

Hydrogène : produit naturel de la Terre

Nouvelles découvertes en domaine océanique

Jean-Luc Charlou*, Jean-Pierre Donval
IFREMER C/Brest, Département Géosciences Marines, 29280 Plouzané

Fabrice Brunet, Manuel Munoz, Olivier Vidal
ISTerre-CNRS, Université Joseph Fournier, 38041 Grenoble

Florian Perez, Claude Mugler, Philippe Jean-Baptiste
Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/CEA)
Centre de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette

*Directeur de Recherches en Géochimie, Laboratoire Géochimie/métallogénie- Ifremer C/Brest
(charlou@ifremer.fr)

L'hydrogène est reconnu comme énergie du futur. Considéré jusqu'à présent comme inexistant à l'état naturel, cet article a pour objet de montrer les récentes découvertes de genèse d'hydrogène naturel océanique d'origine magmatique et/ou produit par interaction de l'eau de mer avec les roches du manteau (serpentinisation). Les données de terrain, apportées par les campagnes océanographiques d'exploration, associées aux travaux expérimentaux menés en laboratoire et à la modélisation numérique des systèmes hydrothermaux découverts contribuent à mieux comprendre les mécanismes de production de H₂ et à quantifier le flux d'hydrogène naturel à l'échelle locale des sites actifs découverts et à l'échelle globale des dorsales médio-océaniques.

I- Introduction - Hydrogène énergie du futur ?

L'hydrogène est doté d'excellentes propriétés physico-chimiques, comme son pouvoir calorifique très élevé, 3 fois supérieur à celui de l'essence. Le prix du pétrole et du gaz augmentant, les réserves d'énergie fossiles diminuant, l'hydrogène représente une alternative énergétique propre et renouvelable que le monde politique et industriel envisage comme un des combustibles de l'avenir. Plusieurs solutions de production d'hydrogène existent, toutes basées sur des procédés artificiels eux-mêmes consommateurs d'énergie. Actuellement, 96% de l'hydrogène est produit par des procédés thermo-chimiques (48% par reformage du gaz naturel, 30% par reformage des hydrocarbures et 18% par gazéification du charbon) et les 4 % restants par électrolyse de l'eau. Ces procédés nécessitent le recours aux combustibles fossiles (avec une production associée de CO₂), leur coût dépend donc directement de celui des produits pétroliers. L'hydrogène est également produit naturellement par certaines bactéries et de manière abiotique au cours des interactions entre fluides aqueux et roches. En effet, des campagnes en mer menées ces vingt dernières années par l'Ifremer ont montré que des quantités importantes d'hydrogène et d'hydrocarbures étaient exhalées au niveau des fumeurs à proximité de la ride médio-Atlantique. Une bonne connaissance des processus responsables de cette production naturelle d'hydrogène et des quantités produites est un premier pas nécessaire pour évaluer son potentiel économique. Cela passe par une caractérisation précise de l'environnement géologique, l'apport de données de terrain couplées à des expériences de laboratoire reproduisant les conditions naturelles et à l'utilisation de la modélisation numérique qui permet de mieux comprendre les processus physiques et chimiques impliqués

dans la production d'hydrogène lors de la circulation hydrothermale dans différents contextes géodynamiques océaniques.

II- La circulation hydrothermale océanique, moteur de production d'hydrogène

La circulation hydrothermale se produit le long des dorsales médio-océaniques, chaînes volcaniques continues qui s'étendent sur environ 60 000 kilomètres, lorsque l'eau de mer s'infiltré au travers de la croûte océanique fracturée par les mouvements tectoniques. Cette structure perméable de la croûte océanique associée à la présence d'une source de chaleur profonde permet la circulation hydrothermale de l'eau de mer au travers du substratum. Le processus de circulation hydrothermale se fait alors en trois étapes. L'eau froide qui pénètre dans la croûte (phase de recharge) est progressivement réchauffée. Les échanges avec la roche commencent entraînant une modification de la composition chimique du fluide. Ce dernier s'appauvrit en magnésium et sulfate et s'enrichit en hydrogène sulfuré. Le fluide atteint ensuite sa température maximale au niveau de la zone de réaction de haute température, proche de la chambre magmatique. Dans ces conditions, la composition du fluide est fortement influencée par la température, la pression, le rapport volumique eau/roche, la nature de la roche encaissante et le temps de réaction.

Au contact du magma (1100°C), le fluide hydrothermal peut atteindre rapidement un état supercritique du fait des hautes T et P, supérieures à celles du point critique de l'eau ($T_c=376^\circ\text{C}$; $P_c=221$ bars). Dans son domaine supercritique, l'eau présente des caractéristiques étonnantes-grande compressibilité et densité de type liquide-avec des changements spectaculaires de ses propriétés physiques (Wernet et al., 2005). Le milieu aqueux supercritique devient très réactif et est donc un acteur majeur dans les processus géochimiques mis en jeu dans la circulation hydrothermale (séparation de phases, cristallisation dans les magmas, transport et dépôt des métaux par les fluides hydrothermaux à l'origine des minéralisations métallifères sulfurées hydrothermales). Le fluide de haute température remonte ensuite très rapidement de manière adiabatique (phase de décharge) en continuant à interagir avec la roche (basaltes, péridotites ou autres). Progressivement, le fluide se refroidit par conduction et par mélange avec de l'eau de mer plus froide à proximité de la surface influençant sa composition finale. En dépit de leur apparence similaire, les fluides hydrothermaux couvrent une large gamme de températures et se caractérisent par des compositions chimiques très variées, fonction de l'environnement géologique, de la nature du substratum, des conditions de réaction. En fin de parcours, le fluide est appauvri ou enrichi en certains éléments comparativement à l'eau de mer. Mais dans tous les cas de figures, il est enrichi à des degrés divers en gaz H_2S , CO_2 , CH_4 et H_2 . L'hydrogène est très réactif, a un très fort pouvoir réducteur et a la capacité, par association avec le soufre, à former des sulfures métalliques, à transporter des métaux sous forme d'hydrures métalliques (As, Se, Ge, Bi,...) volatils, à interagir avec les bactéries qui l'utilisent comme source d'énergie pour produire de la matière organique (Petersen et al., 2011).

III- Sources de H_2 dans le domaine océanique : magmatisme et serpentinisation

Au cours de ces dernières années, de nombreuses campagnes océanographiques ont progressivement démontré l'existence d'un flux d'hydrogène important en de nombreux sites hydrothermaux actifs découverts dans les zones de volcanisme sous marin ou issus des zones de serpentinisation (Figure 1). Il est reconnu que l'hydrogène existe surtout sous forme oxhydryle ; il est présent dans tous les magmas et s'en échappe, au moment de la

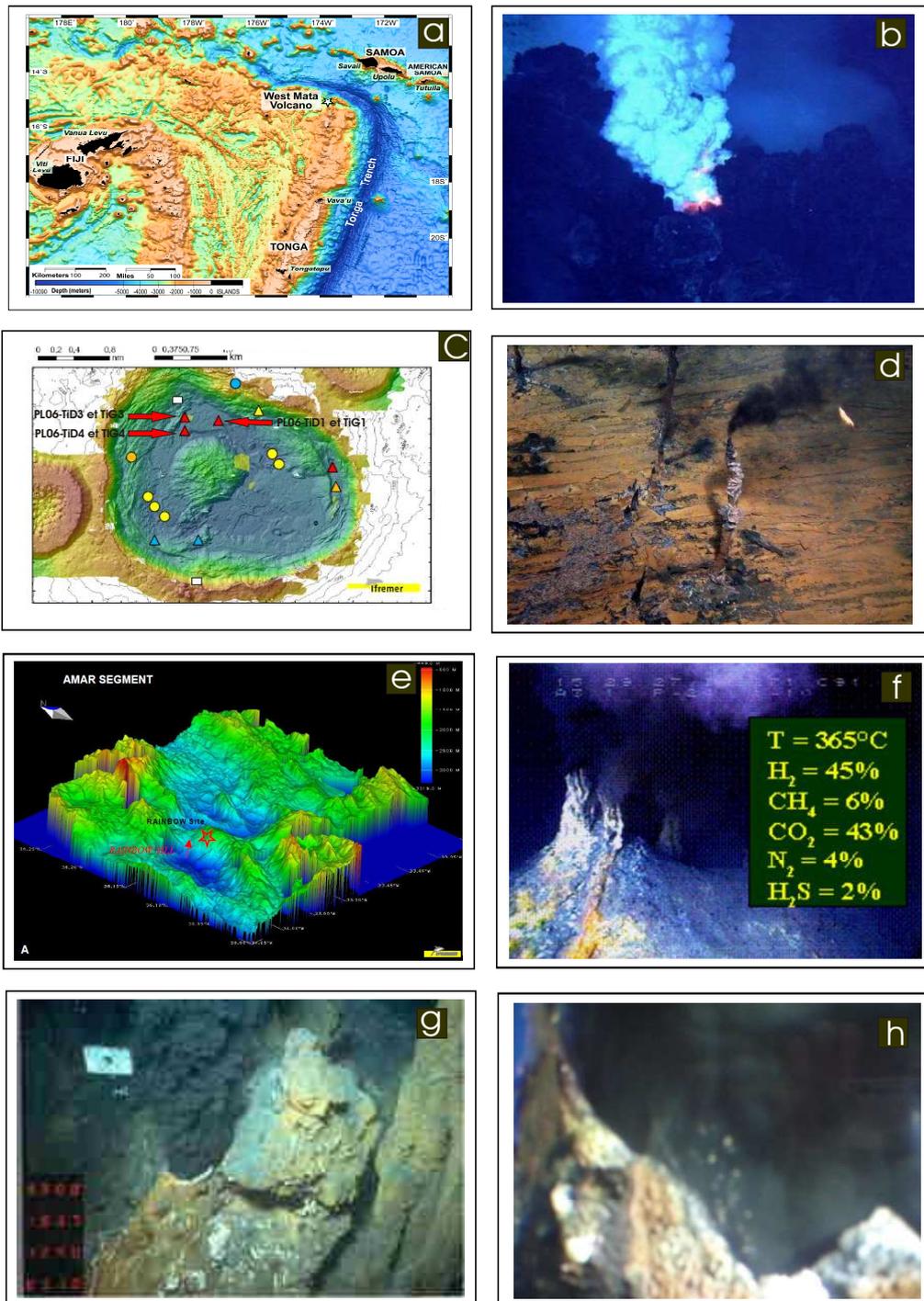


Figure 1: (a) Carte du sud-ouest Pacifique et (b) Eruption magmatique et émission d'hydrogène intense au site West Mata (Resing et al., 2011) ; (c) Volcan du sud-ouest Pacifique avec (d) événements émettant de grandes concentrations de H_2 (20 mmol.kg) (Campagne Ifremer Futuna, 2010 ; Charlou et al., 2011) ; (e) carte 3D de situation du site Rainbow à $36^{\circ}14'N$ (MAR) avec (f) fluide riche en H_2 (Charlou et al., 2002, 2010) (campagne Ifremer IRIS 2001); (g) Autre événement actif de haute température ($362^{\circ}C$) riche en H_2 sur Rainbow (campagne Ifremer Flores 1997); (h) Fluide hydrothermal avec bulles d'hydrogène visibles émis au site Ashadze ($12^{\circ}58'N$, MAR) (campagne Ifremer Serpentine, 2007).

cristallisation, sous forme H₂O. Mais il est maintenant aussi prouvé que de l'hydrogène (gaz) est produit par serpentinisation des roches du manteau le long des dorsales lentes et ultra-lentes océaniques. Sur les 400 premiers km de profondeur, le manteau est constitué de roches (péridotites) assemblant des minéraux d'olivines et de pyroxènes (silicates de magnésium et de fer). Dans les océans à faible taux d'expansion, l'écartement des plaques s'accompagne de la formation de grandes failles d'extension qui découpent et fracturent la croûte et font remonter vers la surface les niveaux supérieurs du manteau. L'eau de mer réagit avec les olivines et les pyroxènes pour former, entre autres, des minéraux de serpentine, silicate ferromagnésien hydraté de formule (Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄. La péridotite complètement serpentinisée est appelée serpentinite (assemblage de serpentine et de magnétite). La serpentinisation s'accompagne d'un dégagement de chaleur (qui peut induire localement des anomalies thermiques (d'une centaine de degrés), d'un changement des propriétés physiques de la roche: augmentation de volume (jusqu'à 30 %) avec diminution de la densité, d'une diminution de la vitesse de propagation des ondes sismiques, d'une moindre résistance à la déformation, d'une oxydation globale du fer (de Fe(II) en Fe(III)) et d'une forte augmentation de la capacité à s'aimanter du fait de la formation de magnétite.

Dans le processus de serpentinisation, l'olivine et/ou pyroxène sont oxydés et l'eau est réduite à l'état d'hydrogène moléculaire. Au site Rainbow à 36°14N N sur la dorsale lente Atlantique, l'hydrogène représente 40 % des gaz contenus dans les fluides hydrothermaux. Il réagit avec le CO₂ (libéré des minéraux et présent dans l'eau de mer) pour générer d'abord du méthane, puis des hydrocarbures plus lourds. Il est maintenant prouvé que les nombreuses anomalies de méthane détectées dans la colonne d'eau le long de la dorsale médio-Atlantique (Charlou et al., 1993, 1996, 1998) sont étroitement liées à la présence d'affleurements de roches du manteau. D'autre part, l'hydrogène et le carbone libérés du manteau sont les maillons initiaux de production de composés organiques. Ainsi, l'H₂ est émis en grande quantité par les massifs d'ophiolites (Neal et Tanger, 1983 ; Abrajano et al., 1988, 1990), par les systèmes hydrothermaux actifs associés aux roches du manteau présents sur les dorsales lentes et ultra-lentes (Kelley et al., 2001, 2005 ; Charlou et al., 2002, 2010), et par les fluides hydrothermaux continentaux (Stevens et McKinley, 1995 ; Spear et al., 2005). Dans ces environnements, l'H₂ se forme lors des réactions d'altération des roches mafiques et ultramafiques par dissolution des minéraux olivines et pyroxènes entraînant la formation de serpentinites (Moody, 1976 ; Kelley et al., 2002, 2004 ; Fruh-Green et al., 2004 ; Bach et al., 2006 ; Schulte et al., 2006 ; Oze et Sharma, 2007 ; Bach et Fruh-Green, 2010).

IV- Les recherches sur les dorsales médio-océaniques et les découvertes récentes

Le premier objectif des recherches est avant tout exploratoire le long de segments de dorsales, exploration qui peut mener à la découverte de sites actifs. Ces sites actifs sont alors étudiés en détail afin de connaître le contexte géologique et la géochimie des fluides émis. Une fois les sites actifs découverts, le deuxième objectif est de comprendre les processus géochimiques et thermodynamiques conduisant à la production d'hydrogène. Un troisième objectif est d'évaluer le flux d'hydrogène à l'échelle du site actif, d'évaluer la rentabilité de la ressource et enfin d'étudier les concepts et modes de récupération industrielle possibles en vue d'une future exploitation.

Dans le cadre des Programmes d'études des Dorsales médio-océaniques menées par Ifremer depuis une quinzaine d'années, les interactions de l'eau de mer avec la croûte océanique et plus particulièrement avec les roches d'origine mantellique (péridotites) ont permis de mettre en évidence l'existence d'un flux important d'hydrogène naturel, issu des événements hydrothermaux, toujours associé à d'autres gaz hydrocarbonés. Cette production

naturelle d'hydrogène représente une source énergétique potentielle inépuisable et durable. Ces travaux de longue haleine menés essentiellement le long de la Dorsale lente médio-Atlantique dans le cadre des programmes d'exploration des grands Fonds Océaniques ont permis la découverte à ce jour de 7 sites hydrothermaux « mantelliques » actifs, gros producteurs d'hydrogène (Charlou et al., 2010) (Figure 2).

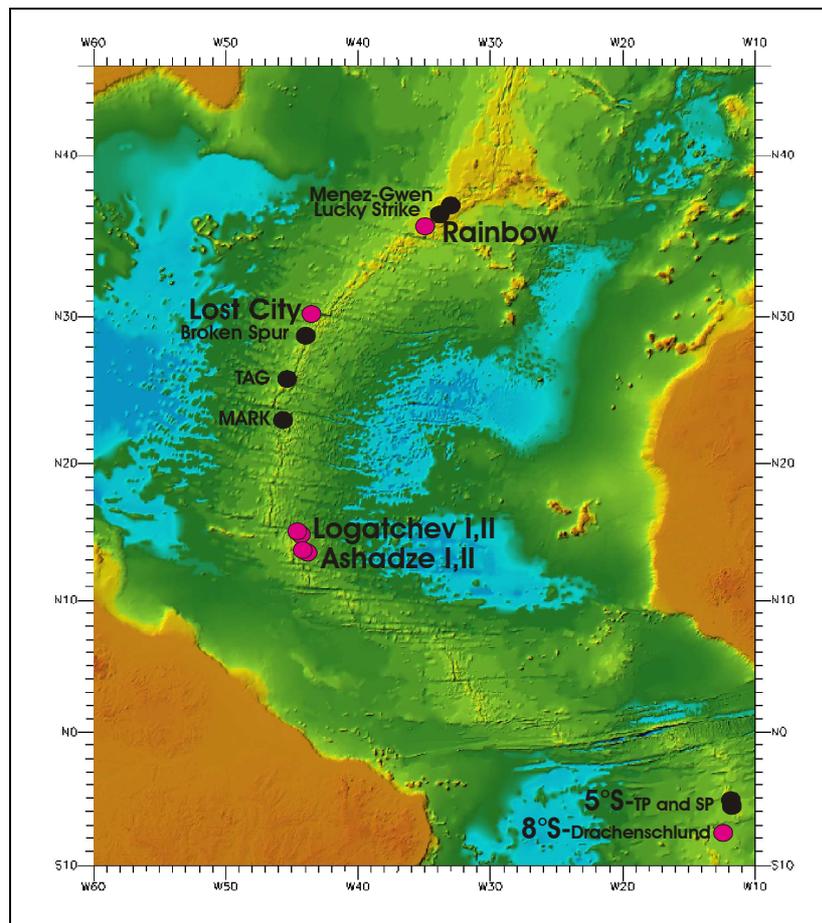


Figure 2: Carte représentant la dorsale médio-Atlantique avec les sites hydrothermaux actifs de haute température découverts et explorés à ce jour (en noir les sites en domaine basaltique ; en rouge les sites en domaine de péridotite) (Charlou et al., 2010).

Ces résultats sont le fruit d'un ensemble de travaux progressivement réalisés dans le cadre tout d'abord du programme de coopération franco-américain FARA (French-American-Ridge-Atlantic) (1989-1996), puis des Programmes Européens MAST-II MARFLUX ATJ (1994-1997), MAST-III AMORES (1997-2000), sans oublier les coopérations bilatérales France-USA et France-Russie. Les nombreuses campagnes d'exploration de surface et/ou plongées réalisées sur cette période et jusqu'en 2007 (Ridelente, Microsmoke, Faranaut, Diva, Flores, Iris, Serpentine, Momardream), ont permis de mettre en évidence le processus de serpentinitisation connu le long des dorsales lentes (Mével, 2003) et de confirmer le lien étroit existant entre présence de roches mantelliques et production d'hydrogène et de méthane (Charlou et al., 1991 ; Charlou et Donval, 1993 ; Charlou et al., 1998). D'une manière générale, l'interaction eau de mer-basalte produit des fluides qui peuvent avoir des signatures

géochimiques différentes et en généralement pauvres en hydrogène (Charlou et al., 2000). De fortes concentrations de H_2 peuvent cependant être observées lors d'événements éruptifs ponctuels (Holloway et O'Day, 2000). Nos travaux au site Rainbow ($36^{\circ}14'N$ -MAR) et Logatchev ($13^{\circ}45'N$ -MAR) situés le long de la dorsale médio-Atlantique montrent un dégazage d'hydrogène important et constant de 1997 à 2007 (Charlou et al., 2010). Les travaux récents réalisés sur la dorsale ultra-lente Arctique confirment la présence d'affleurements de roches mantelliques également associés à des émissions d'hydrogène et de méthane. L'interaction de l'eau de mer avec les roches du manteau, au niveau de zones fracturées est donc un phénomène commun aux dorsales lentes et ultra-lentes. Ce processus chimique naturel produit de l'hydrogène (gaz primaire) en grande quantité et des hydrocarbures d'origine inorganique synthétisés par catalyse (réactions de type Fischer-Tropsch) à haute pression et haute température en domaine subcritique ou supercritique (Horita et Berndt, 1999 ; McCollom et Seewald, 2001, 2007). Ce type de réactions catalytiques est d'ailleurs bien connu et appliqué depuis longtemps dans l'industrie du pétrole. Parmi les composés hydrocarbonés identifiés, outre les gaz carbonés volatils, on note aussi la présence d'hydrocarbures plus lourds et de composés organiques oxydés (acides carboxyliques) (Holm et Charlou, 2001 ; Konn et al., 2009). Une autre conséquence dérivant des fortes concentrations d'hydrogène trouvées dans les fluides est son impact sur la flore bactérienne profonde, expliquant le mélange de molécules abiogéniques et biogéniques synthétisées lors de la convection hydrothermale et mis en évidence dans les fluides (Konn et al., 2009, 2011).

Depuis 1995, 7 sites actifs de haute température ($>350^{\circ}C$) ou moyenne température ($\sim 95^{\circ}C$) ont donc été découverts en domaine mantellique, tous producteurs de quantités importantes d'hydrogène (Figure 2, Tableau 1) et dont les calculs précis de flux restent à faire. Des fluides diffus de basse température mais aussi enrichis en H_2 et CH_4 sont émis de nombreux monts diapiriques serpentinisés. Ces dégazages sont présents à différentes profondeurs (allant jusqu'à 4100m au site Ashadze à $13^{\circ}N$). Dans tous les cas, les fluides prélevés et analysés à bord (Figure 3) ont une composition relativement uniforme, contrôlés par le processus de séparation de phases. Ils dérivent d'une interaction de l'eau de mer avec les péridotites du manteau, de nombreuses roches serpentinisées affleurantes étant collectées par dragage sur le fond.



Photos Ifremer / Serpentine 2007 / Jean-Luc Charlou

Figure 3 : (a) Prélèvement des fluides en domaine ultrabasique au site Ashadze ($12^{\circ}58' N$, MAR) (b) Extraction des gaz et analyse de l'hydrogène à bord (Laboratoire embarqué Ifremer)

Site hydrothermal	CO ₂	CH ₄	H ₂	N ₂
Lost City (30°N)	-	9.8	82.5	-
Rainbow (36°14'N)	42.7	6.6	42.7	4.8
Logatchev I (14°45'N)	18.8	11.1	53.5	-
Logatchev II (14°45'N)	26.3	5.1	47.0	-
Ashadze I (12°58'N)	12.9	3.9	62.4	-
Ashadze II (12°58'N)	n.d.	2.3	76.5	-

Tableau 1: Enrichissement en H₂ observé sur les sites hydrothermaux découverts en domaine mantellique dans l'Atlantique Nord. Le tableau indique les % molaires des gaz (Charlou et al., 2010).

V- L'apport des expériences en laboratoire dans l'étude des processus

La Figure 4 représente le schéma de circulation hydrothermale et les transformations minéralogiques associées avec production d'hydrogène dans la croûte et le manteau supérieur.

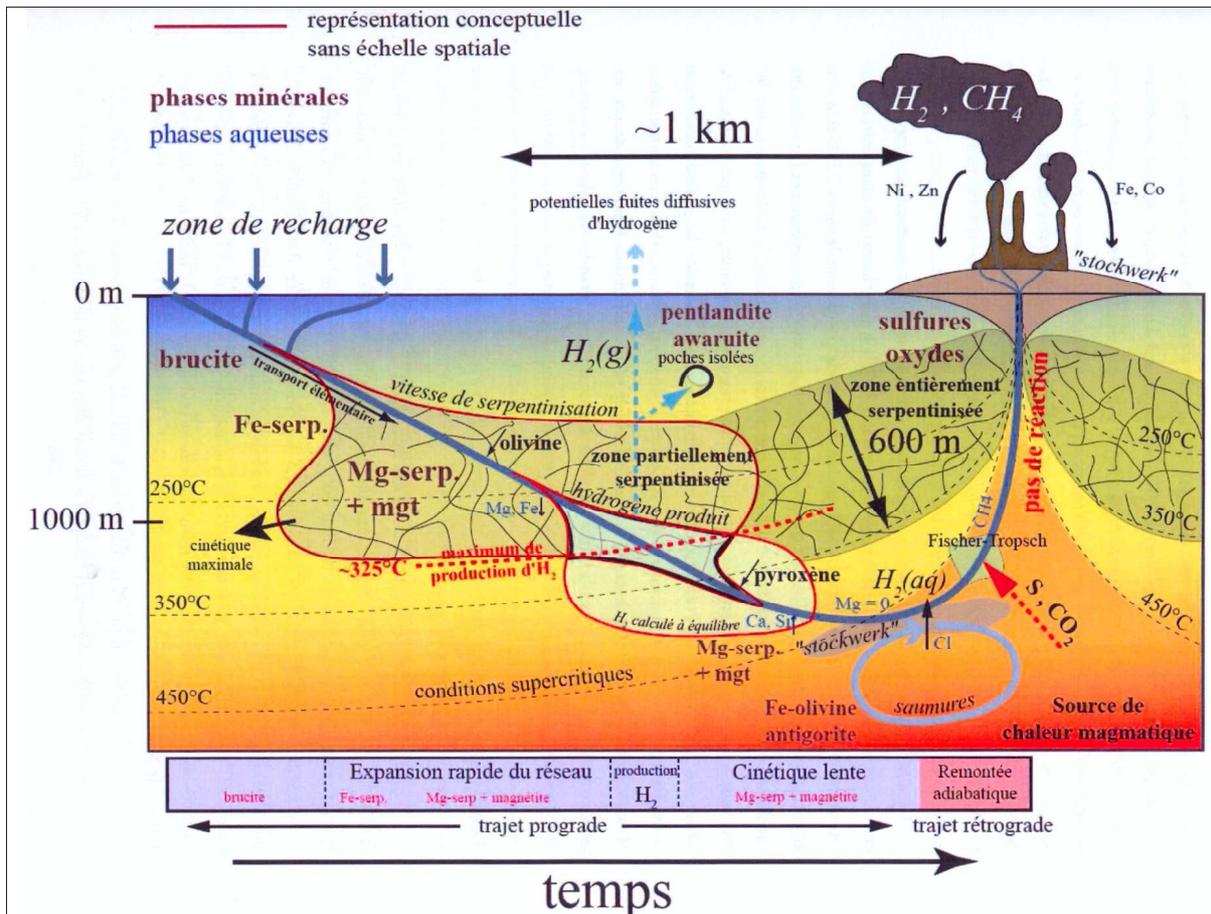


Figure 4: Schéma général représentant les différents processus rencontrés dans le circuit hydrothermal en domaine de serpentinisation pointant les zones de production d'hydrogène (Marcaillou, 2011).

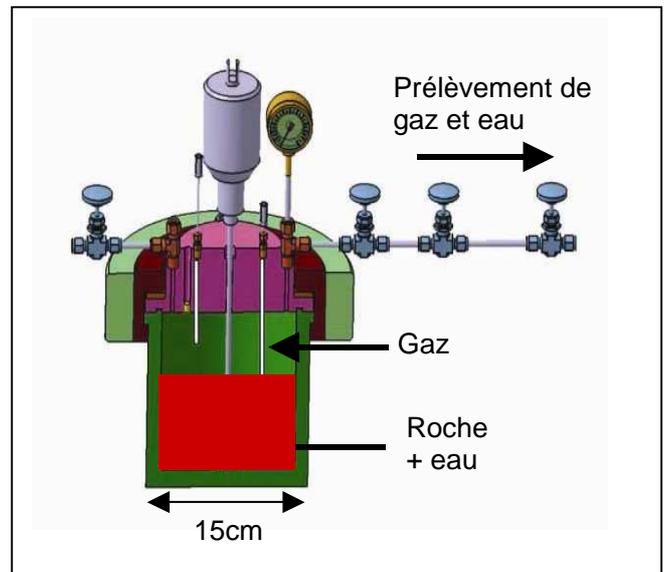


Figure 5: Autoclave à prélèvement utilisé pour les expériences d'altération hydrothermales. Le fluide et le gaz peuvent être prélevés et analysés pendant l'expérience, les produits solides sont caractérisés après expérience (ISTerre, Université de Grenoble).

Les conditions physico-chimiques qui conduisent à la formation d'hydrogène naturel peuvent être reproduites au laboratoire (Figure 5). L'approche expérimentale permet de sonder et quantifier indépendamment l'effet de chacun des paramètres importants (température, pression, durée, chimie de l'eau de mer, chimie et minéralogie des réactifs solides, taille de grain des minéraux, rapport eau-roche, etc.) qui interviennent dans le processus naturel. En contrepartie, les travaux de laboratoire ont une échelle de temps qui leur est propre, environ 10000 fois plus courte que celle du processus équivalent se produisant dans la nature. Pour cette raison, les expériences sont généralement menées dans des conditions optimales de réaction, pour des systèmes de taille réduite (produits solides finement broyés, échantillons de roche centimétriques) et des quantités d'eau souvent plus importantes que celles disponibles dans le milieu naturel. Grâce aux travaux expérimentaux réalisés sur les interactions entre péridotites et eau de mer entre 200 et 450°C et de 0.5 à 3 kbar (1 kilobar = environ 1 millier de fois la pression atmosphérique), la complexité des réactions chimiques naturelles qui conduisent à la production d'hydrogène a été largement élucidée (Seyfried et Dibble, 1980 ; Berndt et al., 1996 ; Wetzell et Shock, 2000 ; Allen et Seyfried, 2003 ; Seyfried et al., 2007, Marcaillou et al., 2011). La vitesse de ces réactions (cinétique chimique) est bien contrainte pour ce qui est de la formation d'hydrogène [c1] mais encore relativement mal connue pour ce qui concerne la production des gaz hydrocarbonés. On sait aujourd'hui que les minéraux ferromagnésiens primaires qui constituent les péridotites sont déstabilisés en présence d'eau de mer à des températures inférieures à 400°C pour former d'une part des minéraux hydratés magnésiens comme la serpentine (Figure 6A), de formule simplifiée, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ et, éventuellement, le talc, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ou de la brucite, $Mg(OH)_2$ et d'autre part de la magnétite (Fe_3O_4) (Figure 6B). Alors que le fer est présent dans les minéraux primaires (avant hydratation) sous forme ferreuse (Fe^{2+}), il est pour 1/3 ferreux et 2/3 ferrique (Fe^{3+}) dans la magnétite qui est produite au cours de l'hydratation.

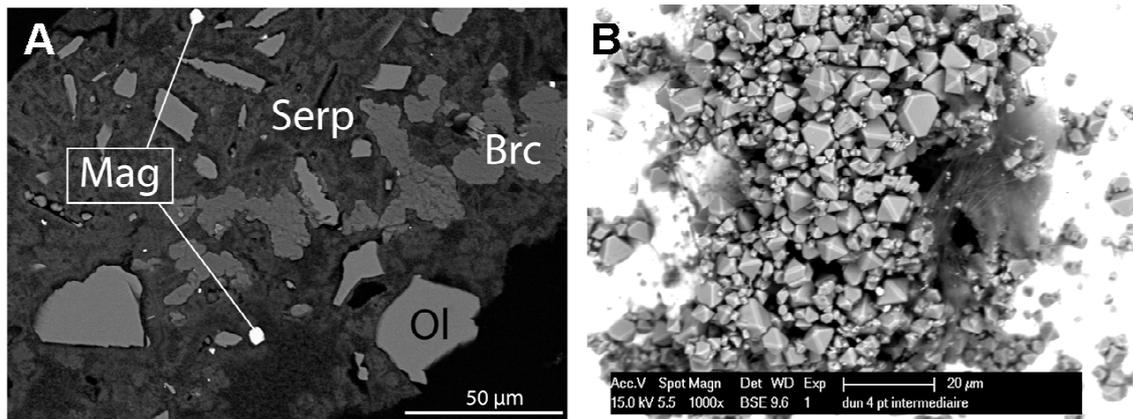
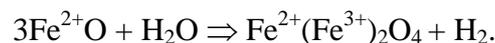


Figure 6 : Image en microscopie électronique à balayage montrant les produits expérimentaux d'altération d'une péridotite. (A) Illustration de la réaction: olivine + eau = serpentine + brucite + magnétite + H₂. (B) Cristaux de magnétite en amas; la production de H₂ est intimement liée à la formation de magnétite et de serpentine. Serp : serpentine, Brc : brucite, Mag : magnétite (Marcaillou, 2011).

L'hydratation des péridotites océaniques s'accompagne donc d'une oxydation progressive de la roche, oxydation qui est rendue possible par la réduction simultanée de l'eau de mer. On peut ainsi montrer qu'une mole de dihydrogène est formée par mole de magnétite produite selon la réaction d'oxydo-réduction suivante:



Les données expérimentales et spectroscopiques récentes obtenues à l'Institut des Sciences de la Terre (ISTerre) et au Swiss Light Source (SLS) ont permis d'affiner ce bilan en montrant que la formation des serpentines pouvait elle-même produire de l'hydrogène. Grâce à des mesures fines de l'avancée des réactions par spectroscopie d'absorption X, ainsi que des méthodes magnétiques en collaboration entre l'ISTerre et le Laboratoire de Géologie de l'École normale supérieure (Paris), on sait aujourd'hui que c'est principalement la vitesse de dissolution de l'olivine, (Mg,Fe)₂SiO₄ qui contrôle la vitesse de production d'hydrogène à partir de l'hydratation d'une péridotite (Figures 7 et 8). En couplant données de laboratoire et modèles thermodynamiques (Frost, 1985; Alt et Shanks, 1998; Sleep et al., 2004; McCollom et Bach, 2009; Klein et al., 2009; Marcaillou et al., 2011a & b), il est maintenant possible d'extrapoler les résultats expérimentaux aux conditions naturelles et de simuler la composition en espèces dissoutes (cationique et H₂ gaz) d'un volume d'eau de mer donné qui s'équilibre, sous pression et température, avec une péridotite océanique.

Les mécanismes réactionnels qui engendrent la formation de gaz hydrocarbonés ont également fait l'objet de quelques études expérimentales (Berndt et al., 1996 ; Horita et Berndt, 1999 ; McCollom et Seewald, 2001; 2006) mais dont les résultats sont très contrastés tant du point de vue des rendements que des cinétiques. Les travaux expérimentaux convergent vers une réduction possible du CO₂ dissous dans l'eau de mer à la faveur du méthane ou d'autres gaz hydrocarbonés selon des procédés de type Fisher-Tropsch. Ces réactions et la polymérisation des hydrocarbures pourraient être catalysées par la surface de métaux (alliage Fe-Ni) ou d'oxydes (magnétite) présents dans les péridotites océaniques hydratées (Horita et Berndt, 1999). Cependant, les très faibles rendements (moins de 0,04 % de CO₂ dissous transformé en méthane (McCollom et Seewald, 2001), la dépendance avec la

concentration du catalyseur, les contaminations possibles et la catalyse par le métal du réacteur expérimental sont autant de paramètres difficiles à contrôler qui limitent l'application des données expérimentales au milieu naturel. Il se dessine ici un vaste champ d'investigation pour la recherche expérimentale et analytique.

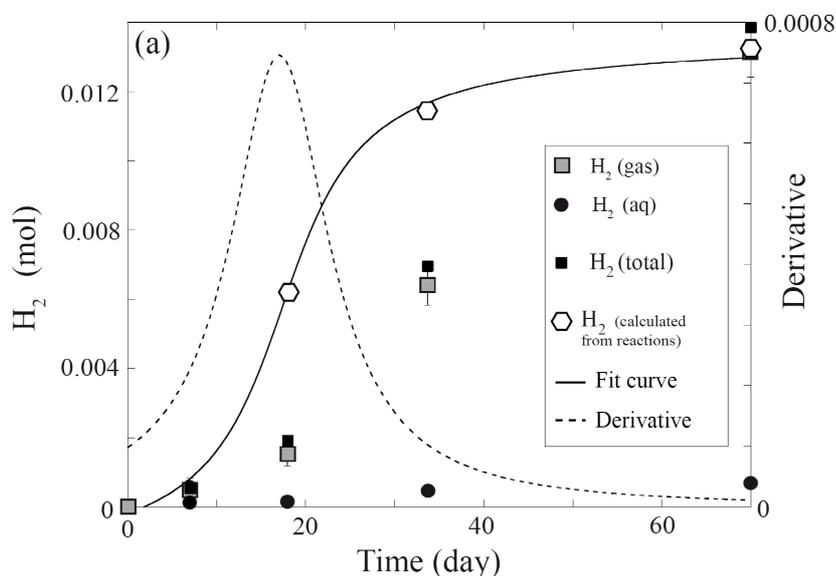


Figure 7: Evolution sur une durée de 70 jours des proportions relatives des minéraux primaires d'une péridotite (olivine, pyroxènes) et des produits de son altération en présence d'eau (serpentine, magnétite) à 300°C et 300 bars (Marcaillou et al., 2011).

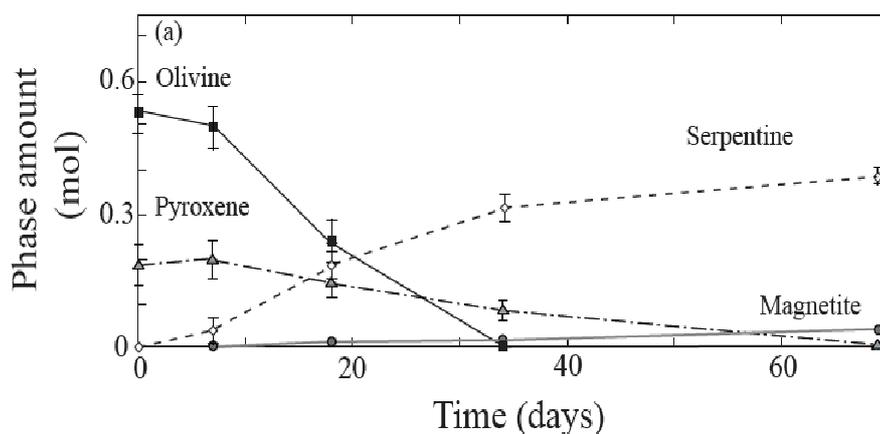


Figure 8: Mesure de l'hydrogène produit au cours de la transformation d'une péridotite en présence d'eau à 300°C, 300 bars, sur une période de 70 jours (Marcaillou et al., 2011).

VI- L'apport de la modélisation numérique dans les calculs de flux d'hydrogène

Les sites hydrothermaux océaniques sont complexes et toujours contrôlés par l'activité tectonique et magmatique le long des dorsales. Sur les dorsales rapides où la chambre magmatique est peu profonde et les intrusions magmatiques nombreuses, les forts rejets d'hydrogène sont plutôt épisodiques et régulés par les cycles tectono-magmatiques. Sur les dorsales lentes, la poussée du manteau terrestre est à l'origine d'une activité géologique intense. Les roches du manteau (péridotites), formées à hautes températures et pressions, peuvent alors entrer en fusion partielle. Les magmas qui en sont issus s'infiltrent dans les roches plus froides ou se concentrent en une chambre magmatique (Singh et al., 2006). Souvent, des inclusions de roches différenciées telles que des gabbros, ou moins différenciées telles que des péridotites altérées, s'insèrent au sein de la croûte plus âgée. Parfois même, l'ampleur des mouvements lithosphériques et l'intensité de l'activité sismique sont telles que les roches mères du manteau atteignent des zones à plus faibles pressions, se retrouvent extrudées, jusqu'à venir à l'affleurement, comme en de nombreux endroits de la dorsale médio-Atlantique (Blackman et al., 2002 ; Marques et al., 2006) entraînant une émission importante et pérenne d'hydrogène et de méthane (Charlou et al. 1998, 2002, 2010). Sur les dorsales lentes, il est démontré que l'activité persiste sur plusieurs dizaines de milliers d'années (Früh-Green et al., 2003).

Les sites hydrothermaux océaniques sont aussi complexes, dans leurs fonctionnements hydraulique et géochimique. Autour d'un site hydrothermal, la zone de pénétration de l'eau de mer dans la croûte, appelée zone de recharge, s'étend souvent sur plusieurs dizaines voire centaines de kilomètres carrés : ses frontières sont difficiles à déterminer. L'eau qui y pénètre circule ensuite parmi les massifs et blocs rocheux aux agencements chaotiques, entrecoupés de failles, compressés, plissés, fissurés sous l'action de forts contrastes thermiques. Durant ce trajet de plusieurs kilomètres, l'eau se réchauffe. Puis, à proximité de la source de chaleur – une chambre ou simple intrusion magmatique –, elle change partiellement ou complètement d'état. Lorsque cette source de chaleur est peu profonde, liquide et gaz se séparent, le premier concentrant les sels, l'autre s'en déchargeant. Ce phénomène de séparation de phase peut aussi avoir lieu à plus haute pression, lorsque l'eau atteint l'état supercritique. Au fur et à mesure de son trajet, rencontrant diverses conditions thermodynamiques et différentes natures de roches, le fluide qui circule va intervenir dans de très nombreuses réactions géochimiques. Il peut échanger des éléments dissous (appauvrissement et/ou enrichissement), ou intervenir directement dans l'hydratation de certains minéraux constitutifs des roches. C'est le cas du processus de serpentinisation des péridotites (dissolution des olivines et pyroxènes et formation de minéraux hydratés : serpentines), menant à la production d'hydrogène.

Enfin, les sites hydrothermaux océaniques sont complexes de par leur très faible accessibilité -leurs profondeurs varient de 800m à 4100m-, et leur grande diversité. Certains émettent des fluides chauds et acides ($T > 360^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} \sim 3$) : c'est le cas des sites Rainbow ($36^{\circ}14'\text{N}$) et Lucky Strike ($37^{\circ}17'\text{N}$) situés sur la dorsale atlantique. D'autres émettent des fluides à plus basse température et basiques ($T \sim 95^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 12$) comme le site Lost City ($30^{\circ}07'\text{N}$) situé à proximité de Rainbow et Lucky Strike. Cependant, tous les sites actuellement découverts et étudiés en domaine mantellique produisent de grandes quantités d'hydrogène (Charlou et al., 2002, 2010).

Etant donnée cette complexité, l'exploitation des mesures, lorsque celles-ci existent, n'est pas toujours facile. Si l'on veut déterminer la nature d'une source d'hydrogène, sa localisation en profondeur, sa pérennité, les quantités produites, les synthèses de données conduisent souvent à l'établissement de plusieurs scénarios. Aussi, à toutes les échelles, dans tous les domaines d'étude qu'intègre l'estimation des flux d'hydrogène provenant de l'activité hydrothermale marine, la modélisation numérique peut apporter de précieuses informations.

Comme les expériences en laboratoire le prouvent, la production d'hydrogène hydrothermale est directement dépendante des températures et de la présence d'eau en tant que réactif. Or, comme l'illustrent les résultats de simulations numériques (Figure 9), au sein d'un site hydrothermal les quantités d'eau mises en mouvement sont telles que le champ de température est fortement modifié.

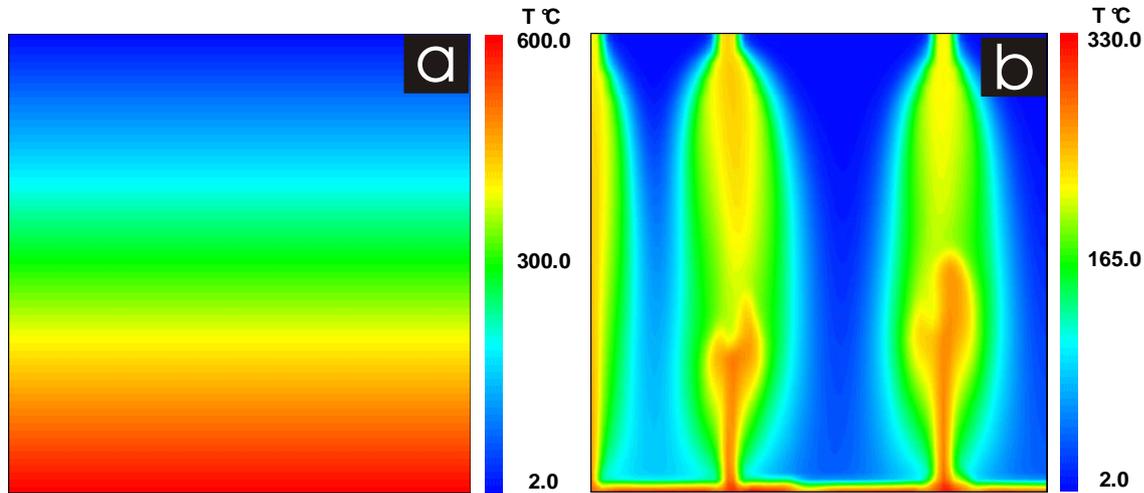


Figure 9 : Champ bidimensionnel de température dans la croûte océanique dont la base est chauffée par la présence d'une chambre magmatique (isotherme 600°C) (a) sans écoulement d'eau, (b) avec une circulation hydrothermale (Perez et al., 2010)

Pour simuler numériquement une circulation hydrothermale, il est donc nécessaire de résoudre un système d'équations aux dérivées partielles (EDP) traduisant la conservation de la matière et de l'énergie. L'équation de conservation de la masse d'eau est un simple bilan des masses entrantes, sortantes ou stockées dans un volume infiniment petit. L'équation de la conservation de l'énergie traduit le transport de la chaleur par diffusion et convection au travers du même volume. Deux autres équations ferment le système mathématique. D'une part l'équation dite de Darcy, du nom de l'ingénieur hydraulicien qui la proposa en 1853 : elle traduit le déplacement de l'eau dans un milieu poreux saturé sous l'effet d'un gradient de charge. D'autre part les équations d'état de l'eau, qui, au minimum, expriment la dépendance de la densité de l'eau aux conditions thermodynamiques (pression et température). Ces différentes équations s'écrivent :

$$\text{Equation de conservation de la masse : } \frac{\partial \rho_f \phi}{\partial t} + \text{div}(\rho_f \bar{V}) = Q \quad [c2]$$

$$\text{Equation de conservation de l'énergie : } (\rho c)_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda_{eq} \overline{\text{grad} T} - (\rho c)_f \bar{V} T) \quad [c3]$$

$$\text{Loi de Darcy généralisée : } \bar{V} = -\frac{k}{\mu_f} (\overline{\text{grad} P} + \rho_f g \overline{\text{grad} z})$$

où T représente la température, P la pression, V la vitesse du fluide, ρ_f sa densité, μ_f sa viscosité, $(\rho c)_f$ sa capacité thermique volumique, k la perméabilité intrinsèque du milieu poreux, g la norme du vecteur d'accélération de la gravité. La quantité $(\rho c)_{eq}$ est la capacité thermique volumique du milieu poreux saturé en eau, λ_{eq} sa conductivité thermique, ϕ sa porosité et Q un terme de production ou de consommation d'eau

Les premiers modèles de convection hydrothermale ont été développés à la fin des années 70 (Sclater et al., 1980). La puissance des techniques de résolutions numériques des EDP et des machines de calculs a, depuis lors et jusqu'à maintenant, continuellement augmenté. Utilisées pour réduire le temps de calcul, les simplifications classiques des équations descriptives de la conservation de la masse et de l'énergie ont vu la pertinence de leur utilisation décroître. Ainsi, (Wilcock, 1998), puis (Coumou et al., 2006) ont montré que la très classique approximation de Boussinesq qui revient entre autre à considérer la conservation de la masse d'un fluide incompressible (Wilcock, 1998 ; Cherkaoui et Wilcock, 1999 ; Emmanuel et Berkowitz, 2006 ; Fontaine et Wilcock, 2007), conduisait à des erreurs importantes (50% d'erreur) dans les calculs des températures et des flux hydrothermaux.

Les modèles couplant transport de chaleur et circulation de l'eau en milieu poreux sont devenus de plus en plus polyvalents : nombre d'entre eux s'appuient maintenant sur les formulations thermodynamiques les plus précises décrivant le comportement de l'eau et délivrées par l'IAPWS (<http://www.iapws.org/>), (Coumou et al., 2006 ; Perez et al., 2010, 2011). Nécessitant de grandes ressources de calculs, certains codes ont même intégré la gestion des phénomènes tels que la séparation de phase de l'eau de mer (Lewis et Lowell, 2009 ; Coumou et al., 2009).

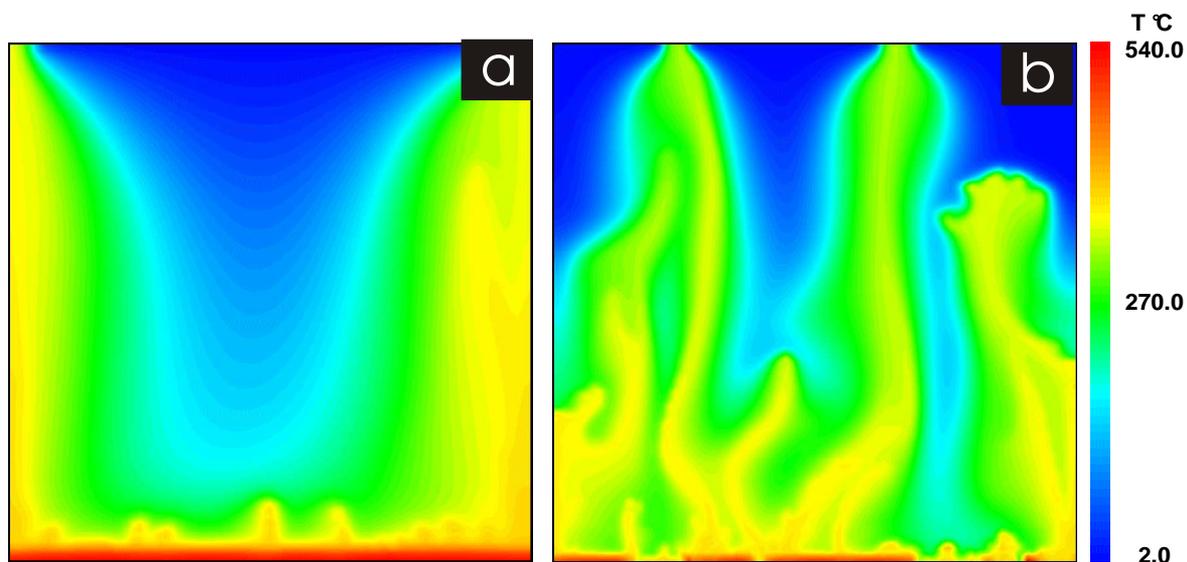


Figure 10 : Champ de température dans la croûte océanique dont la base est chauffée par la présence d'une chambre magmatique (isotherme 600°C). L'eau de mer froide entre ou sort par le toit du modèle. La perméabilité intrinsèque du milieu est (a) $k = 10^{-15} \text{ m}^2$, (b) $k = 10^{-14} \text{ m}^2$. Ce paramètre conditionne fortement le comportement de l'écoulement. Les calculs dont les résultats sont présentés ici ont été effectués à l'aide d'une adaptation du code CAST3M développé par le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) (Perez et al., 2011).

A l'échelle d'une dorsale, l'utilisation de ces modèles bidimensionnels, voire tridimensionnels, permet parfois de reproduire les fréquences d'apparition de sites hydrothermaux en fonction de l'activité d'une dorsale rapide, les surfaces de décharge des sites, les températures de sortie des fluides ou les flux massiques de sortie. Ces caractéristiques peuvent parfois s'expliquer par les seuls comportements thermodynamiques de l'eau et perméabilités de la croûte jeune (Coumou et al., 2009a).

A l'échelle d'un site, en s'appuyant sur les nombreux indices que représentent les données prélevées sur le terrain, la réalité actuelle de la circulation des fluides hydrothermaux peut être approchée, la présence d'une faille confirmée, de nombreuses possibilités de champ de perméabilité (Figure 10) ou de porosité explorées. Les champs de vitesses et de températures simulés peuvent par la suite être utilisés comme base de calcul numérique de la production et du transport de l'hydrogène (Figure 11) (Perez et al., 2010, 2011).

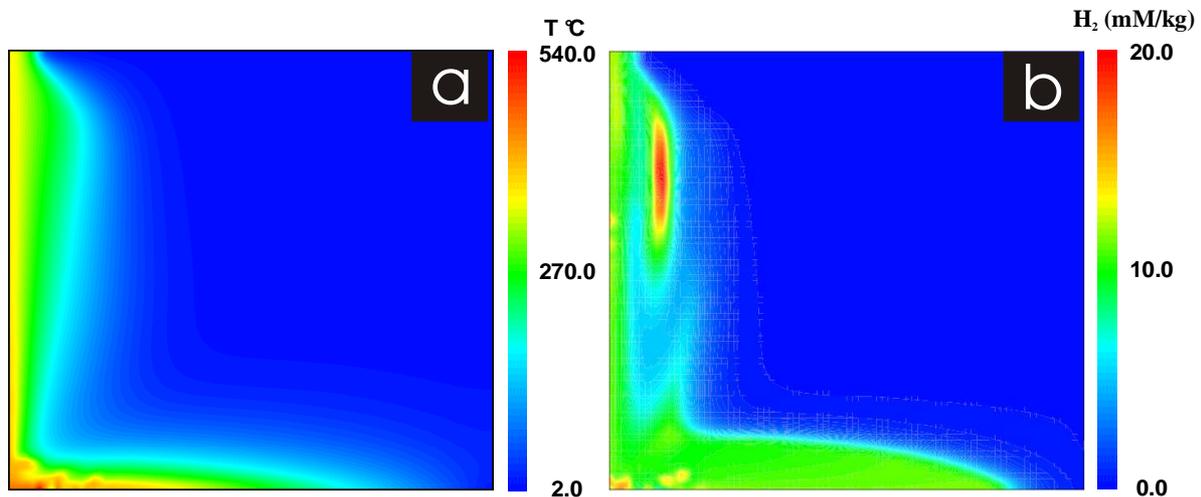


Figure 11 : (a) Champ de température dans la croûte océanique simulant un site hydrothermal de dorsale lente, (b) Champ de concentration d'hydrogène correspondant. La production d'hydrogène est ici calculée à l'aide d'un modèle de serpentinisation développé conjointement par le CEA et l'IFREMER (Perez et al., 2011).

Enfin, l'évolution de la production d'un site étant multifactorielle, les couplages directs entre les modélisations de la circulation hydrothermale, des comportements géologiques, ou des réactions géochimiques et de leurs rétroactions sur l'écoulement sont eux aussi nécessaires. Ces couplages sont très demandeurs en termes de puissance de calcul. C'est le cas, par exemple, de l'étude du devenir des flux hydrothermaux en fonction de la consommation de la roche mère dans les réactions de serpentinisation, cette réaction libérant de la chaleur, consommant de l'eau (Emmanuel et Berkowitz, 2006), fissurant la roche à cause de la dilatation des minéraux hydratés (Rudge et al., 2010). C'est aussi le cas pour les conséquences de la précipitation de minéraux au sein des pores de la roche (Fontaine et al., 2001 ; Lowell et Yao, 2002), de la modification des perméabilités en fonction de la température (Germanovich et al., 2000) ou encore d'un refroidissement de la chambre magmatique qui activait le site étudié (Fontaine et al., 2011).

D'une manière générale, que ce soit pour répondre à des questions d'ordres théorique ou pratique, appliquée ou non à l'étude d'un champ hydrothermal particulier, la modélisation numérique est une aide précieuse à la compréhension des processus physiques ou chimiques qui vont conduire à l'émission d'hydrogène par les fluides hydrothermaux océaniques.

VII-Quelles quantités d'hydrogène naturel ?

En raison de la dilution et de la dégradation progressive de l'hydrogène rejeté dans la masse d'eau océanique profonde, les calculs de flux et les estimations d'hydrogène et autres

gaz hydrocarbonés sont difficiles à réaliser. Cependant, nous savons que la concentration en hydrogène extrait d'un événement hydrothermal « mantellique » est de l'ordre de 10 à 16 mM/kg. Un événement hydrothermal d'environ 40 cm de diamètre rejetant du fluide à une vitesse de 1m/s rejette de l'ordre de 1 million de mètres cubes d'hydrogène par an dans la masse d'eau. En intégrant à tous les événements actifs de haute température à l'échelle d'un site, et en prenant en compte l'ensemble des zones de diffusion tièdes associées, on estime que le flux d'hydrogène issu de la serpentinisation le long de la dorsale lente médio-Atlantique, est de l'ordre de 10^{11} mol/an - voire 190.10^9 mol/an (Keir, 2010), 167.10^9 mol/an (Cannat et al., 2010), 89.10^9 mol/an (Charlou et al., 2010). Le flux de CH_4 serait de l'ordre de 84.10^9 mol/an pour Emmanuel et Ague (2007), 20.10^9 mol/an pour Keir (2010), 25.10^9 mol/an pour Cannat et al., (2010), 8.10^9 mol/an pour Charlou et al. (2010). Cependant, les flux de gaz (H_2 , CH_4) issus de la serpentinisation océanique restent mal connus. Ces données disponibles restent à confirmer par les travaux d'exploration futurs. Mais il est certain que les dorsales lentes sont une source d'hydrogène naturelle, certes non maîtrisée, mais qui représente une source d'énergie potentielle qui doit être considérée dans le bilan énergétique global de la Terre.

VIII- Stratégies de recherches futures

Actuellement 7 sites actifs de production importante pérenne d'hydrogène ont été découverts le long de la dorsale médio-Atlantique entre 8°S et le Point Triple des Açores en domaine de serpentinisation (Charlou et al., 2010). Ainsi, nos travaux démontrent que les dorsales lentes possèdent des sources « naturelles » d'hydrogène autres que celle dérivée de l'enfouissement et de la maturation de la matière organique dans les bassins sédimentaires, mais il s'agit ici d'une source de gaz non maîtrisée. Quelles sont les quantités d'hydrogène et de gaz hydrocarbonés générées à partir du minéral par voie abiogénique ? Les estimations restent à faire et ne pourront se préciser que par une exploration continue des dorsales lentes et une connaissance de ces grands fonds plus poussée. Mais les fortes concentrations d'hydrogène mesurées dans les fluides des 7 sites mantelliques actifs (Rainbow, Lost City, Ashadze 1 et 2, Logatchev 1 et 2, site 8°S - Charlou et al., 2010) actuellement connus le long de la dorsale médio-Atlantique et les calculs préliminaires effectués montrent que ce flux de gaz est gigantesque. Ces questions sont à l'ordre du jour et actuellement débattues dans la communauté scientifique internationale. Des réponses concrètes ne pourront être apportées qu'en continuant l'exploration des grands fonds océaniques et plus particulièrement les dorsales lentes et ultra-lentes par l'acquisition de données de terrain, en recherchant de nouveaux chantiers en restant fidèle à 2 principes : pluridisciplinarité scientifique et travail de recherche sur le moyen et long terme.

Pour estimer la quantité d'hydrogène qui pourrait être exploitée, il sera également nécessaire de comprendre et modéliser, à grande échelle, le processus naturel de production - migration. Nous avons vu qu'il est maintenant fermement établi, notamment sur la base des simulations expérimentales, que l'hydratation de la croûte océanique génère de l'hydrogène et à un degré moindre du méthane par hydratation des roches (péridotites). Toutefois, la production d'hydrogène ne dépend pas seulement de réactions d'hydratation à l'échelle du minéral, telles qu'elles sont étudiées au laboratoire mais elle dépend également de la disponibilité et du transport de l'eau de mer (circulation des fluides dans la roche) en milieu fracturé. Le transport diffusif aussi bien qu'advectif de l'eau de mer dans la roche n'est pas indépendant des réactions d'hydratation puisque celles-ci s'accompagnent d'importantes variations de volume (et de la fracturation) et produisent également de la chaleur (réactions fortement exothermiques). Différents couplages opèrent (chimie des fluides, cristallogénèse,

pétrophysique) dont la complexité ne peut être approchée que par la modélisation numérique (e.g., Rudge et al., 2010) et des changements d'échelle appropriés (échelle du minéral, de la fracture, des grandes failles actives, échelle de la cellule de convection, etc.). De même, on sait que le dihydrogène a une mobilité et un pouvoir diffusif très importants, ce qui limite sa possibilité de stockage en milieu naturel. Mais cela implique-t-il que le dihydrogène ait un temps de résidence très court dans les roches où il est produit ? Est-ce qu'il migre, à la faveur des circulations des fluides, sous forme de gaz dissous ? Ou, au contraire, est-il piégé localement sous forme de poches gazeuses ? Finalement, comment estimer les réserves de dihydrogène sur la base des bilans de dégazage ? Ces réserves sont-elles suffisantes pour considérer, à plus long terme, la récupération de ces gaz d'évents à haute température (>350°C) et localisés à des profondeurs variant de 2000 à 4000 m ?

De manière assez inattendue, les vitesses de serpentinisation relativement élevées mises en évidence par les travaux expérimentaux pourraient permettre d'envisager des processus industriels de production d'hydrogène « à terre », en utilisant des produits de départ contenant du fer ferreux capables de réagir en présence d'eau pour former des phases ferriques (procédé industriel géo-inspiré). Comme dans les processus naturels, l'oxydation du fer s'accompagnerait alors d'une réduction de l'eau et de la production de dihydrogène. Cet exemple du dihydrogène naturel illustre bien comment la recherche fondamentale dédiée à la compréhension d'un phénomène naturel, permet finalement de proposer des pistes nouvelles vers une recherche appliquée avec une valorisation industrielle possible.

Références

- Abrajano T. A., N. C. Sturchio, J. K. Bohlke, G. L. Lyon, R. J. Poreda and C. M. Stevens (1988) Methane-hydrogen gas seeps, Zambales ophiolite, Philippines: deep or shallow origin? *Chem. Geol.*, 71, 211-222.
- Abrajano T. A., N. C. Sturchio, B. M. Kennedy, G. L. Lyon, K. Muehlenbachs and J. K. Bohlke (1990) Geochemistry of reduced gas related to serpentinization of the Zambales ophiolite, Philippines. *Appl. Geochem* 5, 625-630.
- Bach W., and G. L. Früh-Green (2010) Alteration of the oceanic lithosphere and implications for seafloor processes. *Elements* 6, 173-178.
- Bach W., H. Paulick, C. J. Garrudo, B. Ildefonse, W. P. Meurer, and S. E. Humphris (2006) Unraveling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophys. Res. Lett.* 33, 1-4.
- Blackman, D. K., Karson, J. A., Kelley, D. S., Cann, J. R., Früh-Green, G. L., Gee, J. S., Hurst, S. D., John, B. E., Morgan, J., Nooner, S. L., Ross, D. K., Schroeder, T. J., and Williams, E. A., 2002. Geology of the Atlantis Massif (Mid-Atlantic Ridge, 30°N): Implications for the evolution of an ultramafic oceanic core complex. *Marine Geophysical Research* 23, 443-469.
- Cannat M., F. Fontaine, J. Escartin, (2010) Serpentinization and associated hydrogen and methane fluxes at slow-spreading Ridges. In *Diversity of Hydrothermal Systems on Slow-Spreading Ocean Ridges* (eds. Rona P., Devey C., Dymont J., Murton B.), pp. 241-264.
- Charlou J. L., H. Bougault, P. Appriou, T. Nelsen and P. Rona (1991) Different TDM/CH₄ hydrothermal plume signatures: TAG site at 26°N and serpentinized ultrabasic diapir at 15°05'N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 11, 3209-3222.
- Charlou J. L. and J. P. Donval (1993) Hydrothermal methane venting between 12°N and 26°N along the Mid-Atlantic Ridge. *J. Geophys. Res.*, vol. 98, n° B6, p. 9625-9642.
- Charlou J. L., Y. Fouquet, H. Bougault, J. P. Donval, J. Etoubleau, P. Jean-Baptiste, A. Dapoigny, P. Appriou, and P. A. Rona, (1998) Intense CH₄ plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20'N Fracture Zone and the Mid-Atlantic Ridge, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 13, 2323-2333, 1998.
- Charlou, J. L., J. P. Donval, E. Douville, P. Jean-Baptiste, J. Radford-Knoery, Y. Fouquet, A. Dapoigny, and M. Stievenard, (2000) Compared geochemical signatures and the evolution of Menez Gwen (37°50'N) and Lucky Strike (37°17'N) hydrothermal fluids, south of the Azores Triple Junction on the Mid-Atlantic Ridge, *Chem. Geol.*, 171, 49-75, 2000.

- Charlou J. L., J. P. Donval, Y. Fouquet, P. Jean Baptiste and N. G. Holm, (2002) Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR), *Chem. Geol.*, 191, 345-359, 2002.
- Charlou J. L., J. P. Donval, H. Ondreas, Y. Fouquet, P. Jean-Baptiste, E. Fourré (2010) High production and fluxes of H₂ and CH₄ and evidence of abiogenic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge. In *Diversity of Hydrothermal Systems on Slow-Spreading Ocean Ridges* (eds. Rona P., Devey C., Dymont J., Murton B.), pp. 265-296.
- Charlou J. L., J. P. Donval, C. Konn, V. Guyader, Y. Fouquet and the Scientific parties (2011) H₂-rich fluids issued from the Kulo Lasi volcano, a new active hydrothermal field recently discovered in the South-West Pacific, *Goldschmidt 2011 Conference, August 14-19, 2011, Prague, Czech Republic*.
- Cherkaoui, A. S. M. and Wilcock, W. S. D., 1999. Characteristics of high Rayleigh number two-dimensional convection in an open-top porous layer heated from below. *Journal of Fluid Mechanics* 394, 241-260.
- Coumou, D., Driesner, T., Geiger, S., Heinrich, C. A., and Matthäi, S., 2006. The dynamics of mid-ocean ridge hydrothermal systems: Splitting plumes and fluctuating vent temperatures. *Earth and Planetary Science Letters* 245, 218-231.
- Coumou, D., Driesner, T., Geiger, S., Paluszny, A., and Heinrich, C. A., 2009a. High-resolution three-dimensional simulations of mid-ocean ridge hydrothermal systems. *J. Geophys. Res.* 114, B07104.
- Coumou, D., Driesner, T., Weis, P., and Heinrich, C. A., 2009b. Phase separation, brine formation, and salinity variation at Black Smoker hydrothermal systems. *J. Geophys. Res.* 114, B03212.
- Emmanuel, S. and Berkowitz, B., 2006. Suppression and stimulation of seafloor hydrothermal convection by exothermic mineral hydration. *Earth and Planetary Science Letters* 243, 657-668.
- Emmanuel S., and J. J. Ague (2007) Implications of present-day abiogenic methane fluxes for the early Archean atmosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 34, L-15810.
- Fontaine, F. J., Olive, J.-A., Cannat, M., Escartin, J., and Perol, T., 2011. Hydrothermally-induced melt lens cooling and segmentation along the axis of fast- and intermediate-spreading centers. *Geophys. Res. Lett.* 38, L14307.
- Fontaine, F. J., Rabinowicz, M., and Boulāgue, J., 2001. Permeability changes due to mineral diagenesis in fractured crust: implications for hydrothermal circulation at mid-ocean ridges. *Earth and Planetary Science Letters* 184, 407-425.
- Fontaine, F. J. and Wilcock, W. S. D., 2007. Two-dimensional numerical models of open-top hydrothermal convection at high Rayleigh and Nusselt numbers: Implications for mid-ocean ridge hydrothermal circulation. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 8, Q07010.
- Fruh-Green G. L., J. A. D. Connolly, D. S. Kelley, and B. Grobéty (2004) Serpentinization of oceanic peridotites: implications for geochemical cycles and biological activity. In the *Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges*, edited by W. S. D. Wilcock, E. F. Delong, D. S. Kelley, J. A. Baross, and S. C. Cary, AGU Geophysical Monograph 144, American Geophysical Union, Washington DC, pp 119-136.
- Früh-Green, G. L., Kelley, D. S., Bernasconi, S. M., Karson, J. A., Ludwig, K. A., Butterfield, D. A., Boschi, C., and Proskurowski, G., 2003. 30,000 Years of Hydrothermal Activity at the Lost City Vent Field. *Science* 301, 495-498.
- Germanovich, L. N., Lowell, R. P., and Astakhov, D. K., 2000. Stress-dependent permeability and the formation of seafloor event plumes. *J. Geophys. Res.* 105, 8341-8354.
- Holloway J. R., P. A. O'Day (2000), Production of CO₂ and H₂ by diking-eruptive events at mid-ocean ridges: implications for abiogenic synthesis and global geochemical cycling, *Int. Geol. Rev.*, 42, 673-683
- Holm N. G., and J. L. Charlou (2001) Initial indications of abiogenic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 191, 1-8.
- Horita J., M. E. Berndt (1999) Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions, *Science* 285, 1055-1057.
- Keir R. S. (2010) A note on the fluxes of abiogenic methane and hydrogen from mid-ocean ridges, *Geophys. Res. Lett.*, vol. 37, L24609, doi: 10.1029/2010GL045362, 2010.
- Kelley D. S., J. A. Karson, D. K. Blackman, G. L. Fruh-Green, D. A. Butterfield, M. D. Lilley et al., (2001) An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N. *Nature* 412, 145-149.
- Kelley D. S., J. A. Baross and J. R. Delaney (2002) Volcanoes, fluids, and life at mid-ocean ridge spreading centers. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 30, 385-491.
- Kelley D. S., M. D. Lilley, and G. L. Fruh-Green (2004) Volatiles in submarine environments: food for life. In the *Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges*, edited by W. S. D. Wilcock, E. F. Delong, D. S. Kelley, J. A. Baross, and S. C. Cary, AGU Geophysical Monograph 144, American Geophysical Union, Washington DC, pp 167-189.
- Konn C., J. L. Charlou, J. P. Donval, N. G. Holm, F. Dehairs, S. Bouillon (2009) Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents. *Chem. Geol.*, 258, 299-314.

- Konn C., D. Testemale, J. Querellou, N. G. Holm, J. L. Charlou (2011) New insight into the contributions of thermogenic processes and biogenic sources to the generation of organic compounds in hydrothermal fluids. *Geobiology*, 9, 79-93.
- Lewis, K. C. and Lowell, R. P., 2009. Numerical modeling of two-phase flow in the NaCl-H₂O system: Introduction of a numerical method and benchmarking. *J. Geophys. Res.* 114, B05202.
- Lowell, R. P. and Yao, Y., 2002. Anhydrite precipitation and the extent of hydrothermal recharge zones at ocean ridge crests. *J. Geophys. Res.* 107, 2183.
- Mc Collom T. M., and J. S. Seewald (2001) A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3769-3778.
- McCollom T. M., J. S. Seewald (2007) Abiotic synthesis of organic compounds in Deep-Sea hydrothermal environments, *Chem. Rev.* 107, 382-401.
- Mevel C. (2003) Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *C.R. Géosciences*, 335, 825-852.
- Marcaillou, C., (2011) Serpentinisation et production d'hydrogène en contexte de dorsale lente : Approche expérimentale et numérique. Thèse, Janvier 2011, Université de Grenoble.
- Marcaillou, C., Munoz, M., Vidal, O., Parra, T., M. Harfourche (2011) Mineralogical evidence for H₂ degassing during serpentinization at 300°C/300 bar, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 303, 281-290.
- Marques, A., Barriga, F., Chavagnac, V., and Fouquet, Y., 2006. Mineralogy, geochemistry, and Nd isotope composition of the Rainbow hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. *Mineralium Deposita* 41, 52
- Moody J. B. (1976) Serpentinization: a review. *Lithos* 9, 125-138.
- Neal C., and G. Stanger (1983) Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth Planet. Sci. Lett.* 66, 315-320.
- Oze C., and M. Sharma (2007) Serpentinization and the inorganic synthesis of H₂ in planetary surfaces. *Icarus* 186, 557-561.
- Perez, F., Mugler, C., Jean-Baptiste, P., and Charlou, J. L., 2011. Modeling of ultramafic-hosted hydrothermal systems using CAST3M. *Goldschmidt 2011 Conference, August 14-19, 2011, Prague, Czech Republic.*
- Perez, F., Mugler, C., Jean-Baptiste, P., Charlou, J. L., Donval, J.-P., Vidal, O., Marcaillou, C., and Muñoz, M., 2010. Hydrogeological and geochemical modeling of hydrothermal fluids circulation in active ultramafic-hosted systems under CAST3M. *AGU Fall Meeting, December 13-17, 2010, San Francisco, USA*
- Petersen, J. M. Et al., (2011) Hydrogen is an energy source for hydrothermal vent symbioses, *Nature*, 2011.
- Resing J. A., K. H. Rubin, R. Embley, J. Lupton, E. Baker, et al., (2011) Active submarine eruption of boninite at West Mata Volcano in the extensional NE Lau Basin, *Nature Geoscience*-sous presse.
- Rudge, J. F., Kelemen, P. B., and Spiegelman, M., 2010. A simple model of reaction-induced cracking applied to serpentinization and carbonation of peridotite. *Earth and Planetary Science Letters* 291, 215-227.
- Singh, S. C., Crawford, W. C., Carton, H., Seher, T., Combier, V., Cannat, M., Pablo Canales, J., Dusunur, D., Escartin, J., and Miguel Miranda, J., 2006. Discovery of a magma chamber and faults beneath a Mid-Atlantic Ridge hydrothermal field. *Nature* 442, 1029-1032.
- Schulte M., D. Blake, T. Hoehler, and T. McCollom (2006) Serpentinization and its implication for life on the early Earth and Mars. *Astrobiology* 6, 364-376.
- Sclater, J. G., Jaupart, C., and Galson, D., 1980. The heat flow through oceanic and continental crust and the heat loss of the Earth. *Rev. Geophys.* 18, 269-311.
- Spear J. R., J. J. Walker, T. M. McCollom and N. R. Pace (2005) Hydrogen and bioenergetics in the Yellowstone geothermal ecosystem. *Proc. Natl Acad Sci. USA* 102, 2555-2560.
- Stevens T. O. and J. P. McKinley (1995) Lithoautotrophic microbial ecosystems in deep basalt aquifers. *Science*, 270, 450-454.
- Wilcock, W. S. D., 1998. Cellular convection models of mid-ocean ridge hydrothermal circulation and the temperatures of black smoker fluids. *J. Geophys. Res.* 103, 2585-2596
- Wernet Ph., D. Testemale, J.-L. Hazemann, R. Argoud, P. Glatzel, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson and U. Bergmann. Spectroscopic characterization of microscopic hydrogen-bonding disparities in supercritical water. *J. Chem. Phys.* 123, 154503 (2005).