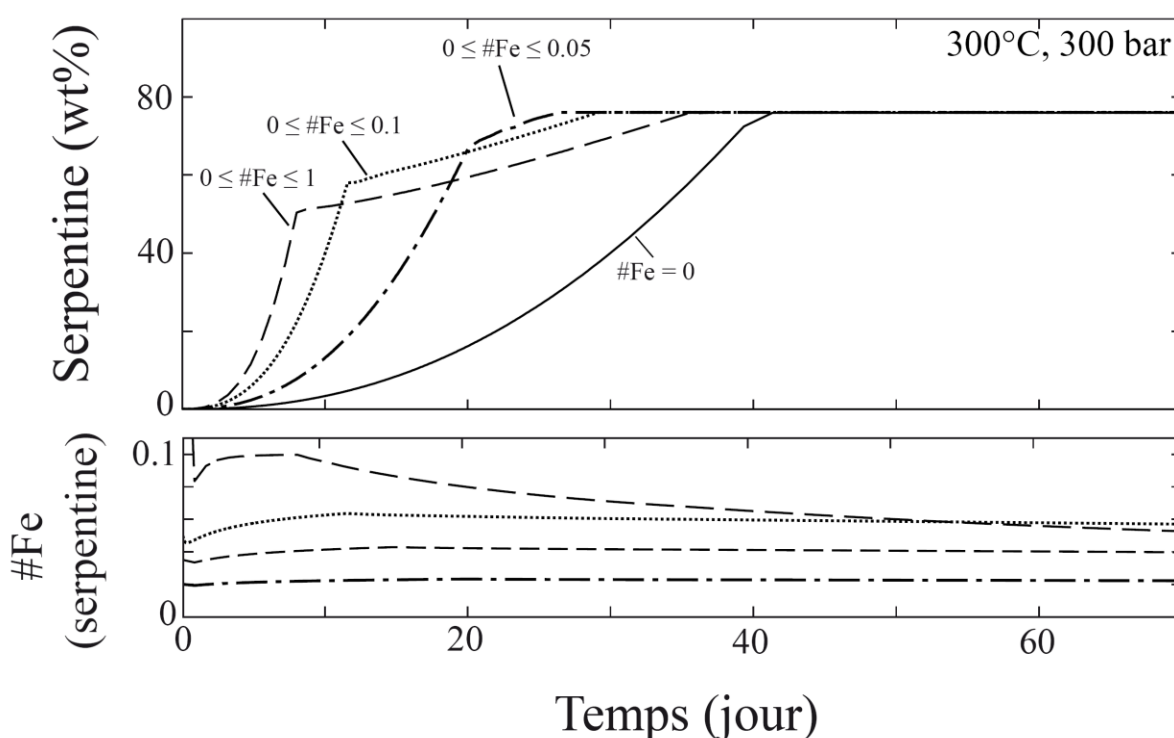


Figure 64 : Partie supérieure : Evolution de la quantité de serpentine (haut) et de sa teneur en fer (bas) en fonction du temps, calculée pour différentes fractions molaires de fer dans la serpentine.

Les résultats, représentés dans la figure 64, montrent que la vitesse de cristallisation est très dépendante de la concentration en fer autorisée dans les solutions solides. Ainsi, lorsque l'intégralité des solutions solides est disponible dans le modèle ($0 \leq \#Fe \leq 1$), la réaction est très rapide. *A contrario*, la cinétique est trois fois plus lente lorsque l'on impose la cristallisation d'une serpentine entièrement magnésienne. La partie inférieure de la figure montre donc l'évolution de la concentration en fer au cours du temps. On remarquera que, le #Fe ne dépasse jamais la valeur 0,1, et ce même pour l'expérience dans laquelle toutes les solutions solides sont disponibles. Dans

ce système chimique, la quantité de fer dans la serpentine est donc ajustée par la précipitation (ou non) de magnétite. Ainsi, une forte incorporation de fer dans la serpentine ($\#Fe > 0,1$) semble demander plus d'énergie au système que de faire cristalliser de la magnétite.

3) SIMULATIONS LE LONG D'UN CIRCUIT HYDROTHERMAL

La forte complémentarité entre nos expériences et les modèles présentés ci-dessus montrent clairement la forte influence des conditions physico-chimiques sur le processus de serpentinisation. Ces résultats permettent désormais d'envisager la réalisation de simulations plus complexes permettant de décrire l'évolution chimique d'un fluide au cours de son trajet dans la croûte océanique.

En effet, lorsque le fluide percole à travers la croûte, le passage des éléments en solution et la précipitation d'autres éléments sous la forme de phases minérales sera donc contrôlé par les différentes conditions P-T rencontrées. La composition du fluide change donc graduellement au fur et à mesure qu'il réagit avec l'encaissant, et un simple calcul des concentrations à l'équilibre pour différentes températures ne suffit donc pas pour expliquer la composition des fluides échantillonnés sur les fumeurs noirs.

Pour simuler cette évolution, nous avons réalisé une modélisation en plusieurs étapes. Lors de chacune d'entre-elles, une pression et une température sont fixées. Mises bout à bout ces étapes définissent ainsi un trajet P-T (hydrothermal) complet. A chaque étape, l'altération d'une péridotite est simulée à l'équilibre. On considère donc que le temps de résidence du fluide dans la croûte est suffisamment long pour qu'il s'équilibre avec l'encaissant en tout point du trajet. A l'issue de chaque simulation, la nouvelle composition du fluide est enregistrée, pour être réinjectée dans la simulation suivante avec de nouvelles conditions P-T. Ainsi, on calcule graduellement la composition et l'assemblage minéralogique attendu le long d'un chemin hydrothermal emprunté par un fluide dont la composition évolue.

La composition chimique de la roche traversée a été définie à l'aide de 4 modèles d'encaissant, dont 3 types de péridotite (dunite, harzburgite, lherzolite), ainsi qu'une serpentinite. Les trois premiers modèles simulent donc les premiers stades d'altération d'un complexe ultrabasique : lorsque les fluides circulent dans une péridotite non altérée. Le 4^{ème} modèle simule quant à lui la circulation d'un fluide dans une croûte déjà serpentinisée. La longueur des temps de calculs nous a imposé la définition d'un seul chemin P-T. Celui-ci est présenté dans la Figure 65, et ses caractéristiques ont été définies en fonction des connaissances actuelles sur le système Rainbow. Ce chemin est déterminé de manière à ce que la température et la pression augmentent au cours du trajet « prograde » pour atteindre une valeur maximale autour de 400°C et 1000 bar, assurant les conditions supercritiques suspectées sur Rainbow (Charlou et al., 2002). Si la pression chute fortement par la suite, la température ne redescend que légèrement pour atteindre celle

mesurée au niveau des fumeurs (370°C). Ainsi la remontée des fluides le long du chemin « rétrograde » est considérée comme quasiment adiabatique. De plus, nous considérons que les fluides portés à haute température remontent certainement très rapidement. Il en résulte une dissymétrie temporelle importante entre le nombre d'étapes des trajets « prograde » et « rétrograde » dans ce modèle (voir Figure 65). De plus, l'augmentation de la solubilité du magnésium liée à la baisse de température a tendance à « ouvrir » les conduits hydrothermaux situés sur le chemin « rétrograde », ce qui conduit là aussi à une meilleure circulation des fluides, et entraîne donc une remontée rapide des solutions hydrothermales.

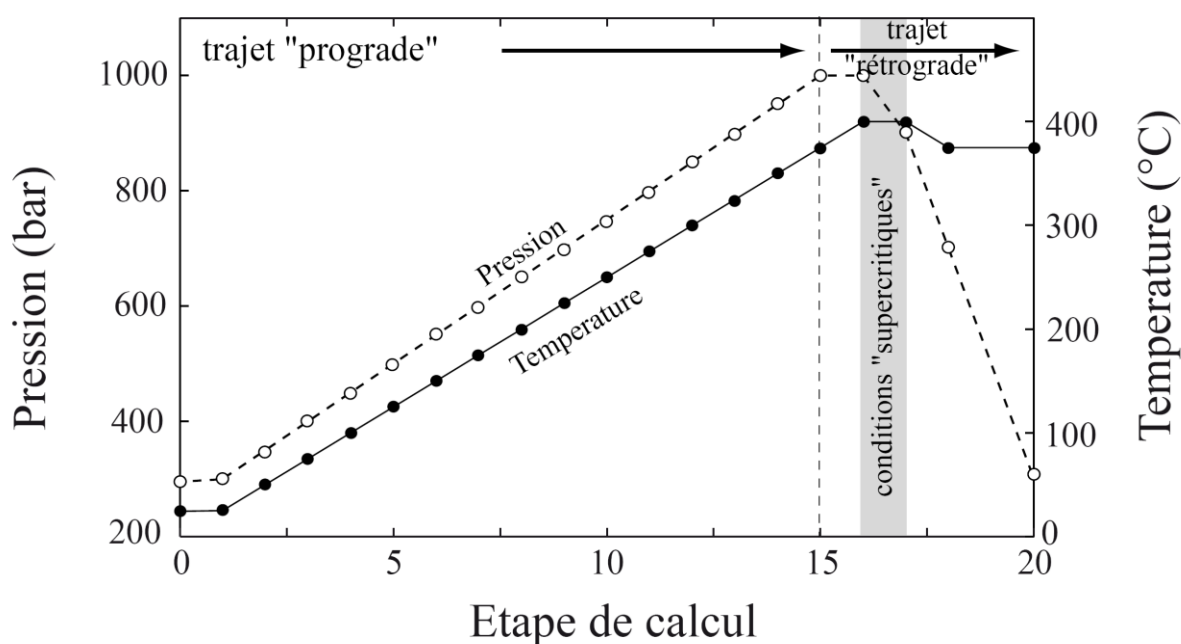


Figure 65 : Evolution des conditions P-T du modèle numérique. Les étapes pendant lesquelles le fluide est en conditions supercritiques sont marquées par l'aire grisée.

Les seules données naturelles qui nous permettent de valider ou non les simulations effectuées sont les compositions des solutions mesurées sur les fumeurs de Rainbow et/ou Logatchev. Aussi, une attention particulière sera portée sur les concentrations élémentaires calculées lors de la dernière étape du modèle.

3.1) Croûte « dunitique »

Dans cette simulation, la dunité a été définie comme étant uniquement composée d'olivine ayant un #Mg égal à 0,9. La simulation effectuée sur une croûte « dunitique » montre que le processus de serpentinisation est efficace le long du chemin prograde (étape 1 à 14 sur les figures

65 ou 66a). De fait, après les différentes simulations réalisées à l'équilibre et/ou en mode cinétique, il apparait que les conditions P-T définies le long de ce trajet sont idéales pour faire cristalliser la serpentine, la brucite, et la magnétite (Fig. 66). Par conséquent, les concentrations de Mg et Fe en solution diminuent ou restent basses durant cette étape. Dans le même temps, le pH diminue mais reste supérieur à 10 en accord avec nos précédentes simulations et les différentes publications parues sur le sujet (Allen et Seyfried, 2003 ; McCollom et al., 2009).

A partir de la 14^{ème} étape (350°C, 950 bar), la composition du fluide ainsi que l'assemblage minéralogique changent brusquement. L'augmentation de température fait chuter le pH (Allen et Seyfried, 2003), et on observe une forte augmentation du magnésium en solution en accord avec l'arrêt de la serpentinisation, et une approche de l'équilibre forstérite-solution. De fait, l'assemblage minéralogique est essentiellement composé d'olivine en accord avec les conditions supercritiques régnant dans le fluide. Nous notons que les concentrations de Na et Cl n'évoluent pas dans ces conditions. Aussi, le modèle ne permet pas de simuler les potentielles séparations de phases observées (ou supposées) dans le milieu naturel. En revanche, le modèle simule remarquablement bien les dépôts sulfurés observés près des fumeurs puisqu'il fait cristalliser un sulfure de fer, la pyrrhotite, lors du trajet rétrograde (Marques et al., 2006, 2007). Plusieurs concentrations élémentaires calculées ne correspondent cependant pas à celles mesurées sur les sites Rainbow et Logatchev (voir Tableau 6). La quantité de magnésium est par exemple très élevée dans le modèle (10^{-2} mol.L⁻¹), alors que les concentrations sont en dessous des limites analytiques de détection dans le milieu naturel (Mg = 0). De même, les valeurs en calcium sont très basses (de l'ordre de 10^{-8} mol.L⁻¹) par rapport à celles (de l'ordre de 10^{-2} mol.L⁻¹) des sites naturels. Enfin, la quantité de silice est trois ordres de grandeurs plus faibles (de l'ordre de 10^{-5} mol.L⁻¹) que les concentrations mesurées (de l'ordre de 10^{-2} mol.L⁻¹). Ces résultats viennent probablement du fait que la péridotite utilisée est une dunite. Aussi, les concentrations de silice et calcium sont faibles dès le départ, alors que la quantité de magnésium est trop élevée pour correspondre à ces sites hydrothermaux.

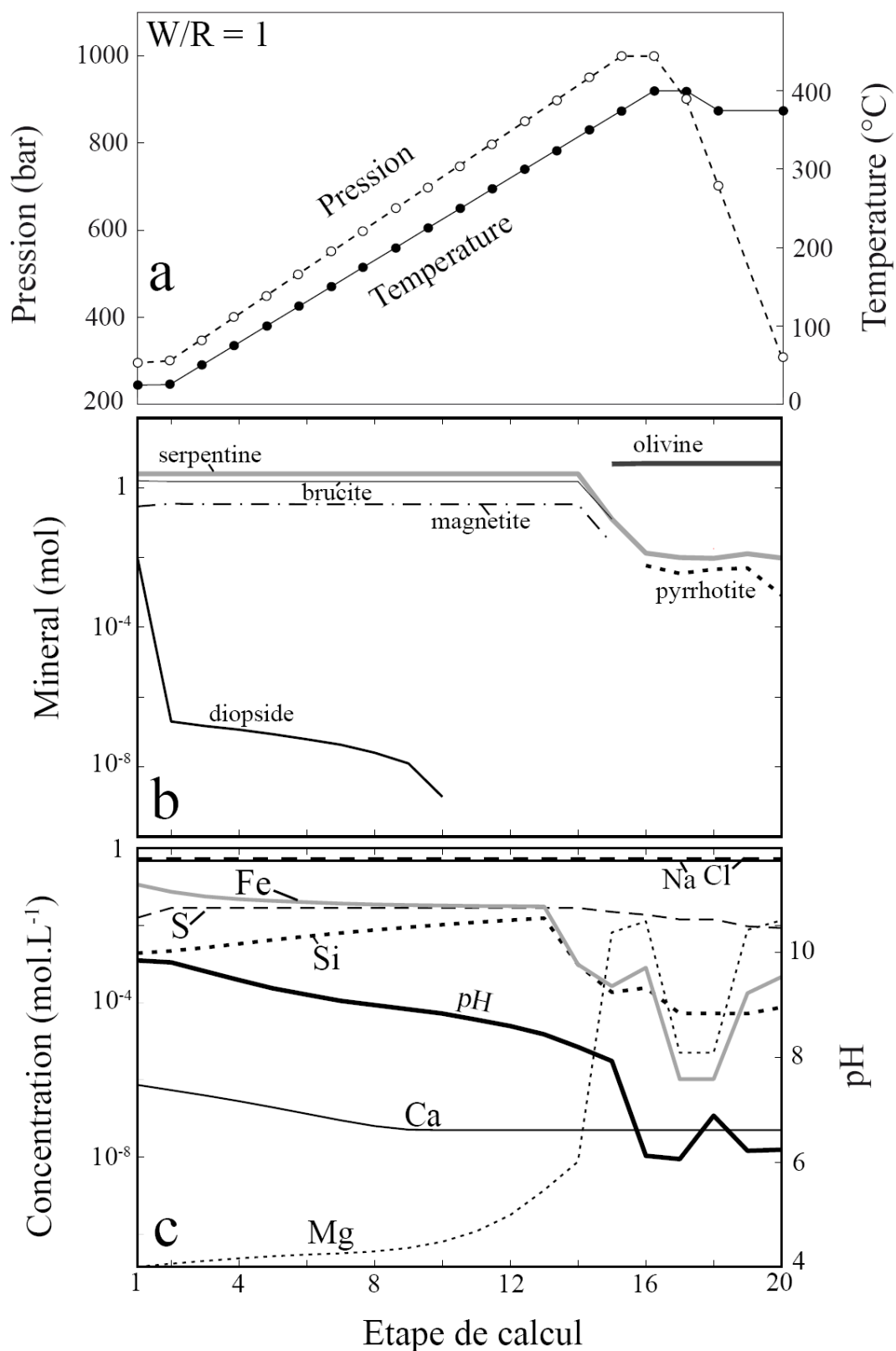


Figure 66 : Evolution de l'assemblage minéralogique (b) et de la composition du fluide (c) au cours du trajet hydrothermal (a).

	<i>Cl</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>pH</i>
Étape 20	0,54586	5,01E-08	0,01352	0,46906	0,01021	0,00857	7,57E-05	4,64E-04	5,59
<i>Rainbow</i>	0,75	0,066	0	0,553	0,0204	0	0,007	0,024	2,8
<i>Logatchev</i>	0,55	0,0028	0	0,45	0,02	0,005	0,007	0,02	3,3

Tableau 6 : Concentration des principaux éléments calculés après les 20 étapes de calcul (roche : dunite).

On en conclut que la péridotite altérée sur les sites Rainbow et Logatchev n'est pas une dunite.

3.2) Croûte « harzburgitique »

Afin de se rapprocher des concentrations mesurées dans le milieu naturel, la même simulation a cette fois été réalisée avec une harzburgite. Celle-ci est composée de 2/3 d'olivine, et 1/3 d'énstatite, chaque minéral ayant un #Mg égal à 0,9. La simulation est présentée dans la Figure 67.

De la même manière que la simulation réalisée avec la dunite, le trajet prograde est marqué par un intense processus de serpentinisation. La serpentine et la brucite constituent ainsi l'essentiel de l'assemblage minéralogique à l'équilibre entre les étapes 1 et 15. La magnétite est également présente sur ce trajet, à l'exception d'une zone autour de 200°C où le modèle préfère la remplacer par de la wüstite (FeO). Cela est vraisemblablement dû à des conditions plus réductrices dans le système. Sur le trajet prograde, les pH basiques initiaux diminuent largement, et passent de 10 à 7 entre les étapes 1 et 15. Dans le même temps, l'évolution des concentrations montre de fortes similitudes avec celles calculées dans le modèle précédent (dunite). Ainsi, le Mg est très bas dans un premier temps (10^{-10} mol.L⁻¹) puis augmente à partir de 200°C en relation avec l'arrêt de la cristallisation de la brucite.

Sur le trajet rétrograde, la brucite disparaît. Au contraire l'olivine semble une nouvelle fois être stable lorsque les températures dépassent 375°C. A la fin du trajet prograde, l'assemblage à l'équilibre est à nouveau formé de serpentine et magnétite. Notons qu'à l'issue de la simulation, les faibles concentrations en Mg (10^{-8} mol.L⁻¹) sont en accord avec les fluides analysés sur les fumeurs (voir Tableau 7). Les concentrations en Si et Fe sont également plus élevées (de l'ordre de 10^{-2} mol.L⁻¹ chacun), et la silice dépasse même légèrement les valeurs mesurées dans le milieu naturel. En revanche, les pH calculés sont légèrement plus élevés (6,6) que ceux relevés dans le milieu naturel (~3). Charlou et al. (2002) et Allen et Seyfried (2003) estiment d'ailleurs que les

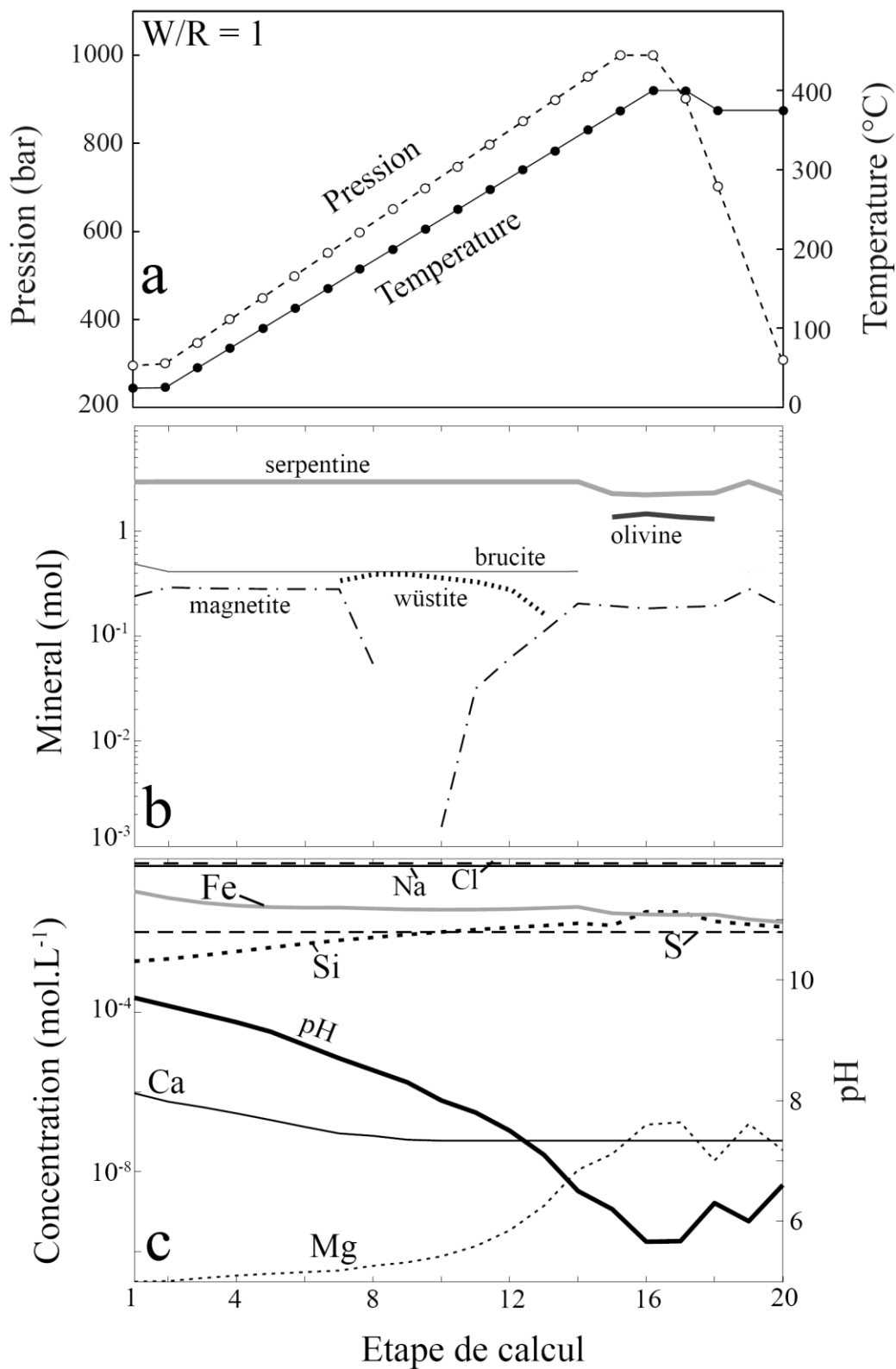


Figure 67 : Evolution de l'assemblage minéralogique (b) et de la composition du fluide (c) au cours du trajet hydrothermal (a).

faibles pH observés sur Rainbow et Logatchev sont imputables aux fortes concentrations en silice dans le fluide induites par la dissolution de grandes quantités de pyroxène. Néanmoins, cette simulation montre que la seule présence de l'enstatite (opx) ne suffit pas pour atteindre des pH très acides.

	<i>Cl</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>pH</i>
Étape 20	0.54586	5.98e-08	3.43e-08	0.46906	0.010210	0.015413	0.013786	0.018163	6,6
<i>Rainbow</i>	0,75	0,066	0	0,553	0,0204	0	0,007	0,024	2,8
<i>Logatchev</i>	0,55	0,0028	0	0,45	0,02	0,005	0,007	0,02	3,3

Tableau 7 : Concentration des principaux éléments calculés après les 20 étapes de calcul (roche : harzburgite).

3.3) Croûte « lherzolitique »

Dans le but d'obtenir à la fois les fortes concentrations en calcium et les bas pH mesurés sur les fumeurs des sites naturels, nous avons cette fois réalisé la simulation dans une lherzolite composée de 50 wt% d'olivine, 25 wt% d'enstatite, et 25 wt% de diopside (Figure 68).

L'assemblage minéralogique sur le trajet prograde est marqué une nouvelle fois par la présence de serpentine, de magnétite, et d'un peu de brucite. Le diopside n'est pas dissout et en conséquence la concentration en Ca reste globalement basse pendant toute la simulation ($\sim 10^{-6}$ mol.L⁻¹). Les concentrations en Fe, Si, et Mg, sont très proches de celles calculées avec la harzburgite. Les teneurs en Mg sont ainsi très faibles ($\sim 10^{-8}$ mol.L⁻¹), alors que les concentrations de Fe et Si correspondent bien à celles mesurées sur Rainbow ($\sim 10^{-2}$ mol.L⁻¹).

	<i>Cl</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>pH</i>
Étape 20	0,54586	4,86e-07	1,28e-08	0,46906	0,01021	0,014803	2,87e-02	2,53e-02	6,55
<i>Rainbow</i>	0,75	0,066	0	0,553	0,0204	0	0,007	0,024	2,8
<i>Logatchev</i>	0,55	0,0028	0	0,45	0,02	0,005	0,007	0,02	3,3

Tableau 8 : Concentration des principaux éléments calculés après les 20 étapes de calcul (roche : lherzolite).

En conclusion, cette modélisation ne montre pas de réelles différences avec la simulation réalisée sur une harzburgite puisque le diopside n'est pratiquement pas dissout.

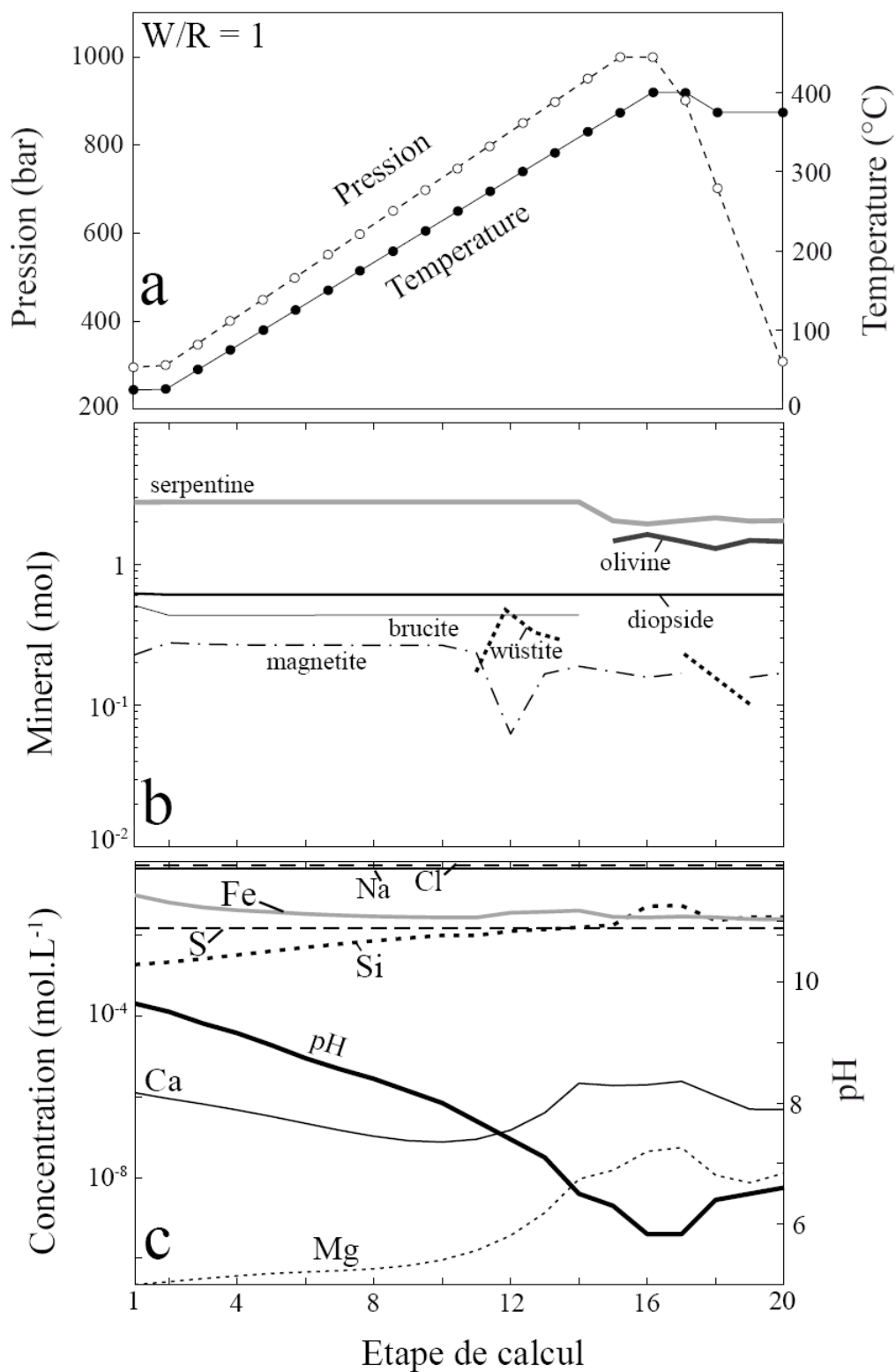
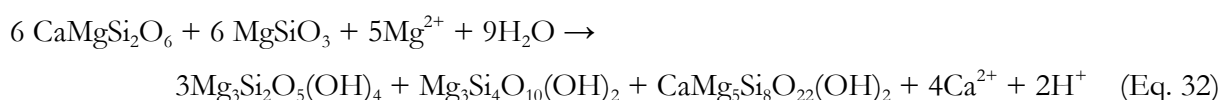


Figure 68 : Evolution de l'assemblage minéralogique (b) et de la composition du fluide (c) au cours du trajet hydrothermal (a).

Si les données expérimentales indiquent effectivement que la vitesse de dissolution du clinopyroxène (diopside) est bien inférieure à celle de l'enstatite et de la forstérite, les spectres de diffractions acquis sur les produits les plus altérés de l'expérience n° 1 montrent malgré tout une franche dissolution de ce minéral après 70 jours d'altération. Considérant les conditions physico-chimiques de cette simulation, il est donc évident que ce minéral doit être, en partie au moins, dissout lors d'une altération calculée à l'équilibre thermodynamique. Il est donc envisageable que les données cinétiques de dissolution du diopside implémentées dans notre modèle (base cinétique *ARXIM* tirée de Palandri et Kharaka, 2004) soient partiellement erronées en ce qui concerne le diopside. En s'affranchissant de ce facteur là, l'apport réel de calcium dans la solution par la dissolution du diopside pourrait induire la cristallisation de talc et de trémolite, contribuant ainsi à augmenter la concentration en H_3O^+ en suivant la réaction définie par Allen et Seyfried (2003):



Dans ce cas précis, la chimie des solutions prélevées sur les systèmes naturels serait donc plutôt issu de l'altération d'une lherzolite.

3.4) Croûte altérée : serpentinite

A partir des mesures de $^{230}\text{Th}/\text{U}$ effectuées sur les dépôts de sulfures de Rainbow, l'âge du site hydrothermal est estimé à 10000 ans environ (Kuznetsov et al., 2006). Cette durée de vie est largement suffisante pour massivement altérer les roches ultrabasiques situées à proximité du site actif (voir Article 3 de ce manuscrit). On en déduit que les fluides émis sur les fumeurs traversent certainement une croûte en partie, ou entièrement serpentinisée. Dans le but de contraindre l'évolution de la composition d'un fluide en contact avec une serpentinite, nous avons défini une roche composée de 90 wt% de serpentine et 10 wt% de magnétite.

Comme on pouvait s'y attendre, la serpentinite n'est que très peu altérée au contact du fluide. Il en résulte que les principaux minéraux sont la serpentine et la magnétite. La brucite apparaît dès les premiers stades d'altération sur le trajet prograde, alors que l'hématite cristallise également, mais en très faible quantité, sur le trajet rétrograde. Si l'on compare les concentrations finales avec la chimie des solutions dans les systèmes naturels, on se rend compte que les concentrations de Si et Mg concordent plutôt bien. Néanmoins, les teneurs en Ca, et surtout Fe sont beaucoup trop faibles par rapports aux valeurs considérées sur Rainbow ou Logatchev.

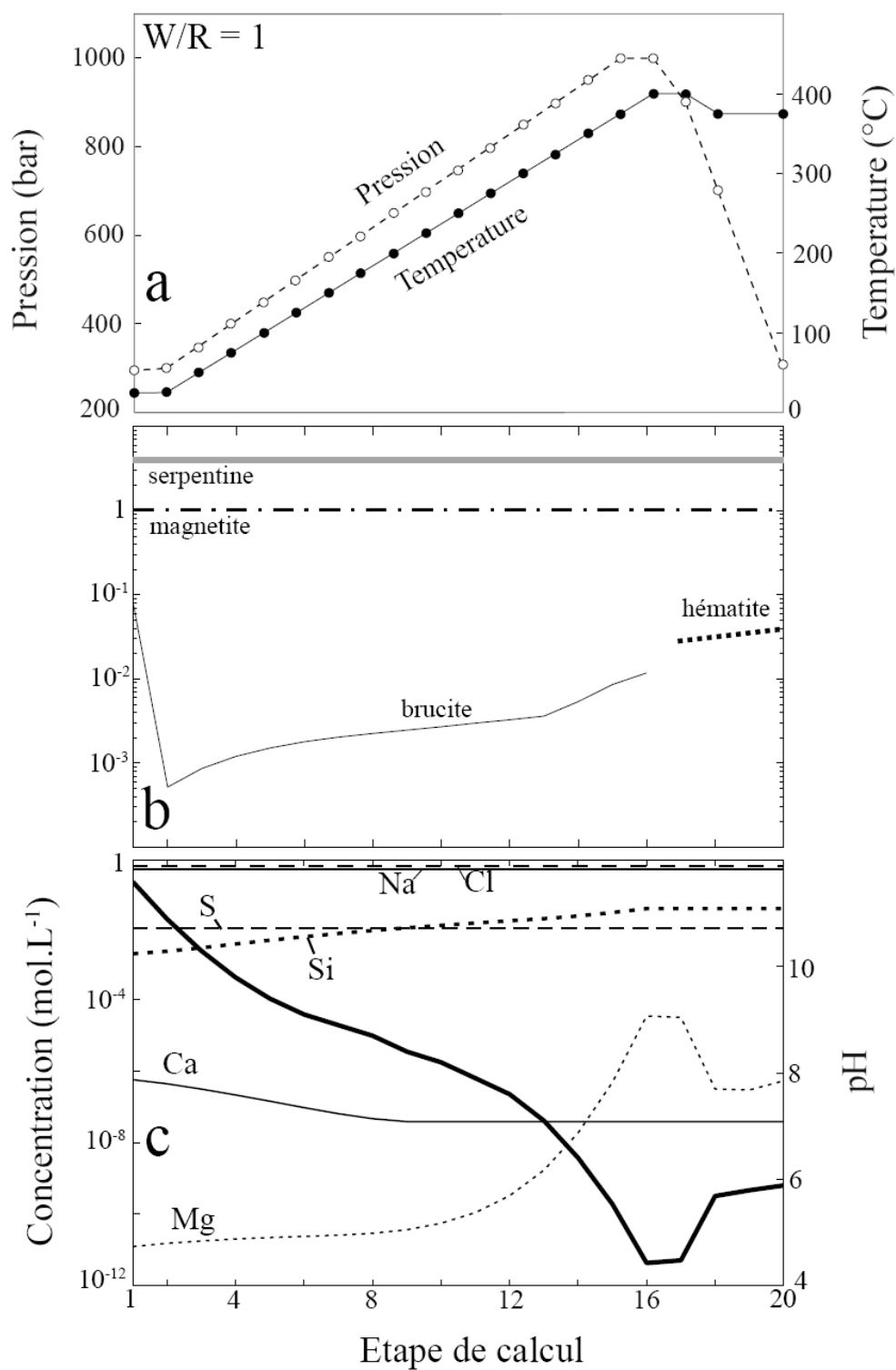


Figure 69 : Evolution de l'assemblage minéralogique (b) et de la composition du fluide (c) au cours du trajet hydrothermal (a).

	<i>Cl</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>pH</i>
Étape 20	0,54586	3,86e-08	5,35e-07	0,46906	0,01021	0,02824	3,59e-02	1,00e-12	5,88
<i>Rainbow</i>	0,75	0,066	0	0,553	0,0204	0	0,007	0,024	2,8
<i>Logatchev</i>	0,55	0,0028	0	0,45	0,02	0,005	0,007	0,02	3,3

Tableau 9 : Concentration des principaux éléments calculés après les 20 étapes de calcul (roche : serpentinite).

En conclusion, il apparaît qu'une serpentinite joue un rôle assez neutre vis-à-vis des processus hydrothermaux mis en jeu dans les systèmes naturels. Malgré tout, il reste envisageable que les fluides hydrothermaux situés dans les sites naturels ultrabasiques soient partiellement en contact avec des péridotites déjà serpentinisées, et notamment sur le trajet rétrograde.

3.4) Effet de la cinétique

Dans ces précédents modèles, nous avons considéré que le temps de résidence des fluides était suffisamment long à chaque étape du trajet hydrothermal pour réaliser des simulations à l'équilibre. En réalité, les vitesses de fluides mesurées sur les fumeurs atteignent de 1 à 2 m.s⁻¹ (Charlou, Pers. Com.). Si ces valeurs, mesurées sur un exutoire localisé, nous permettent d'estimer un débit global au sein du champ hydrothermal, elles ne donnent évidemment pas d'indication particulière sur les réelles vitesses des fluides en profondeur puisque la structure du réseau reste inconnue. En revanche, il est fort probable que la vitesse des fluides empêche les solutions d'atteindre l'équilibre thermodynamique avec l'encaissant pour chaque étape P-T définie dans le modèle.

Afin de tester l'effet de la cinétique de réaction sur la composition du fluide, nous avons réalisé une 5^{ème} simulation avec un temps de calcul imposé (et arbitraire) de 2 jours à chaque étape du trajet P-T. Cette simulation nous permettra donc de caractériser les zones où le processus de serpentinitisation est le plus rapide, et nous permettra ainsi de déterminer la partie de la boucle hydrothermale où l'extension du réseau est la plus importante. L'encaissant est, une nouvelle fois, composé de lherzolite puisque les compositions des solutions issues de son altération sont les plus proches du milieu naturel (voir Tableau 9 pour la lherzolite).

Les résultats sont présentés dans la Figure 70. Les concentrations des espèces aqueuses évoluent assez peu puisque la quantité de minéral qui cristallise à chaque pas de temps (simplement 2 jours) est faible (Fig. 70b). A basse température, la brucite est le premier minéral à apparaître (Fig. 70c). La serpentine et la magnétite cristallisent à plus haute température. Comme on pouvait s'y attendre, le processus de serpentinitisation est le plus rapide dans une gamme de

température allant de 175 à 300°C, avec un pic autour de 200-225°C. Sur le trajet rétrograde, la cinétique diminue et c'est plutôt la dissolution du pyroxène qui permet la cristallisation de serpentine. La vitesse d'altération est donc maximale sur le trajet prograde.

Parallèlement, la Figure 70d montre l'évolution du #Fe dans la serpentine au cours de la simulation. On voit que ce minéral incorpore largement le fer aux basses températures et que le #Fe chute brutalement à partir de 200°C, et de manière corrélée avec la cristallisation de magnétite. Il est donc envisageable qu'une première production d'hydrogène s'effectue à basse température grâce à l'incorporation de Fe³⁺ dans la serpentine, suivi d'une production, plus massive due à l'incorporation couplée de Fe³⁺ dans la magnétite et la serpentine.

En conclusion, si ce modèle ne permet pas d'estimer les temps de résidence du fluide dans la croûte, il permet de caractériser la gamme de température où l'équilibre thermodynamique est atteint le plus rapidement (entre 150 et 350°C). Ces résultats sont globalement en accord avec ceux de l'expérience 3. Il semblerait néanmoins que les cinétiques de serpentinitisation utilisées dans la base de données d'ARXIM soient légèrement plus rapides à basse température que celles que l'on observe dans nos expériences. Malgré tout, cette expérience définit une nouvelle fois la zone de la croûte océanique dans laquelle la cristallisation de serpentine est importante, et précise ainsi la région où l'extension du réseau hydrothermal est maximale : la partie médiane du trajet prograde.

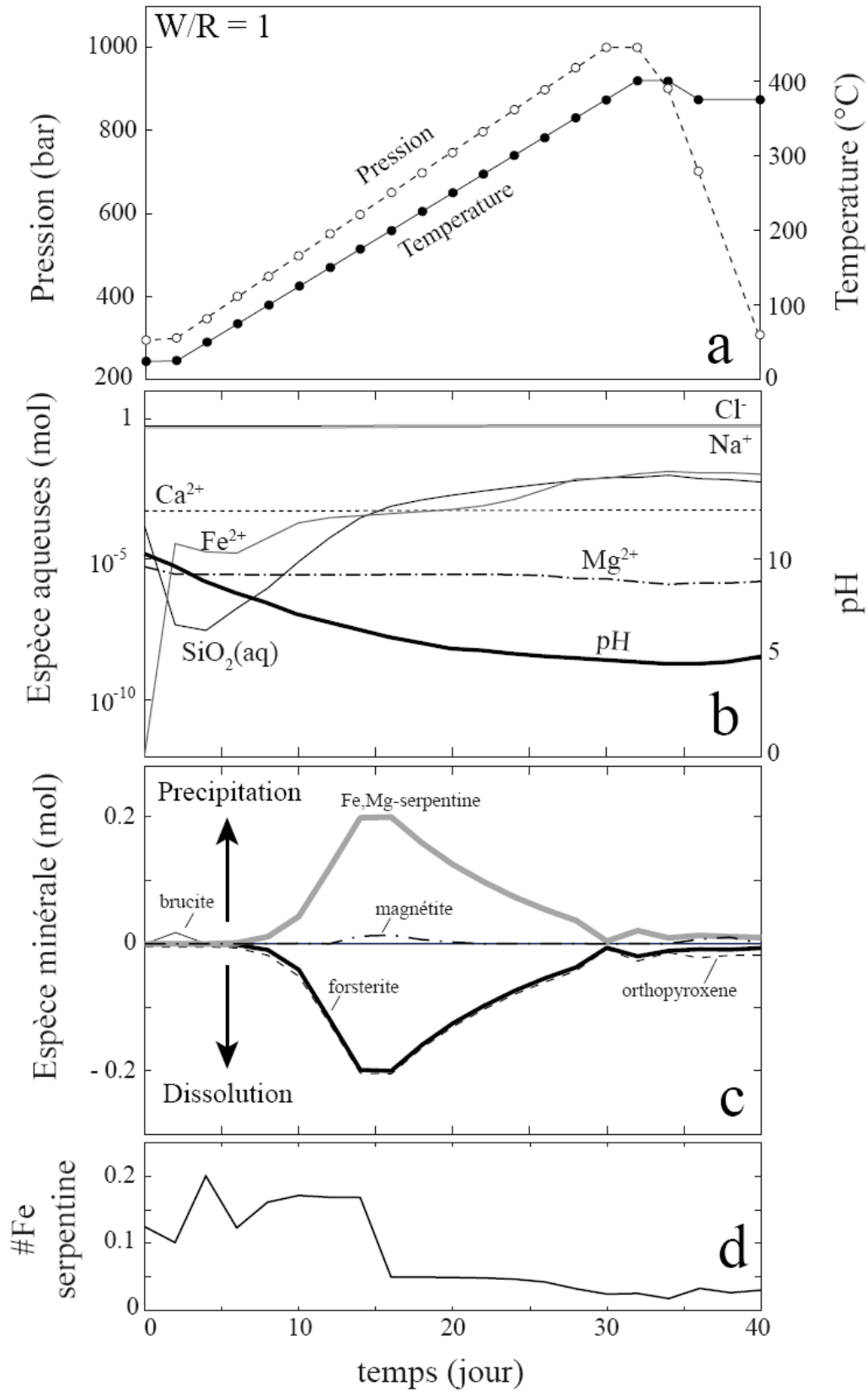


Figure 70 : Evolution de la composition du fluide (b), de l'assemblage minéralogique (c), et du #Fe dans la serpentine (d), le long d'un trajet P-T (roche : lherzélite).

Pour plus de lisibilité, les assemblages minéralogiques calculés à l'équilibre sont combinés aux données cinétiques représentées par une échelle de couleur sur la Figure 71b.

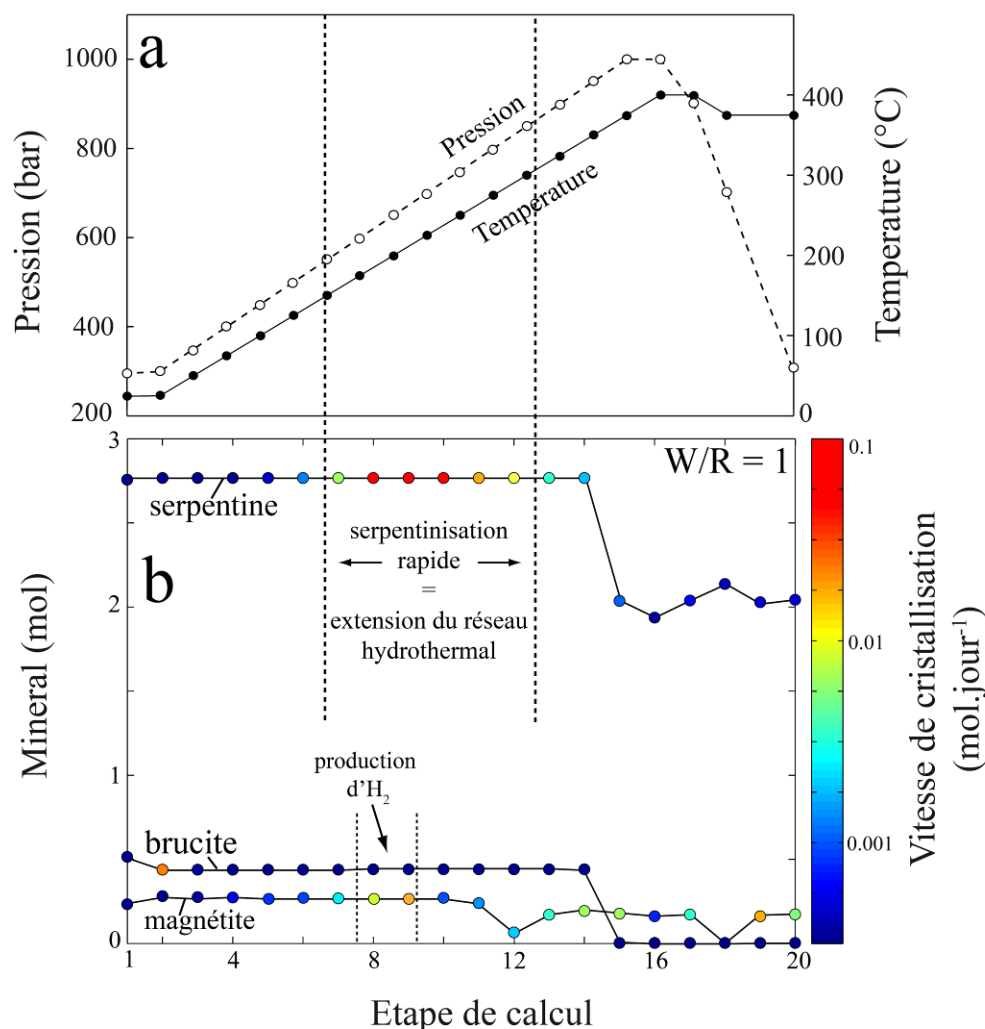


Figure 71 : (a) Trajet P-T simulé. (b) Evolution de l'assemblage minéralogique le long d'un trajet P-T initialement composé de lherzélite. La vitesse de cristallisation est représentée par une échelle colorée, calculée dans la simulation en déséquilibre.

En outre, les derniers modèles montrent que l'incorporation de fer dans la serpentine est importante à basse température. On en déduit là aussi que la production d'hydrogène effective à basse température est imputable à la cristallisation de Fe³⁺-serpentine. A partir de 200°C, la vitesse de serpentinisation accélère, mais l'incorporation de fer dans ce minéral diminue au profit de la cristallisation de magnétite. A ce moment là, c'est donc la formation de magnétite qui

contribue à produire de l'hydrogène. A partir de 350°C, la réaction de serpentinisation diminue fortement, et la production d'H₂ s'arrête.

En conclusion, les simulations effectuées le long d'un trajet P-T ont montré que les compositions des fluides mesurées sur les sites actifs comme Rainbow et Logatchev étaient possiblement issues d'une interaction à l'équilibre thermodynamique entre le fluide et l'encaissant. Par conséquent, le temps de résidence moyen des fluides dans la croûte doit être suffisamment long pour atteindre cet équilibre. En considérant la cinétique de réaction déterminée sur les fragments (expérience 8), on peut considérer que ce temps est de plusieurs mois, voire plusieurs années. Nous montrons également que l'encaissant permettant de simuler au mieux les compositions des fluides mesurées sur les fumeurs de Rainbow et Logatchev est la lherzolite. On note cependant que cette composition lherzolitique peut également résulter d'un mélange entre une dunite et un gabbro.