



HAL
open science

Optimisation de la production d'hydrogène dans les réservoirs ultrabasiques

Samuel Barbier

► **To cite this version:**

Samuel Barbier. Optimisation de la production d'hydrogène dans les réservoirs ultrabasiques. Géophysique [physics.geo-ph]. Université de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022LYSE1099 . tel-04166765

HAL Id: tel-04166765

<https://theses.hal.science/tel-04166765>

Submitted on 20 Jul 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT: 2022LYSE1099

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

Opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale n° 52
(Physique et Astrophysique de Lyon PHAST)

Spécialité de doctorat : Géosciences expérimentales

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers

Soutenue publiquement le 27/06/2022, par :

Samuel BARBIER

Optimisation de la production d'Hydrogène dans les réservoirs ultrabasiques

Devant le jury composé de :

ALLEMAND, Pascal, Professeur, Université Lyon 1 Claude Bernard
GODARD, Marguerite, Directrice de recherche CNRS, Géosciences Montpellier
SISSMANN, Olivier, Docteur, IFPEN
MARTINEZ, Isabelle, Maîtresse de conférences, IPGP Université Paris 7
TRUCHE, Laurent, Professeur, Université Grenoble Alpes

ANDREANI, Muriel, Professeure, Université Lyon 1 Claude Bernard
GAUCHER, Éric, Docteur, Université de Berne

CALASSOU, Sylvain, Responsable industriel, TOTAL CSTJF

Président
Examinatrice
Examinateur
Rapporteuse
Rapporteur

Directrice
Co-directeur

Invité

« La Science est une tâche infinie. La Science progresse : c'est son métier et sa gloire. À mesure qu'elle progresse, son horizon s'élargit. »

Jean D'ORMESSON

Table des matières

TABLE DES MATIERES	5
REMERCIEMENTS :	7
RESUME	11
INTRODUCTION	13
I. : CONTEXTE GENERAL.....	17
I.1 PARTIE 1 : LA PLACE DE L'H ₂ DANS LA STRATEGIE DE LA TRANSITION ENERGETIQUE	18
I.1.1 Généralités sur l'hydrogène.....	18
I.1.2 Le nouveau mix énergétique mondial	20
I.1.3 Procédés de fabrication industriels de l'hydrogène.....	25
I.2 PARTIE 2 : L'HYDROGENE NATUREL, UNE SOLUTION ALTERNATIVE ET COMPLEMENTAIRE A LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ?	31
I.2.1 Émanations naturelles de H ₂	31
I.2.2 Radiolyse de l'eau.....	33
I.2.3 La serpentinisation	34
II. : ETAT DE L'ART DES DONNEES EXPERIMENTALES SUR LA SERPENTINISATION ET LA PRODUCTION DE GAZ ASSOCIEE	47
II.1 PARTIE 1 : ÉTUDES EXPERIMENTALES DE LA REACTION DE SERPENTINISATION	48
II.2 PARTIE 2 : ÉTUDES EXPERIMENTALES DE LA PRODUCTION DE H ₂ ±CH ₄ PAR SERPENTINISATION	53
II.2.1 Élaboration de la base de données expérimentales	54
II.2.2 ARTICLE 1: Dataset of H ₂ , CH ₄ and organic compounds formation during experimental serpentinization: Huang, Barbier et al., 2020	56
II.2.3 Analyse de la base de données par Machine Learning et Network Analysis	68
II.2.4 ARTICLE 2: A review of H ₂ , CH ₄ and hydrocarbon formation in experimental serpentinization using network analysis: Barbier, et al., 2020.....	70
III. : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET METHODES ANALYTIQUES.....	93
III.1 PARTIE 1 : METHODES EXPERIMENTALES	94
III.1.1 Les réacteurs hydrothermaux.....	94
III.1.2 Sélection et préparation des poudres initiales	98
III.1.3 Protocole expérimental	101
III.2 PARTIE 2 : METHODES ANALYTIQUES	102
III.2.1 Analyses des gaz.....	103
III.2.2 Analyses des liquides	109
III.2.3 Analyses des solides	111
IV. : EFFET DU Ni²⁺ SUR LA PRODUCTION D'H₂ ET SUR LA SERPENTINISATION A 300 °C 300 BARS	121
IV.1 RESUME EN FRANÇAIS.....	122
IV.2 DRAFT ARTICLE 3: ENHANCED H ₂ PRODUCTION VERSUS Ni METAL FORMATION DURING PERIDOTITE SERPENTINIZATION BY Ni ²⁺ -BEARING FLUIDS (300 °C - 300 BARS)	123
IV.3 ABSTRACT.....	123
IV.4 INTRODUCTION.....	124
IV.5 MATERIALS AND METHODS.....	126
IV.6 RESULTS.....	130
IV.6.1 Gas analysis.....	130
IV.6.2 Liquids analysis.....	131

IV.6.3	Solids analysis.....	133
IV.7	DISCUSSION	143
IV.7.1	Ni^{2+} , an initiator of serpentinization and H_2 production.....	143
IV.7.2	Enhanced H_2 production by a moderate concentration of Ni^{2+}	145
IV.7.3	Hampered H_2 production by Ni^0 metal formation in Ni^{2+} -rich fluids.....	146
IV.8	CONCLUSION.....	147
V.	ETUDE EXPERIMENTALE DU POTENTIEL DES MINERAUX SECONDAIRES COMME CATALYSEURS DE LA PRODUCTION D'H_2 PAR SERPENTINISATION	149
V.1	PARTIE 1 : IDENTIFICATION DES PHASES MINERALES CATALYTIQUES.....	150
V.1.1	Sélection des minéraux accessoires.....	152
V.1.2	Mesures électrochimiques en conditions ambiantes.....	154
V.2	PARTIE 2 : SERPENTINISATION EN PRESENCE DE MAGNETITE OU DE CHALCOPYRITE	172
V.2.1	Matériels et méthodes	173
V.2.2	Résultats.....	174
V.2.3	Discussion	189
V.2.4	Textures de dégazage dues à une forte dépressurisation	197
V.3	CONCLUSION SUR LES EXPERIENCES AVEC CATALYSEURS	205
VI.	SERPENTINISATION A PARTIR D'UNE SOLUTION RICHE EN FORMATE (99 % ^{13}C)	207
VI.1	PROBLEMATIQUE ET PROTOCOLES	208
VI.1.1	Protocole expérimental	209
VI.1.2	Méthodes d'analyses spécifiques	211
VI.2	RESULTATS	212
VI.2.1	Analyse des gaz	212
VI.2.2	Analyse des liquides et bilan de la partie fluide.....	217
VI.2.3	Analyses des solides	220
VI.3	DISCUSSION	231
VI.3.1	Décomposition thermique du formiate de sodium à 300°C 300 bars.....	231
VI.3.2	Réaction de serpentinisation à partir d'un liquide riche en H_2 , CO_2 et formiate.....	233
VI.4	CONCLUSION.....	243
VII.	DISCUSSION ET PERSPECTIVES.....	245
VII.1	BILAN DES EXPERIENCES.....	246
VII.1.1	Quelle(s) paramètre(s) « optimise(nt) » le mieux la production d' H_2 ?.....	246
VII.1.2	Quelle(s) paramètre(s) « optimise(nt) » le mieux la serpentinisation ?.....	250
VII.1.3	Quel(s) devenir(s) pour le carbone ?	250
VII.1.4	Limites techniques / analytiques actuelles	251
VII.1.5	Modèles thermodynamiques	252
VII.2	PERSPECTIVES.....	253
VII.2.1	Potentiel de stockage et de valorisation du carbone et des métaux	253
VII.2.2	Identification isotopique d'une serpentinisation active	255
VIII.	REFERENCES.....	259
IX.	ANNEXES.....	277
IX.1	ANNEXES CHAPITRE I.....	278
IX.2	ANNEXES CHAPITRE III.....	279
IX.3	ANNEXES CHAPITRE V	282
IX.4	ANNEXES CHAPITRE VI	294

Remerciements :

Le temps est venu pour moi de rédiger un paragraphe sensible de ce manuscrit, 4 ans ont déjà filé sans pour autant que je ne m'en aperçoive. Je me rappelle mon premier passage à Géode pour rencontrer ma référente, il y a 9 ans déjà... A la question « que souhaites-tu faire ? » j'avais alors dit à Chloé, « j'irai jusqu'où je pourrai ». Après toutes ces années à explorer les sciences de la terre, j'arrive sur la ligne d'arrivée du marathon universitaire. C'est étrange, car cette ligne a toujours été pour moi un lointain horizon, potentiellement inatteignable, comme un but idéologique, et maintenant je me rends compte de toutes les étapes qu'il a fallu franchir, toutes les épreuves, et tout le temps passé à étudier, travailler, découvrir et redécouvrir sans cesse l'univers passionnant de la géologie. Ce parcours n'aurait pas été réalisable seul et sans soutien et je tiens donc à remercier l'ensemble des personnes qui y ont contribué avec quelques mots à celles et ceux à qui je dois énormément.

Avant de commencer, je tiens à bien évidemment à remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse, les rapporteurs Isabelle Martinez et Laurent Truche ainsi que les examinateurs Marguerite Godard, Olivier Sissmann et Pascal Allemand.

Naturellement mes remerciements commencent par mes directeurs de thèse, Muriel et Éric, sans qui cette aventure scientifique et humaine n'aurait pas eu lieu ! Muriel, je ne te remercierai jamais assez pour ta confiance, et pour l'ensemble des connaissances que tu as partagées avec moi. Je suis extrêmement fier d'avoir été un de tes doctorants, et reste admiratif de l'étendue de ton savoir et de ton optimisme, et ce, malgré les épisodes de malchances expérimentales, déconvenues électriques, et crise épidémique. Il faut dire « qu'on n'a pas été aidés durant cette thèse », mais « c'est en forgeant qu'on devient forgeron » ; j'ai beaucoup appris de ces mauvaises expériences, et des difficultés souvent méconnues des sciences expérimentales. Merci pour ton soutien et ton aide. Comme je te l'ai déjà dit, ce serait à refaire, je le referais sans hésiter car il s'agit sans doute de l'une des expériences les plus marquantes de ma vie.

Éric, je te suis profondément reconnaissant de m'avoir accepté pour cette thèse, sans me connaître. Merci de m'avoir encouragé à me lancer dans l'aventure, et m'avoir intégré dans l'équipe du projet Fluide. Je suis vraiment ravi d'avoir fait ta connaissance. J'ai apprécié la grande autonomie que vous m'avez donnée, et qui m'a permis d'explorer de nombreux domaines et de nombreuses analyses et expériences (Mission océanique, expériences d'électrochimie, modélisation, ...). L'ensemble m'a permis d'avoir un travail de thèse extrêmement riche et varié. Je souhaiterais à tout le monde d'avoir la chance de faire une thèse dans ces conditions. Cette thèse a été financée et a fait partie d'un grand projet Convergence, qui associait Total, le BRGM, le CNRS et des universités, permettant ainsi une synergie rare. Un grand merci à Sylvain Calassou à l'origine de ce projet, et aussi pour sa bienveillance, et ses connaissances, tout comme à l'équipe Total, à celle du BRGM et aux autres doctorants des projets, i.e. Bruno, Nicolas, Camille, Maxime, Geoffrey, Jessica, ...

J'adresse mes profonds remerciements à Jean-Emmanuel (Manu), qui a toujours cru en moi. Que ce soit lors des stages, du diplôme de gemmologie ou durant la thèse, tu as toujours été de très bon conseil et là pour partager ta bonne humeur. Je ne sais pas où je serai maintenant si je n'avais pas eu ton soutien ! De même, tous mes remerciements à Isabelle pour ton soutien et ta gentillesse, et aussi toutes ces connaissances que tu partages, merci pour m'avoir aidé à prendre un peu plus confiance en moi !

La liste de personne à remercier est longue, et n'a pas d'ordre idéal, je vais donc simplement procédé par équipe, étage ou localité.

Car une thèse ne se fait pas seul, je tiens à remercier chaque personne de l'équipe, Jean-Philippe, pour toutes ces discussions passionnantes sur des sujets très variés, mais aussi pour ta passion pour la minéralogie. Car sans eux, tout serait encore plus compliqué, un grand merci à l'équipe d'ingénieurs : Hervé, merci de m'avoir fait découvrir le monde de la HP et revenir dans l'univers de l'ingénierie. Clémentine, pour toutes ces nombreuses heures de MEB et FIB, merci pour ton aide et pour ta passion pour la microscopie tout comme ta bonne humeur. Gilles pour ta patience et ta passion pour le Raman, Emmanuelle pour m'avoir fait découvrir les analyses ICP-AES, et ton implication. Et enfin Benjamin, arrivé cette année dans l'équipe, à qui j'espère être arrivé à transmettre un peu de ma passion pour ces « autoclaves » et la géologie/minéralogie.

Car depuis mes premiers pas dans l'équipe, plusieurs d'étudiants se sont succédé, il me reste à vous remercier : Steve, qui m'a transmis sa passion pour l'expérimentation, et le travail bien fait, l'attention aux détails et aux spécificités des protocoles ; Pablo, le troisième « stéphanois » d'adoption du bureau, qui par sa bonne humeur et sa gentillesse rendait toutes les journées agréables. Promis je continuerais à t'envoyer des vidéo/textes en vieux français ou en gaga. I also want to thank Jihua, and the Chinese meals you had shared with us for our groups meeting. Une mention spéciale au groupe d'étudiants qu'on formait avec Valentine et Vladimir. Merci à vous deux pour toutes ces discussions, pauses-café, et partages. Valentine, j'espère que tu continueras à être aussi passionnée et travailleuse, mais surtout garde ta bonne humeur et ta motivation ! Jorge pour sa gentillesse, et son aide notamment durant le déconfinement. Avec toi et Elena on a formé un second groupe d'étudiants de l'équipe. Merci à Axel pour nos sorties terrains, véritables bulles d'oxygène, et de « minéraux bleus », wulfénites, bitumes et hélix (pas en lussatites malheureusement). Enfin, je vais maintenant remercier Elena, ma co-bureau qui s'est accommodée de mon sens très personnel du rangement, de mes râleries liées aux coupures électriques, ou soucis analytiques. Un grand merci pour tout le temps passé à discuter des résultats, des figures, des corrections... et aussi de tout et de rien. Mais aussi pour toutes ces pauses-café. Un vrai bureau stéphanois ! Garde ta motivation et ton sens du travail, tu vas-y arriver ! Aussi, je t'adresse un immense merci pour ton aide et soutien lors de cette fin de thèse. Merci aussi à Anaïs pour être passée souvent à la Doua, et pour ton soutien et l'aide qu'on s'est mutuellement apporté depuis la L3.

Je tiens aussi à adresser un grand merci à Vincent et Ingrid au R6 pour tout le temps qu'ils m'ont consacré, pour la liberté d'accéder au GC-MS, et aussi pour votre gentillesse et

Remerciements :

positivisme à toute épreuve ! Toujours au R6, Véro, qui m'a soutenu depuis le début, et Fabien au R4 dont le programme qui m'a permis d'être averti dans les 2 min des possibles coupures de courant, me permettant d'accourir à géode avant que le courant ne revienne et ne fasse lâcher « encore » mes expériences.

Une série de remerciements aussi à l'équipe de l'Oman Drilling Project auquel j'ai eu la chance de participer, en particulier Margot, Choe, Katsu, Bjorn, Laura, Alireza, Benoit, Jon, Alex, Yuki, Joe, Manuel, Kanchana, Claire, Lotta, Ole, Delphine, Mahmood, ... Cette expédition restera un souvenir inoubliable, avec le rendez-vous au coucher de soleil sur l'hélicoptère, parfois accompagné par le Fuji san. J'ai énormément appris, et beaucoup apprécié la dynamique de travail de groupe et la synergie sur le Chikyu, et m'y suis fait des amis.

Je tiens aussi à remercier les nombreuses personnes que j'ai rencontrées durant mes déplacements, notamment Bénédicte à l'IPGP; à l'université de Pau, Hannelore, Peter, et Pascale (DMEX) pour leur accueil, leurs gentillesse et leurs conseils ; à Paris Diderot, Marc et son équipe (LEM), Lydia, Benjamin, pour m'avoir fait découvrir l'électrochimie et ses expériences. Merci aussi aux équipes de l'ISA, à Mr Raffin pour ses précieux conseils sur l'analyse des gaz, à Ruben pour l'analyse de la DRX, à l'équipe de Mr Jame, et à l'équipe de l'INSA (DEEP) en particulier Mme Dumont pour les analyses des liquides Et Olivier pour l'analyse isotopique des gaz.

Mes remerciements vont aussi à mes coachs OTECI, Polita et Pierre, pour leur soutien, conseils et leurs oreilles attentives, qui même pendant les confinements m'ont permis d'élargir mes perspectives, d'appréhender différemment la thèse, et de toujours en extraire les aspects positifs de chaque situation.

Un grand merci aussi à l'écrivaine Claire Van-Kinh pour ses précieuses corrections, tu as vu depuis le temps que je parle de cette thèse sur les marchés, et bien me voici à sa fin !

Je finirais ces remerciements par les personnes qui me sont les plus chères, qui me supportent avec mes cailloux depuis longtemps, et qui ont toujours été là pour me pousser à aller plus loin, « on peut toujours faire mieux ». Je parle bien évidemment de ma famille, et principalement mes parents. Merci pour toutes ces valeurs qui font la personne que je suis devenue, je vous dois énormément. Ces années universitaires n'ont pas été simple mais vous m'avez toujours poussé et soutenu. Merci aussi à mon frère, toujours là quand j'en ai besoin, quitte à m'amener à Lyon en pleine nuit d'hiver car le train avait été annulé.

Enfin, je clôturerai ces remerciements avec Marine, merci d'avoir été là. Il faut bien avouer que la thèse nous semblait loin au départ, et que dès la L1, tu étais la plus motivée pour en faire une. Ta motivation, ta capacité de travail et ta persévérance sont toujours pour moi une véritable source d'inspiration. Je suis vraiment heureux que nous soyons parvenus à faire tous deux une thèse, même si elles nous ont éloignés... Merci de m'avoir poussé à avancer, et à donner le meilleur de moi-même.

Samuel

Résumé

Dans un contexte de transition énergétique orienté sur la recherche d'énergie plus neutres en carbone, cette thèse explore les possibilités d'optimisation de la production d' H_2 par altération hydrothermale des péridotites (serpentinisation). Après une introduction sur la place de l' H_2 dans le monde énergétique de demain, elle se focalise sur sa production naturelle. Elle se poursuit par un état de l'art sur la serpentinisation expérimentale (cinétique de serpentinisation, puis de production d' H_2). L'analyse approfondie par datalogie de la littérature est réalisée à partir d'une base de données créée sur la production de $H_2 \pm CH_4$ expérimentale par serpentinisation. Elle a permis d'affiner la stratégie des expériences de serpentinisation de poudre de péridotites à 300 °C - 300 bars et 0,5 m de NaCl, pendant lesquelles nous avons choisi d'explorer : 1) l'impact de cations métalliques (ici Ni^{2+}) en solution, et 2) les effets catalytiques potentiels de phases accessoires, sur la production de H_2 , ainsi que 3) le devenir du carbone dans ces systèmes enrichis en H_2 .

Les expériences avec le nickel montrent des effets contrastés de Ni^{2+} sur la production de H_2 suivant la concentration de Ni^{2+} en solution. La réaction de serpentinisation démarre plus rapidement, et est accélérée par la précipitation rapide de Ni-serpentine et Ni-magnétite. Puis deux effets antagonistes sont observés : pour une concentration de Ni^{2+} de 80 mg/kg_{sol}, la production de H_2 est presque doublée par rapport à l'expérience de référence, (26,8 vs 15,4 mmol/kg_{sol}) pour un taux de serpentinisation proche (57 vs 67 %). Ce qui indique une oxydation plus efficace du Fe^{2+} qui pourrait être catalysé par la formation d'hydroxydes de Fe-Ni. Pour une concentration de Ni^{2+} de 800 mg/kg_{sol}, l' H_2 final ne dépasse pas le niveau de base défini pas les blancs malgré une quantité de serpentinisation supérieure (80 %) et une quantité de fer oxydé importante. Cette diminution observée est attribuée à sa consommation par la réduction du Ni^{2+} en Ni^0 via une oxydation du fer potentiellement catalysée par la Ni-magnétite précédemment formée. Cette réaction s'appuie sur l'observation de Ni-magnétite localisée en bordure de larges zones de Ni-serpentine, qui contiennent des particules de Ni métalliques.

Les expériences d'électrochimie à l'ambiante ont démontré une activité catalytique pour 6 des 11 phases accessoires testées. Deux d'entre elles, la magnétite et la chalcopyrite, ont été testées avec la serpentinisation (5 mois). Deux résultats distincts en ressortent : en présence de magnétite, la production d' H_2 est triplée par rapport à l'expérience de référence (33 vs 11.5 mmol/kg_{sol}), avec une serpentinisation et une oxydation du fer accélérées. L'analyse finale des solides a montré que les magnétites initiales n'ont pas été altérées et ont joué un rôle de catalyseur dans la réaction, via une oxydation plus efficace du fer à leurs surfaces et/ou une production d' H_2 plus rapide par adsorption d' H^+ . En présence de chalcopyrite, la concentration en H_2 ne dépasse pas celle du blanc, malgré une serpentinisation importante et la précipitation de magnétite. La chalcopyrite ($Cu^{I-II}Fe^{II-III}S_2$) a partiellement réagi, conjointement avec la péridotite, pour tendre vers un assemblage magnétite ($Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$) et chalcocite (Cu_2S). Ce qui a alors inhibé de la production d' H_2 en piégeant directement le Fe^{2+} libéré par l'olivine sous forme de magnétite.

Les expériences en présence d'une solution riche en H₂, CO₂ et formiate ont montré une spéciation du carbone différente avec ou sans péridotite. Une expérience de référence de décomposition du formiate à 300 °C - 300 bars, sans péridotite, montre que l'essentiel du carbone dans ces conditions est dans la phase liquide, majoritairement sous forme de bicarbonates, mais aussi de formiate. En présence de péridotite, la serpentinisation forme une faible quantité d'H₂, en plus de celui fourni par la décomposition du formiate, mais l'ensemble de l'H₂ est rapidement consommé pour réduire le carbone en solution, qui précipite partiellement sous forme de carbone condensé au sein du solide. En parallèle, le carbone inorganique dissout précipite sous forme de carbonates. Le premier bilan de carbone entre les différentes phases solides, liquides et gazeuses, d'une expérience de ce type a pu être établi de manière cohérente. La réaction agit donc comme une véritable éponge à carbone, transférant rapidement presque l'intégralité de celui-ci dans la phase solide (96 % en 119 jours). 2/3 du carbone est ainsi stocké sous forme de carbonate stable et 1/3 sous forme de composés organiques métastables, dont la nature et le devenir restent à déterminer. Ils pourraient à terme contribuer à la formation d'autres composés, comme le CH₄.

Introduction

Le 21^{ème} siècle nous met face à un défi, celui de réduire drastiquement nos émissions de gaz à effet de serre, sans pour autant réduire notre développement ni nos niveaux de vies. Pour cela, il nous faut privilégier un mix énergétique à petite et moyenne échelle afin d'adapter au mieux la production et la consommation des énergies en fonction des ressources du territoire, et promouvoir au maximum l'utilisation raisonnée de l'énergie à faible empreinte carbone.

L'hydrogène, ou plutôt la molécule dihydrogène (H₂), la plus petite molécule du monde, est de plus en plus sous les feux des projecteurs pour répondre à notre conversion énergétique future dite sans carbone. Sa double capacité à être un vecteur et une source d'énergie, sans engendrer directement des composés carbonés, fait d'elle la candidate parfaite en duo avec l'électricité. Cependant sa production actuelle est très grise voire noire car réalisée à 95 % par le reformage du méthane, et le reste par électrolyse. Une des solutions complémentaires qui peine à se faire une place dans le mix énergétique est l'H₂ naturel (ou natif). Il est mesuré à de nombreux endroits sur Terre et commence même à être exploité (e.g. Mali par Hydroma, États-Unis par Natural Hydrogen Energy LLC), mais cette exploitation de H₂ sous forme de source n'est pour l'heure qu'anecdotique. Qu'elle soit *in situ* ou *ex situ*, elle pourrait être neutre ou très faible en carbone, suivant les moyens techniques utilisés.

L'H₂ natif a plusieurs origines possibles dont les trois principales sont les dégazages volcaniques, la radiolyse et la serpentinitisation. Cette dernière présente de loin le potentiel le plus important, à la fois en termes de flux estimés (*Klein et al., 2020*), et d'applicabilité aux vues de la très large répartition des roches ultrabasiqes sur Terre (*Prinzhofer and Deville, 2015*) - cela permettrait de limiter les zones d'ombres énergétiques par un approvisionnement plus localisé.

La serpentinitisation peut être associée à d'autres réactions impliquant des éléments sensibles au redox, comme le soufre, les métaux ou le carbone, en plus de l'activité métabolique de certains organismes. Les environnements réducteurs créés par serpentinitisation sont notamment favorables à la formation de composés organiques par réduction du carbone inorganique, et font partie des plus propices à l'émergence de la vie. Mais cela signifie aussi que l'H₂ naturel peut être consommé par ce type de réactions annexes qui affectent la nature des produits réactionnels ainsi que les flux mesurés. Après plusieurs décennies de recherche sur le sujet, tant sur le terrain qu'expérimentalement, de nombreuses questions persistent, et de nouvelles apparaissent au fur et à mesure que notre compréhension du système avance. Une estimation du potentiel d'utilisation propre et raisonnée de l'H₂ naturel passe par une meilleure connaissance de la réaction de serpentinitisation dans des systèmes chimiques plus complexes que ceux investigués jusqu'à présent, afin d'identifier les paramètres affectant sa production, sa consommation, et son impact sur notre environnement (nature et stabilité des produits réduits organiques ou métalliques, application à la remédiation du CO₂ ou des métaux, impact sur les écosystèmes...).

Dans cette thèse, j'explore expérimentalement quelques-unes de ces questions en vue d'identifier les conditions optimums de production d'H₂ dans les réservoirs ultrabasiques. Pour cela, j'ai combiné une étude bibliographique approfondie, aidée par des scripts de « machine learning », à des expériences hydrothermales en laboratoire ciblées sur le rôle de la chimie du fluide (présence d'espèce métallique ou de carbone), et de phases minérales accessoires.

Après un état de l'art rapide sur l'H₂ industriel et sur le mix énergétique, une partie dédiée à l'H₂ natif permet de fixer le cadre réactionnel de la serpentinisation (**Chapitre I**).

Le **Chapitre II** dresse le bilan de nos connaissances acquises par expérimentation de laboratoire, sur la cinétique de serpentinisation d'une part, et sur la production d'H₂ et CH₄ d'autre part. Pour cette dernière, nous avons mis en place une base de données regroupant les expériences disponibles dans la littérature puis nous l'avons analysée par une approche d'analyse informatique (Network analyse/Deep learning). Cette approche systémique permet de lister puis de tester l'effet de très nombreux paramètres avec un maximum d'impartialité. Les informations ainsi obtenues ont permis d'identifier les méthodes et axes de recherches développés dans les chapitres expérimentaux suivants.

L'approche expérimentale choisie consiste à obtenir une image la plus complète possible de notre système réactionnel par l'analyse de l'ensemble des phases présentes (solides, liquides et gazeuses), ce qui a été très peu réalisé jusqu'à maintenant pour la réaction de serpentinisation. La mise en place de « blancs » a, elle aussi, été systématique afin d'obtenir un niveau de base d'H₂ (\pm CH₄) dans les réacteurs. Un soin particulier est apporté à la préparation des poudres et des solutions afin de limiter au mieux les sources de contamination. Les protocoles et techniques analytiques utilisés, de manière autonome ou en collaboration, sont détaillés dans le **Chapitre III**.

Le **Chapitre IV** étudie l'impact de cations métalliques en solution, ici Ni²⁺, sur la production d'H₂ par serpentinisation à 300 °C - 300 bars – conditions préalablement identifiées comme optimum dans la littérature. Le choix du Ni est inspiré de sa présence notable dans les environnements ultrabasiques en général (e.g. exploitation du Ni dans l'ophiolite de Nouvelle Calédonie), et possiblement sous forme dissoute dans des eaux de sources à proximité de flux d'H₂ continentaux (e.g. Source de la Reine Jeanne, Pyrénées). Son incorporation dans la serpentine (e.g. Népouite) peut aussi causer un comportement similaire à celui de l'Al (e.g. Amesite), déjà identifié comme accélérateur de la réaction de serpentinisation.

Le **Chapitre V** explore les effets catalytiques potentiels d'une sélection de minéraux accessoires, classiques des systèmes hydrothermaux. Une première approche par électrochimie en conditions ambiantes a permis un rapide tri des phases les plus prometteuses, puis deux d'entre elles (la magnétite et la chalcopyrite) ont pu être testées par serpentinisation en conditions hydrothermales.

Introduction

Le **Chapitre VI** s'attaque à la question complexe de l'évolution de la spéciation du carbone dans ces systèmes très réducteurs et son impact, en retour, sur les flux de H₂. Pour cela nous avons simulé un système serpentinisé par un fluide déjà modifié, préalablement enrichi en H₂, CO₂ et formiate. Ce dernier composé est observé dans les systèmes naturels où il serait un premier intermédiaire réactionnel de la réduction du CO₂ avec H₂. Nous avons utilisé une solution initialement enrichie en formiate marqué (HC¹³OO⁻) pour une meilleure identification des produits. Cela a mis en évidence un certain nombre de limitations analytiques actuelles qui seront également discutées dans les conclusions et perspectives générales (**Chapitre VII**).

I. : Contexte général

I.1 Partie 1 : La place de l'H₂ dans la stratégie de la transition énergétique

I.1.1 Généralités sur l'hydrogène

L'hydrogène est le plus petit et le plus simple des atomes. Il est composé d'un proton et d'un neutron. Bien qu'étant l'élément le plus abondant de l'univers (75 % en masse et 92 % en atome), il est très rare de le retrouver à forte concentration à l'état natif (H₂) sur Terre (teneur dans l'air < 0,5 ppmv). Cette faible représentativité sous forme atomique (H) ou moléculaire (dihydrogène H₂) est induite par sa grande réactivité, son fort pouvoir réducteur. En effet, il s'associe très facilement à d'autres atomes pour former des molécules plus grosses. Parmi celles-ci, on trouve l'eau mais aussi tous les composés du vivant dont il est un des principaux constituant.

Ses capacités énergétiques sont connues depuis de très nombreuses années. Il contient un très fort ratio énergie/masse avec une densité massique de 34 kWh/kg soit 119 930 kJ/kg (en comparaison, 50 020 kJ/kg pour le gaz naturel). Il y a autant d'énergie dans un kilogramme d'H₂ (*Figure I-1*) que dans 3 kg de gazole, 2,75 kg d'essence, ou 2,2 kg de gaz naturel (hydrocarbures légers, principalement le CH₄). La très faible densité de l'H₂ nuance un peu cette prédominance énergétique lors d'une comparaison volumique : 1 kg d'H₂ = 15 L d'H₂ liquide = 25 L d'H₂ à 700 bars (i.e. pour obtenir l'énergie d'un litre d'essence il faut 4,6 L de H₂ à 700 bars). Il est actuellement le seul combustible qui brûle sans produire du CO₂ ou tout autre forme de produit carboné. Sa flamme est transparente, ce qui la rend difficilement identifiable, mais elle ne rayonne pas et a donc moins de risque d'enflammer son environnement direct. De plus, la faible densité d'H₂ lui permet de diffuser très facilement à travers les solides. Cet aspect est positif d'un point de vue sécurité car en cas de fuite, il aura tendance à être très vite évacué vers le haut sans rayonner latéralement (Afhyac¹). Par exemple des véhicules de pompier à H₂ ont montré qu'en cas de feu à proximité ils n'étaient pas plus dangereux que des véhicules classiques, voire plus sûrs notamment grâce à leur réservoir isolé à l'aide de kevlar, et à des systèmes de valves qui en cas de source de chaleur importante évacue l'H₂ (<https://sylfen.com/fr/2016/11/08/la-securite-hydrogene-cest-encore-les-pompier-qui-en-parlent-le-mieux/>).

Il existe de plus en plus d'exemples d'utilisation d'H₂ comme source d'énergie. Par exemple, la fusée Ariane décolle grâce à la combustion de dihydrogène avec l'oxygène, ne rejetant ainsi qu'un nuage de vapeur d'eau. A la fin de la seconde guerre mondiale, les moteurs diesels tournaient eux aussi avec de l'H₂ extrait principalement du charbon. Le gaz de ville, issu du charbon pouvait parfois contenir plus de 50 % d'H₂ couplé au méthane (CH₄). Ces premières utilisations reposent sur l'énergie calorifique très importante de H₂, libérée lors de sa combustion au contact de l'oxygène.

¹ L'Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible (AFHYAC) fédère les acteurs de l'hydrogène et des piles à combustible en France

On peut aussi extraire l'énergie de H₂ d'une autre manière, en contrôlant la réaction de combustion dans des piles à combustible pour convertir cette énergie en électricité. Ces dernières fonctionnent comme des cellules électrochimiques d'hydrolyse inversées : H₂ réagit avec l'oxygène la surface des électrodes, l'énergie produite par leur réaction est convertie sous forme de potentiel électrique.

On voit alors instantanément l'intérêt de H₂ : il peut à la fois produire de l'électricité, mais aussi être stocké, moyennant tout de même une perte d'énergie au passage de l'ordre de 20-50 % pour la conversion E => H₂ et entre 30-70 % pour la conversion inverse H₂ => E. Malgré cette perte, H₂ est la seule solution 'simple' de stockage en masse de l'électricité, largement plus efficace que les batteries. Concernant ce moyen d'utilisation basé sur les piles à combustible, de nouvelles applications apparaissent chaque jour dans le domaine des transports (voitures, bus, trains, avions et bateaux à hydrogène) ou des chaufferies et apports/stockages locaux d'énergie, par exemple.

C'est grâce à sa facilité de stockage/transport et son potentiel énergétique que H₂ est le candidat numéro 1 des énergies secondaires indispensables à la transition énergétique sans carbone. De manipulation simple, sous une forme déjà bien connue et maîtrisée par l'industrie (e.g., gazoducs, réservoirs, systèmes de détection, ...), il forme un duo presque parfait avec la « fée électricité ». C'est pourquoi la politique énergétique actuelle se concentre sur son utilisation.

Dihydrogène (H₂)		
Généralité	Formule chimique	H ₂
	Masse atomique	2,02 g/mol
	Couleur de la flamme	incolore
	Produit par combustion	H ₂ O vapeur
	Toxicité	aucune
	Odeur	aucune
	Teneur dans l'air	0,5 ppmv
Energie	Pouvoir calorifique inférieur	119930 kJ/kg
		33,33 kWh/kg
	Pouvoir calorifique supérieur	141860 kJ/kg
		39,41 kWh/kg
Equivalence pour 1 kg d'H₂	Gazoil	3 kg
	Essence	2,75 kg
	Gaz naturel	2,2 Kg

Figure I-1 Généralité sur le dihydrogène (H₂) d'après des données issues depuis Wikipédia, Afhycac.

Cependant, bien qu'idéalement faible voire neutre en carbone, l'H₂ industriel est actuellement loin de correspondre au cahier des charges d'une énergie propre. 95 % de la

production industrielle d'H₂ repose actuellement sur le vapo-reformage et la pyrolyse du CH₄; deux techniques très polluantes (10 kg de CO₂ produit pour 1 kg d'H₂ par vapo-reformage). Les 5 % restant sont produits par électrolyse qui convertit l'électricité en H₂ par hydrolyse.

Pourtant une production naturelle existe sur Terre comme en témoignent les émanations d'H₂ natif (e.g. *Prinzhofer and Deville, 2015*) résultant de réactions entre eau et roches (cf. partie I.2). Ces réactions sont par ordre d'importance : les réactions hydrothermales (i.e. serpentisation), la radiolyse de l'eau et l'oxydation de certaines roches (e.g. roche précambrienne riche en Fe^{II}). Cette production naturelle pourrait être, *in fine*, le moyen de production le plus décarboné de cette énergie et jouer un rôle important dans le mix énergétique futur, d'autant plus que les sites naturels compatibles avec ce type d'exploitation sont très largement répartis sur Terre. Il reste toutefois à étudier ces moyens de productions naturels afin d'estimer leurs potentiels, c'est-à-dire leurs capacités de production et les conditions d'exploitation compatibles avec les contraintes socio-économiques (*in situ*, *ex situ* avec/sans catalyseurs, conditions optimum, cout énergétique). Car si l'électricité reste une énergie encore très minoritaire dans le mix énergétique mondial, H₂ naturel est inexistant à l'échelle du mix énergétique mondial.

I.1.2 Le nouveau mix énergétique mondial

I.1.2.1 Définition générale

Le mix énergétique (mixte, bouquet) correspond à la contribution des différentes énergies consommées à l'échelle locale, régionale, nationale, continentale et même mondiale. Il se compose de sources d'énergie primaire, telles que les énergies fossiles comme le pétrole et le charbon, l'énergie nucléaire et les énergies renouvelables solaires, éoliennes ou issues de la biomasse. Qu'elles soient produites sur place ou importées, il s'agit ici des énergies consommées et non produites. Elles sont converties et utilisées soit sous forme thermique, soit sous forme d'électricité. La répartition des énergies produites est souvent très différente selon les pays ; elle dépend de leurs ressources naturelles, de leur potentiel physique en énergies renouvelables (vent, hydrographie, solaire, biomasse), de leur capacité d'investissement, et de leurs partenariats commerciaux. Ainsi, selon l'échelle spatiale considérée, le mix énergétique sera sensible à la situation géographique, aux ressources naturellement présentes ou accessibles, à la politique énergétique, à la croissance démographique, à la situation économique, sociale et écologique de la zone, et aux développements techniques et technologiques. Les énergies sont souvent exprimées en Mégatonne équivalent pétrole (Mtep), ou en peta- ou exajoules (PJ 10¹⁵ joules, EJ 10¹⁸ joules). 1 Mtep équivaut à 41,9 PJ ou 41,9 10⁻³ EJ. Le mix énergétique est exprimé en pourcentage. La *Figure I-2* présente les mix énergétiques mondiaux, européens et français de l'année 2019. Ces exemples permettent d'observer que les énergies primaires les plus utilisées à l'échelle mondiale sont d'origine fossile, les énergies plus neutres en carbone correspondant seulement à 1/6 de la consommation. A l'échelle européenne, leurs proportions dépassent les 25 % et à l'échelle française, elles s'approchent de la moitié (48,5 %) grâce à la part nucléaire.

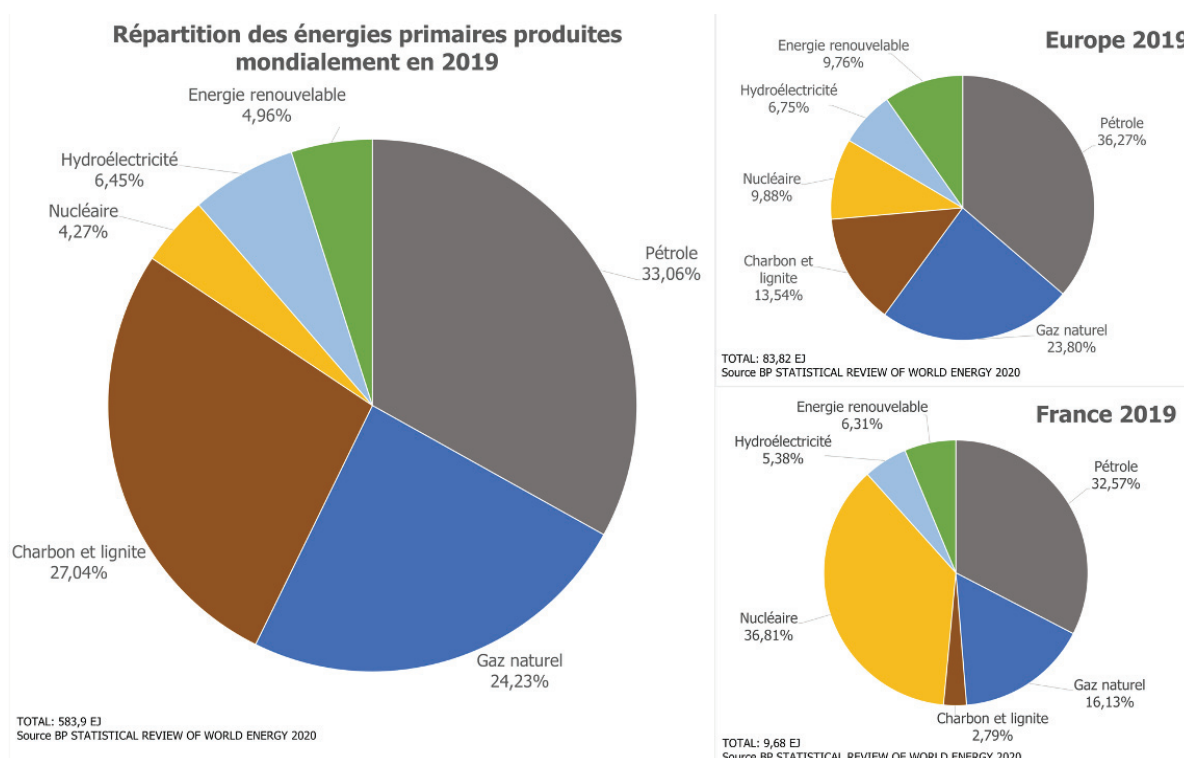


Figure I-2 Diagramme de la répartition des mix énergétiques mondial, européen et français. Les données utilisées en EJ, ont été converties en pourcentage et proviennent du BP Statistical review of world energy 2020.

On remarque la grande proportion de charbon utilisé à l'échelle mondiale (27 %) et européenne (13 %). Il est principalement utilisé pour produire de l'électricité et de la chaleur et augmente fortement l'empreinte carbone. La France, grâce à l'importante production d'électricité nucléaire (77,4 % de la production d'énergies primaires en France, *Annexe 2*), contribue à moins de 1 % (33 513 Mt de CO₂ mondial, 293,2 Mt), des émissions de gaz à effet de serre (GES) mondiales, la positionnant à la 19^{ème} place au niveau mondial d'après les données de l'Agence Internationale de l'Énergie (IAE).

Pour réduire efficacement notre empreinte carbone, il faut donc impérativement remplacer les énergies fossiles. L'électricité jusqu'alors ne permettait pas une polyvalence aussi développée que ses concurrents carbonés, principalement pour des raisons de stockage et de transport. La capacité des batteries et leurs temps de charge défavorisait l'utilisation de l'électricité pour les transports par exemple. Cependant, la capacité des batteries augmente progressivement, leur temps de recharge s'améliore, et surtout le couplage avec H₂ permet de devenir un concurrent important aux énergies fossiles. L'H₂ permet à la fois une dualité presque parfaite avec l'électricité et une polyvalence, un stockage et un transport similaires aux énergies fossiles, tout en supprimant les émissions de CO₂ et de particules fines localisées lors de son utilisation et en supprimant les inconvénients des batteries (poids/autonomie/temps de recharge).

1.1.2.2 Exemples de développements, déploiements et utilisations de H₂

Sur les réseaux sociaux professionnels et personnels (LinkedIn, Facebook, ...), ou encore dans la presse et dans les journaux d'information télévisés, on trouve de plus en plus d'exemples de mise en place de technologie utilisant H₂ comme source d'énergie. Ci-dessous une liste non exhaustive d'exemples d'utilisation, principalement européens et français et parmi les premiers ou plus importants par secteurs. La France et l'Europe ont pour ambition de développer au maximum l'utilisation d'H₂, tout comme le Japon (village H₂ des JO 2020-21) et la Californie qui est l'un des plus gros utilisateurs de voitures à H₂. Parmi les très nombreux exemples, on peut citer les taxis parisiens Hype, lancés pendant la COP 21 par la Société Taxi Électrique Parisien. Le projet, composé initialement de 5 Toyota Mirai, prévoit d'atteindre une flotte de 600 taxis courant 2021, puis un objectif de 10 000 véhicules à l'horizon 2024 (Figure I-3). Ce déploiement est rendu possible grâce à l'ajout de nouvelles stations à H₂ (4 à Paris : pont de l'Alma, aéroports d'Orly et de Roissy et Les Loges-en-Josas, dans les Yvelines, une 5^{ème} prévue au niveau de la porte de Saint-Cloud). L'objectif est de déployer une vingtaine de stations à l'horizon 2024.



Figure I-3 Exemples de véhicules à Hydrogène présentés lors du salon Hyvolution 2020 à Paris. On retrouve en haut à gauche un des taxis parisiens de la flotte Hype (<https://hype.taxi/>). En haut à droite, un utilitaire Ford équipé d'un kit développé par la société ULEMCo (<https://ulemco.com/hydrogen-dual-fuel/>) qui lui permet de fonctionner avec de l'H₂ et du gazole, réduisant ainsi l'empreinte carbone de celui-ci sans pour autant être dépendant d'un approvisionnement en H₂. Et en bas un camion Chereau hydrogen power H₂, la première semi-remorque frigorifique à hydrogène (<https://www.chereau.com/chereau-hydrogen-power-h2.php>).

A titre de comparaison, une station publique existe actuellement à Lyon (Lyon 7, Quai des énergies à proximité du port Édouard Herriot), une à Chambéry, et une à proximité de Valence (des stations privées existent également pour les professionnels à Clermont-Ferrand, Chambéry ou La motte-Fanjas). Elles permettent des remplissages de 350 ou 700 bars en quelques minutes, ce qui permet d'obtenir une autonomie proche de celles des véhicules thermiques (environ 550-650 km pour la nouvelle Mirai avec un plein de 5,6 kg à 700 bars), pour des tarifs légèrement supérieurs (10 à 12 €uros/kg H₂ en 2020). Ces véhicules disposent d'un réservoir d'H₂ utilisé par une pile à combustible qui le convertit en électricité, ensuite utilisée par un moteur électrique (*Figure I-4*). L'H₂ permet ainsi la mise en place d'un véhicule sans émission directe, à recharge rapide et avec une autonomie bien supérieure aux véhicules électriques à batterie. Le verrou actuel pour une diffusion plus large de ces véhicules est la faible offre de stations à H₂. Cela freine les achats de véhicules et limite donc la demande d'H₂, qui en retour, n'encourage pas l'installation de stations supplémentaires...

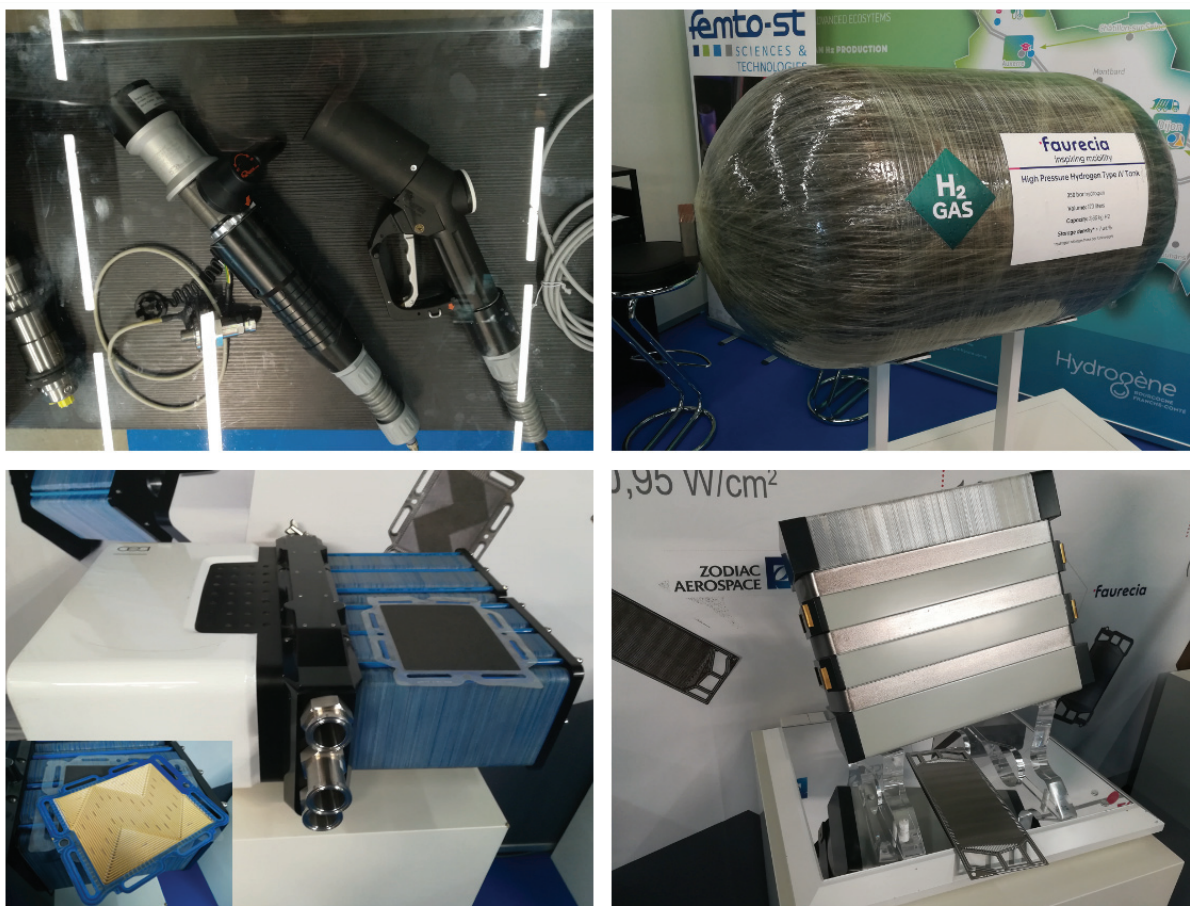


Figure I-4 Exemples non exhaustif des différents composants nécessaires aux véhicules à H₂ présents au salon Hyvolution 2020. En haut à gauche, photographie des pistolets à H₂ équipés de sécurités antifuites et adaptés à des pressions de 350 et 700 bars. En haut à droite, photographie d'un réservoir à H₂ dimensionné pour un stockage de 170 l d'H₂ à 350 bars pour équiper des bus ou poids lourds. En bas à gauche et à droite, exemples de piles à combustibles du CEA.

Les transporteurs vont aussi prendre le virage vers une flotte de véhicules électriques à H₂ dont le temps de recharge et l'autonomie s'approchent désormais des véhicules thermiques 5 (*Figure I-3*). On peut citer par exemple le prototype Mercedes GenH2 Truck de 40 tonnes qui présenterait une autonomie de 1000 km grâce à deux réservoirs d'H₂ liquide (80 kg à -253 °C), deux piles à combustible et 2 moteurs électriques de 230 kW. Il existe aussi de petits utilitaires comme le Kangoo et le Master de Renault, encore discrets dans le paysage de la mobilité H₂. Le groupe PSA quant à lui prévoit de lancer des gammes H₂ très prochainement.

Certaines compagnies tentent de trouver une solution alternative conjuguant réduction des GES, autonomie et facilité d'approvisionnement. C'est le cas de la société ULEMCo qui a développé un kit permettant aux utilitaires de fonctionner avec un mélange allant jusqu'à 33 % d'H₂ avec du gazole (*Figure I-3*). Ceci réduit les émissions de ces véhicules sans entièrement les modifier, ni être dépendant de l'approvisionnement en H₂. Cette utilisation de l'H₂ n'est pas récente, des véhicules fonctionnant avec un mélange de diesel/essence/hydrogène durant le milieu du 20^{ème} siècle avaient été développés principalement pour des raisons de pénurie d'énergie et de pollution (e.g., transformation dans les années 40 à Saumur d'un camion par Hubault et Dubled et autres exemples d'utilisation locales de mélange pour réduire les coûts, mais jamais transposés à l'échelle industrielle). L'utilisation de H₂ dans des moteurs à explosion produit cependant des NOx (oxydes d'azote), contrairement aux moteurs électriques couplés à une pile à combustible, qui eux dépendent en revanche souvent de catalyseurs métalliques rares et coûteux.

Un autre exemple français très médiatisé est la ligne de bus à hydrogène Fébus à Pau, composée de 8 véhicules. Leur autonomie est de 240 km, soit l'équivalent d'une journée de transport. L'H₂ utilisé provient d'une station d'électrolyse dédiée, à partir d'électricité qui à terme sera produite par des panneaux solaires dédiés pour alimenter en électricité verte les groupes d'électrolyseurs.

Les exemples existent dans des domaines très variés. On peut citer les vélos à hydrogène (e.g. pragma) présentés la première fois lors du G7 de Biarritz en 2019, mais aussi le vélo hydro-cargo de la société Urban Arrow qui promet des autonomies records de l'ordre de 100 km (vélo) ou 50 km (vélo-cargo) et une recharge de quelques minutes. Il y a aussi les drones à hydrogène (e.g., H3dynamics, Hydrone) à des fins de loisirs, de surveillance des littoraux ou même de transports médicaux d'urgence (organe/sang...).

Malgré des premières esquisses, la conversion de l'aviation est plus difficile. Pour autant, le plan de relance de l'industrie aéronautique de juin 2020 a pour objectif le développement de l'Hydrogène vert et la modernisation des flottes aériennes, et un avion vert d'ici 2035 (avis N°3400 sur la loi des finances pour 2021 de l'Assemblée Nationale). Airbus a proposé 3 concepts [ZEROe](#). Les questions du stockage et du poids des réservoirs sont critiques, car l'idéal serait l'utilisation d'H₂ liquide qui nécessite une conservation à -253 °C et des réservoirs les plus cylindriques possibles, incompatibles avec ceux au kérosène, traditionnellement placés dans les ailes. A énergie égale, il faudrait 4 fois plus de place pour les réservoirs à H₂. Les designs des avions et leurs aménagements nécessitent d'être repensés.

D'autres moyens de transports sont aussi en cours de développement, comme les trains à Hydrogène dont les premières commandes de TER viennent d'être faites pour 4 régions françaises (Bourgogne-Franche-Comté, Grand-Est, Auvergne-Rhône-Alpes et Occitanie) et dont la mise en circulation devrait se faire d'ici fin 2025 (<https://www.sncf.com/fr/engagements/enjeux-rse/sncf-accelere-train-a-hydrogene>). Les bus et autocars suivent aussi la même voie, dont [Safra Businova H₂](#), produits par le premier constructeur français de ce type de véhicules.

De manière générale, les véhicules à hydrogène utilisent des moteurs électriques, alimentés en électricité par une pile à combustible, elle-même alimentée par un réservoir d'H₂ sous pression et d'une entrée d'air pour O₂. Les réservoirs actuellement commercialisés sont remplis à 350 ou 700 bars, des pressions qui sont devenues normatives.

Les chaudières à hydrogène aussi sont en expansion, telles que celles développées par BDR Thermea déjà populaire au Pays-Bas, et qui visent à expérimenter l'autoconsommation collective en zone rurale (Projet « Ilot@ge » de Châteauneuf dans la Loire). L'idée serait d'aller vers des bâtiments ou quartiers autonomes en énergie.

Enfin pour finir avec un exemple de grande ampleur, on peut citer un village olympique complet à H₂ au Japon développé pour les JO 2020-2021 qui est approvisionné par le *Suiso Frontier*, le premier bateau de transport d'H₂ liquide provenant d'Australie. D'autres compagnies se sont aussi lancées dans le développement de bateaux à H₂. L'ensemble des flottes est repensé, des bateaux de tourisme aux bateaux de croisières, en passant par le transport de marchandises et d'H₂ lui-même.

I.1.3 Procédés de fabrication industriels de l'hydrogène

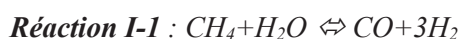
Actuellement, l'ensemble de l'hydrogène produit et consommé est fabriqué par des processus industriels. A l'échelle mondiale, 95 % dérive de sources fossiles dont environ la moitié à partir de gaz naturel, les 5 % restant proviennent de l'électrolyse de l'eau avec une source mixte d'électricité (sources IFPEN d'après le rapport sur la filière hydrogène-énergie de 2015 du ministère de l'écologie). Ces procédés sont présentés ci-après. Actuellement l'hydrogène naturel n'est industriellement exploité qu'au Mali, à Bourakébougou (*Prinzhofer et al., 2018*) depuis 2012 (cf. partie I.2). Mais de nombreux sites continentaux sont actuellement monitorés et étudiés (*Gaucher, 2020; Moretti et al., 2021; Prinzhofer and Deville, 2015; Zgonnik, 2020*). L'origine de H₂ natif est spécifiquement développée dans la partie 2 de ce chapitre.

I.1.3.1 Vaporeformage ou reformage du méthane

La production actuelle d'H₂ est obtenue principalement par oxydation du méthane, par vaporeformage ou par reformage. L'avantage est la facilité d'approvisionnement en réactifs (eau et méthane ou CO₂) ; les désavantages sont importants au niveau des coûts élevés de

production par rapport aux carburants classiques et au lourd bilan carbone de cet hydrogène « gris ».

Il est produit à partir de gaz naturels désulfurés ou de gaz résiduels de raffinerie, gaz de pétrole liquéfié ou naphtha, via le procédé de vaporeformage. Le gaz est mélangé à l'eau sous forme vapeur (20-30 bars), à haute température (> 700 °C) et à l'aide de catalyseurs. Une première réaction endothermique produit alors un syngaz d'H₂ et de CO (Réaction I-1). Le catalyseur classiquement utilisé est le nickel. Le premier brevet de cette réaction avec le nickel date de 1913 (BASF : Badische Anilin- & Soda-Fabrik) et le développement industriel commence à partir des années 1930 (Rakib, 2013 ; Phan, 2020).

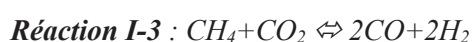


Le CO réagit à son tour avec la vapeur d'eau pour former CO₂ et H₂ (Réaction I-2). Cette réaction appelée réaction du gaz à l'eau (water-gas-shift-conversion), légèrement exothermique, utilise des catalyseurs à base de fer-chrome ou cuivre-fer selon le type de réacteur et la température, en général entre 200 et 400 °C.



Le coût moyen de H₂ produit par vaporeformage modeste est de l'ordre de 1,5 €/kg, mais son empreinte environnementale est très importante, l'ensemble de la production est associé à une très importante émission de CO₂ (environ 10 tonnes de CO₂ par tonne d'H₂).

L'oxydation du méthane peut aussi se faire à sec en présence de CO₂ à une température de l'ordre de 600-700 °C avec des catalyseurs métalliques (nickel, chrome, ruthénium, ...). On parle alors de reformage à sec du méthane (Réaction I-3) :



On peut aussi utiliser le charbon pour extraire le méthane ; porté à une température supérieure à 1200 °C, le charbon se vaporise (combustion partielle) et produit un syngas dont on extrait ensuite H₂, CO₂ et les impuretés.

Pour réduire l'empreinte carbone de ce moyen de production d'H₂, des solutions existent et consistent en la valorisation, le recyclage ou le stockage du CO₂ produit par la réaction. On peut par exemple citer le stockage du CO₂ dans des réservoirs naturels, ou son utilisation directe dans d'autres procédés industriels.

1.1.3.2 Pyrolyse du méthane

En cours de développement, ce procédé repose sur la pyrolyse (décomposition thermique) du méthane à haute température dans des réacteurs spécialisés (Réaction I-4). La présence ou non de catalyseurs (Ni, Fe, Co) permet entre autres de modifier la forme du carbone résiduel qui peut être amorphe ou plus ou moins structuré.



Au-delà de la pyrolyse classique, des techniques en cours de développement utilisent des sources de chaleur et d'énergies différentes ; par exemple des bains de métaux fondus, une très haute température produite par énergie solaire, ou bien un plasma. Le principal avantage de la pyrolyse est la combinaison d'une production d'H₂ « bas carbone » et la production de noir de carbone très utilisé dans l'industrie.

1.1.3.3 *Électrolyse*

Le reste de l'hydrogène actuellement produit industriellement est obtenu par électrolyse (cf. chapitre V), c'est à dire par transformation d'énergie électrique en énergie stockée sous forme d'H₂. Le procédé consiste à faire passer un courant électrique de potentiel imposé dans une solution d'eau salée aux travers de deux électrodes afin de séparer les constituants de l'eau. Les ions présents en solution permettent le passage des charges électriques, ce qui induit des réactions d'hydrolyses au contact des électrodes. Sur la cathode, les charges électriques sont absorbées (protons) ce qui permet la formation d'O₂, alors que l'anode (charge négative), fournit un apport en charges électriques (protons) qui permet la formation d'H₂. Les composés de charges intermédiaires se dirigent vers les électrodes opposées (chapitre V, *Figure V-2*). Connue depuis plus de 200 ans, la production d'H₂ par électrolyse suit les lois énoncées par Michael Faraday en 1834. Le rendement moyen des électrolyseurs varie en fonction de nombreux paramètres tels que : le niveau technologique, la composition des électrodes (le platine est actuellement le meilleur catalyseur connu, mais devient de plus en plus rare et cher), le système de refroidissement, la contenance, le choix et la concentration de l'électrolyte... Certains électrolyseurs dépassent 90 % de rendement (système développé par le CEA fonctionnant à partir de vapeur d'eau à très haute température), bien que la grande majorité se situe plus autour de 50-80 %.

Plusieurs systèmes d'électrolyses existent : l'électrolyse alcaline, l'électrolyse acide utilisant des membranes de polymères conductrices de protons, ou l'électrolyse à haute température fonctionnant à des températures de 400 – 600 °C et 650 – 1000 °C suivant le système utilisé. Ces derniers sont en cours de développement et ont des rendements de l'ordre de 80 % principalement orientés vers une installation dans des centrales électriques puissantes telles que les centrales nucléaires et les centrales solaires à concentration (source : *AFHYPA*).

1.1.3.4 *Classifier l'origine de H₂ : entre couleurs et définitions*

Une classification des différents « hydrogènes » a été initiée afin d'obtenir facilement une indication sur son origine. Elle attribue une « couleur » à l'H₂ selon son procédé industriel de synthèse. Depuis les premières versions, des versions alternatives sont apparues, affinant les distinctions (*Figure I-5*). Bien que remise en cause par une nouvelle ordonnance (Ministère de la transition écologique, février 2021), ces « couleurs » restent dans de nombreux ouvrages et articles. La classification nouvellement acceptée est détaillée ci-après par ordre d'abondance.

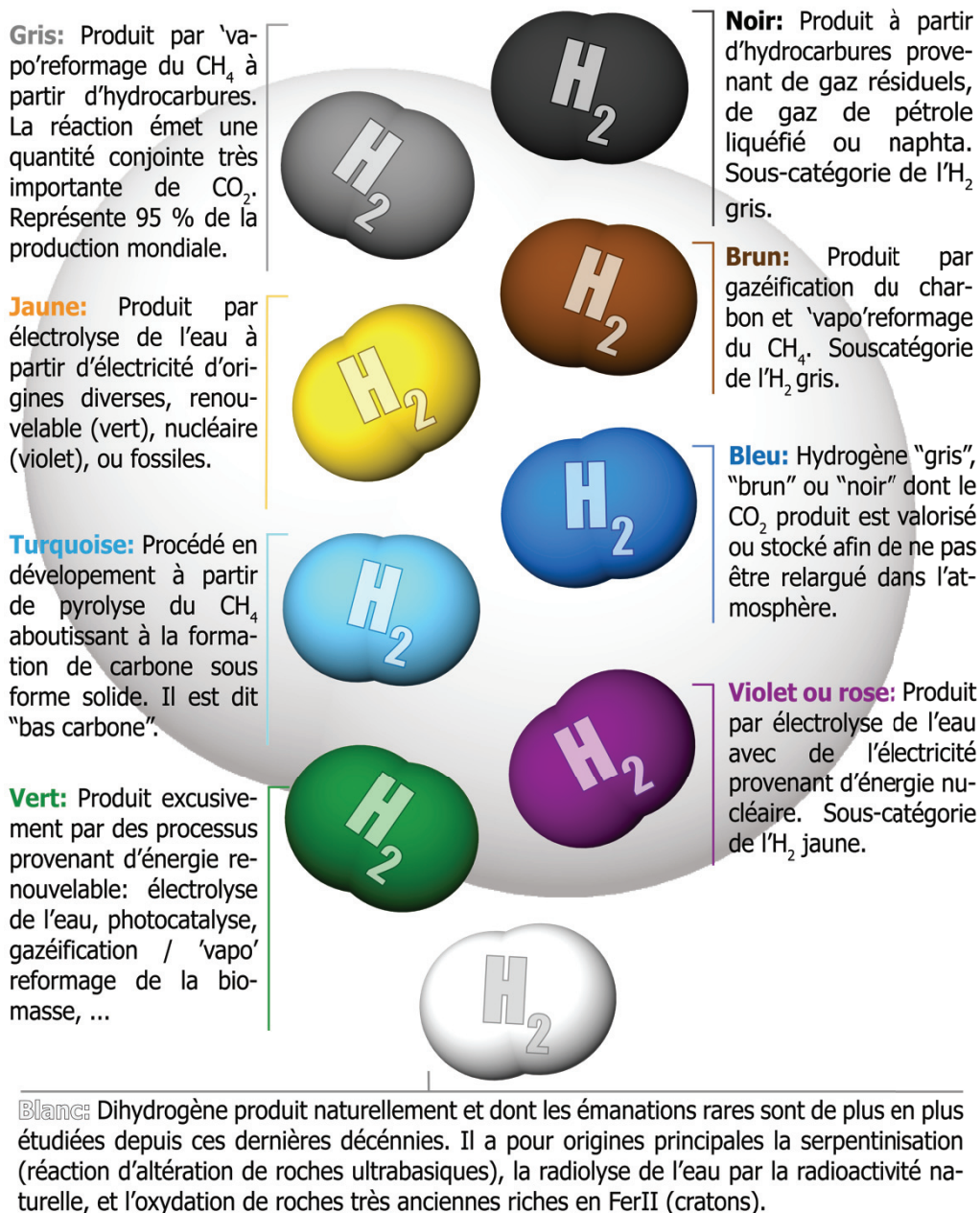


Figure I-5 Représentation schématique des différentes "couleurs" attribuées à l'Hydrogène produit industriellement. Les couleurs correspondent à des critères d'origine et d'empreinte carbone des procédés de fabrication.

-Hydrogène gris : Produit à partir de gaz naturel désulfuré via le procédé de vaporeformage, représente 95 % de la production mondiale d'H₂ industrielle. Le CO₂ produit est de l'ordre de 10 fois la quantité d'H₂ produite (environ 11 kg CO₂/kg H₂)

-Hydrogène noir : Sous-catégorie de l'hydrogène gris, on retrouve ici l'hydrogène produit par des hydrocarbures désulfurés issus des gaz résiduels de raffinerie, gaz de pétrole liquéfié ou naphta. La couleur noire faire référence au carbone source provenant d'énergies fossiles telles que le pétrole. Le procédé de production reste le reformage et vaporeformage du méthane.

-Hydrogène brun : Sous-catégorie de l'hydrogène gris attribuée à l'hydrogène issu du charbon qui, par gazéification, permet ensuite de reformer/vaporeformer le méthane en H₂.

-Hydrogène bleu : Correspond à de l'hydrogène produit par les catégories grises, brunes ou noires mais dont le CO₂ coproduit est valorisé, stocké ou recyclé afin de ne pas être relargué dans l'atmosphère. Il ne participe alors pas au bilan carbone de la production de cet H₂.

-Hydrogène turquoise : En cours de développement, il est produit par la pyrolyse du CH₄ à partir d'énergies fossiles, gaz naturels et biomasse, qui sont alors largement revalorisés.

-Hydrogène jaune : Cette catégorie comporte l'ensemble de l'H₂ produit par électrolyse/hydrolyse de l'eau à partir d'électricité d'origines diverses. Les rendements observés actuellement sont de l'ordre de 50-85 %, avec quelques systèmes en développement qui parviennent à des rendements supérieurs (90 % pour un système développé par le CEA).

-Hydrogène violet/rose : Sous-catégorie de H₂ jaune, il est produit exclusivement à partir d'électricité provenant de centrales nucléaires. Son empreinte carbone est faible, mais il provient d'une énergie dont la gestion des déchets toxiques et radioactifs est un enjeu non résolu.

-Hydrogène vert : Rassemble l'ensemble des procédés de production d'H₂ à partir d'énergies renouvelables par électrolyse, ou transformation de la biomasse (bio vaporeformage). L'empreinte carbone est limitée mais le coût actuel reste important.

-Hydrogène blanc : Cette catégorie relativement récente dans les revues sur l'hydrogène, rassemble l'H₂ d'origine naturelle (cf. partie I.2).

Les couleurs de H₂ montrent une certaine ambiguïté. Aussi, les couleurs ont été récemment abandonnées au profit de trois nouvelles catégories décrites par rapport aux attributs environnementaux de l'hydrogène (*Figure I-6*). Les définitions de l'ordonnance du 17 février 2021 ont été remises en forme par l'AFHYPAC comme suit (<https://www.afhypac.org/presse/que-faut-il-retenir-de-l-ordonnance-sur-l-hydrogene-2953/>) :

« -L'hydrogène renouvelable, produit à partir de sources d'énergies renouvelables et dont le procédé de production respecte un seuil d'émission d'équivalents de CO₂ émis par kilogramme d'hydrogène produit. Cette catégorie inclut aussi bien l'électrolyse utilisant de l'électricité renouvelable (solaire, éolien, hydraulique), que tout autre procédé de production recourant à des énergies renouvelables et « n'entrant pas en conflit avec d'autres usages permettant leur valorisation directe » (pyrogazéification ou thermolyse de la biomasse, vaporeformage de biogaz).

-L'hydrogène bas-carbone, produit à partir de sources d'énergies non renouvelables et respectant le même seuil de kgCO₂ eq/kgH₂. L'électrolyse alimentée par de l'électricité du mix électrique français serait qualifiée, ainsi que les procédés associant des techniques de captage, séquestration ou utilisation du carbone (CSUC) pouvant réduire considérablement les émissions de CO₂ en sortie d'usine.

-L'hydrogène carboné, désigne un hydrogène ni renouvelable ni bas-carbone. Sont regroupées ici les productions par des énergies fossiles, telles que l'hydrogène produit par

vaporeformage de gaz naturel (environ 11 kgCO₂/kgH₂), par gazéification du charbon (20 kgCO₂/kgH₂) ou encore par électrolyse alimentée par des mix électriques carbonés. Mais aussi potentiellement des productions à partir d'énergies renouvelables qui ne qualifieraient pas au seuil d'émission. Cela pourrait concerner par exemple de l'hydrogène produit à partir de biomasse ou de biogaz, selon la nature des intrants utilisés et l'empreinte carbone associée, ou encore en fonction des fuites de méthane prises en compte en amont. »

Il est dommage que l'H₂ naturel ait disparu de la classification. Celui-ci serait certainement à classer parmi l'hydrogène renouvelable, ou dans une quatrième catégorie spécialement dédiée. Rappelons également que l'exploitation de l'H₂ naturel n'est pas inscrite dans un cadre juridique. Il est assimilé à l'exploitation d'un gaz énergétique, cadre actuellement restreint à l'exploitation des ressources fossiles, ce que n'est pas l'H₂ naturel. Il est produit en continu, et se rapproche plutôt de l'exploration et exploitation des ressources aquifères, qui ne comprennent pas les gaz...

Reste que le secteur de l'hydrogène est en plein développement et qu'il est positif de voir que le cadre juridique progresse (notamment grâce au plan hydrogène lancé en juin 2018, puis à la mise en place récente d'un groupe d'étude sur l'H₂ à l'Assemblée Nationale porté par le député de la Dordogne Michel Delpon).

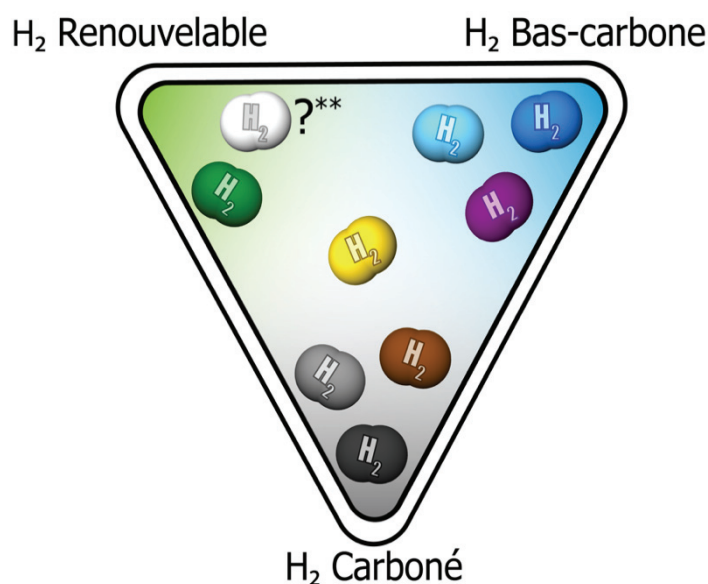


Figure I-6 Représentation schématique de l'interaction entre les deux classifications portant sur l'origine de l'Hydrogène industriel. Les positions sont données à titre indicatif afin de visualiser les liens qu'elles ont. Le cadre juridique s'applique au cas par cas en fonction de la source d'énergie utilisée (renouvelable/nucléaire/fossile), ou des émissions de gaz à effets de serre associés à la fabrication de l'H₂ (seuil en kg CO₂/kg H₂).

** Le cas de l'H₂ naturel n'entre pas dans la définition actuelle de l'H₂ renouvelable mais c'est à cette catégorie qu'il se rapproche le plus.

I.2 Partie 2 : L'hydrogène naturel, une solution alternative et complémentaire à la production industrielle ?

I.2.1 Émanations naturelles de H₂

L'hydrogène à l'état naturel est très rare sur Terre et est souvent ramené à sa concentration très faible dans l'atmosphère, de l'ordre de 0,5 ppmv. Pourtant, dans des environnements géologiques variés (*Figure I-7*), des émanations importantes d'H₂ sont observées (*Prinzhofer and Deville, 2015*). A l'échelle mondiale, leur répartition est souvent en lien avec la lithosphère océanique (dorsales lentes et ultra-lentes) et les contextes ophiolitiques, mais aussi au niveau des cratons continentaux (*Figure I-7*). On peut citer par exemple le Brésil (*Moretti et al. 2021; Prinzhofer et al. 2019*), la Russie (*Larin et al., 2015; Moretti et al., 2021; Zgonnik, 2020*), les États Unis (*Zgonnik, 2020*), l'Australie (*Moretti et al., 2021*), l'Oman (*Boulart et al., 2013; Chavagnac et al., 2013b*), la Nouvelle Calédonie (*Monnin et al., 2014*), la Nouvelle Zélande (*Gaucher, 2020*), l'Italie (*Chavagnac et al., 2013b*), l'Espagne (*Etioppe et al., 2016*) et même la France (*Dugamin et al., 2019, Lefevre et al., 2021*). Ces émanations de H₂ sont fréquemment accompagnées de méthane dont l'origine abiotique est suggérée par les données isotopiques, mais reste encore débattue (*Etioppe and Sherwood Lollar, 2013*).



©samuel BARBIER map font <http://www.cartograf.fr/monde-pays-4.php>

Figure I-7 Carte synthétique non exhaustive regroupant les principaux sites d'émanation naturelle d'H₂ présents sur terre d'après une synthèse générique des données de la littérature e.g. *Zgonnik (2020)*, et *Truche (2020)*.

Pendant de nombreuses années, l'H₂ observé dans des puits de forage ne faisait pas l'objet de beaucoup d'attentions, à cause des difficultés à le mesurer et aussi car on estimait qu'il n'existait pas naturellement, et qu'il était produit par le forage en lui-même (réaction mécanique liée au forage, réaction de pièces métalliques avec de l'eau...). De plus, sa fugacité et sa grande réactivité ne semblait pas compatible avec des gisements ou flux importants d'intérêt économique.

La compilation récente des mesures directes d'H₂ disponibles par *Zgonnik, (2020)*, semble démontrer qu'au contraire H₂ naturel est abondant, en concentrations très élevées, l'H₂ étant même le principal gaz détecté en de nombreuses localités. L'auteur distingue trois types de localités : celles à H₂ libre où H₂ est directement émis, celles à H₂ dans les inclusions fluides de différents types de roches, et enfin celles à H₂ sous forme de gaz dissous dans les eaux souterraines. Le flux annuel global de H₂ d'origine géologique serait ainsi de 23 x 10⁶ tonnes/an sur la base des mesures disponibles (*Figure I-8*). Cette valeur plancher sous-estime probablement le flux, à cause des difficultés de mesurer les émanations les plus diffuses et de très nombreux sites restant à découvrir.

En parallèle, une compilation des estimation indirectes à partir des processus réactionnels à l'origine de l'H₂ naturel proposent un flux potentiel de 10²¹ mol/ an, soit 2x10¹⁵ tonnes/an, ce qui renforce l'idée qu'il reste encore de nombreux sites à découvrir (*Klein et al. 2020*). Le nombre de sites étudiés et monitorés augmente progressivement (e.g. *Gaucher, 2020; Moretti et al., 2021; Prinzhofer et al., 2019; Prinzhofer and Deville, 2015; Truche et al., 2020; Zgonnik, 2020*). La valeur des flux d'H₂ naturel devrait croître à l'avenir, au fur et à mesure de la découverte de nouveaux sites, de l'amélioration de nos capacités de mesures et de notre compréhension des réactions à leur origine (*Gaucher, 2020; Zgonnik, 2020*).

Les origines de ces émanations ne sont pas toutes identifiées et diverses hypothèses existent (Kansas *Guélard, 2016; Guélard et al., 2017* ; Granite hyperalcalin *Truche et al., 2021* ; cratons précambrien *Lin et al., 2005; Sherwood Lollar et al., 2014, 2007*; serpentinisation... et Mondial *Gaucher, 2020; Prinzhofer and Deville, 2015; Truche and Bazarkina, 2019*). Quatre mécanismes de formation sont mis en avant et résumés sur la *Figure I-8* (*Klein et al., 2020*). L'essentiel des flux est issu de réactions d'oxydo-réduction (10¹² mol/an) ou de radiolyse (10¹⁰ mol/an) de l'eau dans certaines roches en contact avec de l'eau en profondeur. Ces deux réactions seront présentées plus en détails dans les parties dédiées qui suivent.

A la marge, d'autres réactions ont été proposées (*Figure I-8*) comme un dégazage d'H₂ profond depuis le manteau et le noyau terrestre (*Zgonnik, 2020*) ou par la rééquilibration des produits soufrés du volcanisme (*Klein et al., 2020*), et l'altération hydrothermal de granite hyperalcalins (*Truche et al., 2021*). L'H₂ pourrait également être produit par la formation de radicaux au cours de la déstabilisation mécanique des silicates impliqués dans les processus tectoniques. A cela s'ajoute la production d'H₂ par l'activité biologique directe ou indirecte par décomposition de la matière organique issue d'une activité biologique (*Klein et al., 2020*).

L'état actuel des connaissances de ces réactions a également permis de remonter aux fluctuations potentielles de production de H₂ en couplant des réactions chimiques avec des modèles de reconstruction géodynamique, limités aux dorsales pour le moment (Merdith *et al.*, 2019). Des modèles de production d'H₂ sur Mars ont aussi été proposés en considérant les réactions d'oxydoréduction et la radiolyse naturelle au sein de la croûte martienne (Tarnas *et al.*, 2018).

L'ensemble des études récentes plaide en faveur d'une production continue et importante d'H₂ naturel à l'échelle mondiale, et stimule un nombre croissant d'études visant à mieux comprendre les sources d'H₂ naturel, la variabilité des flux, et leur potentiel d'exploitation (e.g. Lefevre *et al.*, 2021; Moretti *et al.*, 2021) ; cette thèse s'inscrit dans cette démarche.

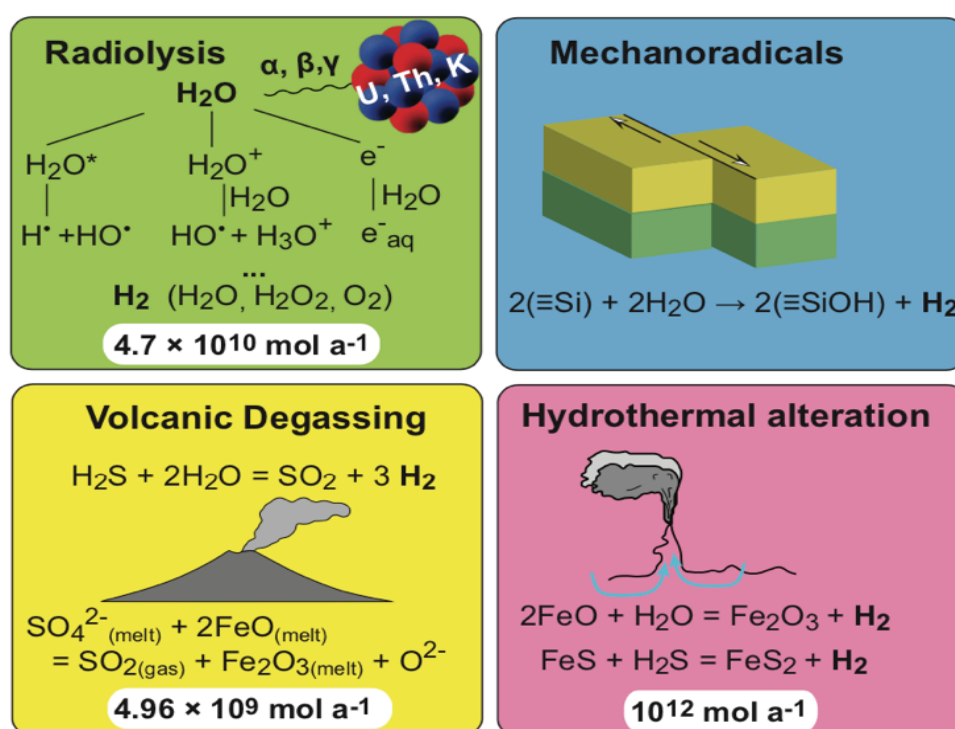


Figure I-8 Synthèse des principaux contextes géologiques à l'origine d'émanation d'H₂ natif et les flux théoriquement associés. Issue de Klein *et al.* (2020)

I.2.2 Radiolyse de l'eau

Par définition, la radiolyse (-lyse = coupure d'une liaison chimique *radio* = par rayonnement ionisant) consiste en une décomposition de la matière solide, liquide ou gazeuse, par l'action d'un rayonnement ionisant (α , β et γ). Ces rayonnements sont spontanément produits par la radioactivité naturelle, par exemple lors de la désintégration de l'Uranium, du Potassium et du Thorium présents dans les minéraux et roches. Au contact de l'eau, ces rayonnements dissocient les molécules au niveau de l'une des liaisons O-H et ainsi génèrent des radicaux H⁺ et OH⁻. Cette ionisation des molécules d'eau conduit à la formation d'H₂ et

H₂O₂ par addition de deux radicaux H⁺ et OH⁻. Ce phénomène a été découvert en 1902 par *Giesel (1902)* qui observa la formation d'H₂ et d'O₂ dans une solution de bromure de radium, très étudiée notamment au laboratoire de Marie Curie (*Duane and Scheuer, 1913; Fowler et al., 2019; Kernbaum, 1909*), et c'est en 1914 qu'André Debierne a émis l'hypothèse d'un processus chimique à l'origine de la dissociation de l'eau en H⁺ et OH⁻ (*Le Caër 2011; Debierne 1914; Giesel 1902; Giesel 1903*).

La production d'H₂ par radiolyse requiert une source de radioactivité dans une roche et un apport en eau. Elle est contrôlée par de nombreux paramètres physico-chimiques et matriciels décrits par *Ferradini and Jay-Gerin, (1999)* notamment : la concentration en soluté, la température, la pression, le pH, la nature du rayonnement, la présence d'oxygène et/ou d'hydrogène ou d'eau oxygénée (H₂O₂), l'état de la phase étudiée et de la matrice. La différence notable entre la radiolyse et les autres processus abiotiques de production d'H₂ est que ce processus coupe simplement les molécules d'eau sans charge résiduelle, et laisse ainsi en solution des espèces réductrices (H₂) et oxydantes (O₂, O⁻, ...) (*Klein et al. 2020*). Les estimations de taux de production de H₂ par radiolyse (*Lin et al., 2005*) varient de 0,03 à 3000 nmol/an aux niveaux des lithologies courantes des boucliers précambriens (greenstones - laves différenciées, basalte-andésite, terrains granito-gneissiques, et sédimentaires). La croûte précambrienne représente environ 70 % de la surface continentale actuelle (*Goodwin, 1991, Sherwood Lollar et al., 2014*). La production mondiale pourrait ainsi générer jusqu'à $4,7 \times 10^{10}$ mol H₂ par an (*Figure I-8*) (*Sherwood Lollar et al. 2014*). Pour la croûte océanique supérieure où de l'H₂ issu de la radiolyse est aussi observé (*D'Hondt et al., 2009; Dzaugis et al., 2016; Türke et al., 2015*), la production actuelle est estimée à 2×10^8 mol par an (*Worman et al., 2016*). Ces estimations varient d'une localité à une autre en fonction de la concentration de radionucléides qui varie selon les lithologies, la perméabilité et la porosité des roches ...

La radiolyse de l'eau ouvre des possibilités d'exploitation d'H₂ natif au niveau des cratons précambriens, mais suggère aussi des applications dans le cadre de la gestion des déchets radioactifs et des eaux contaminées où H₂ produit est considéré comme un déchet à ce jour (discussion lors de la réunion sur l'Hydrogène naturel à la société géologique de France, Paris, octobre 2019). Sans parler de production directe et exportable, l'utilisation *in situ* de H₂ produit sur les lieux de stockage de matériaux radioactifs peut être une possibilité de valorisation des déchets sous forme d'énergie afin d'alimenter sur place les robots électriques chargés de ranger les déchets. Ceci réduirait ainsi indirectement l'impact carbone de la gestion de ces déchets.

I.2.3 La serpentinitisation

I.2.3.1 Réactions et contextes géologiques

Les roches majoritairement impliquées dans les réactions d'oxydo-réduction à l'origine de dégazage d'H₂ naturel sont les roches ultrabasiques, de type péridotite. Leur altération hydrothermale transforme la roche en un assemblage de phyllosilicates de type serpentine ± brucite, et oxydes de Fer (magnétite) (e.g. *Mével, 2003; Thayer, 1966; Wegner*

and Ernst, 1983) : c'est la réaction de serpentinisation, qui inclut une étape de dissolution puis de précipitation de minéraux (Figure I-9). L'H₂ est alors produit par une réaction oxydoréduction couplée à cette réaction d'hydratation. L'eau oxyde les éléments réduits dissous (généralement métalliques – ici le Fe²⁺) constituant les minéraux de la roche, en retour l'eau est réduite en H₂. Ce procédé peut avoir lieu dans d'autres systèmes contenant des éléments oxydables, mais est particulièrement efficace au niveau des unités géologiques ultrabasiques riches en minéraux ferromagnésiens (ex. Fe^{II}) comme l'olivine (Réaction I-5) ou le pyroxène (Réaction I-6), qui sont très réactifs en présence d'eau dans les conditions lithosphériques (e.g. O'Hanley, 1996; Palandri and Reed, 2004).

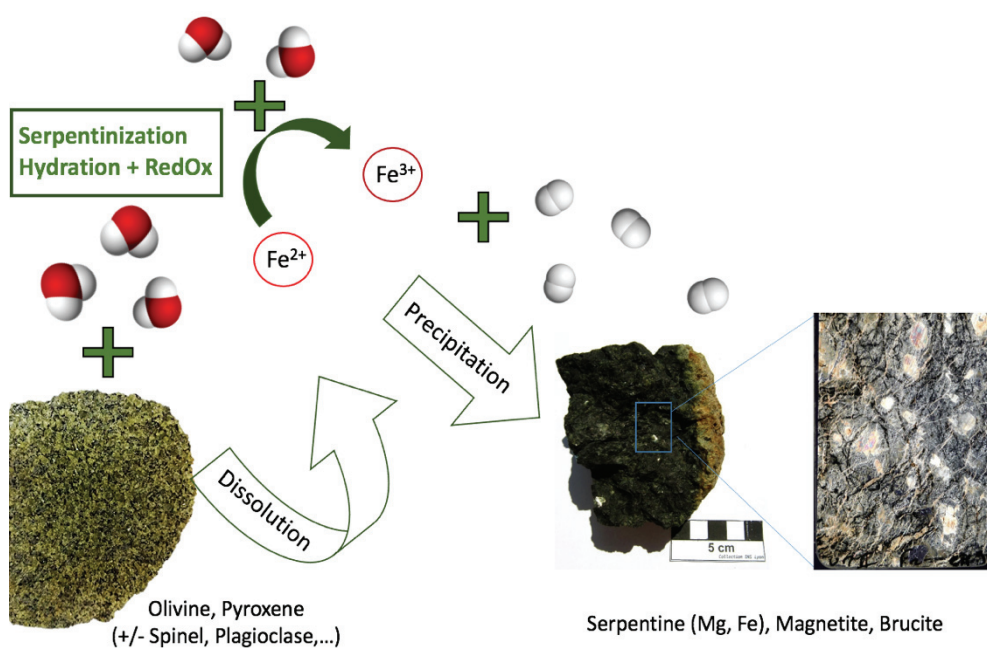
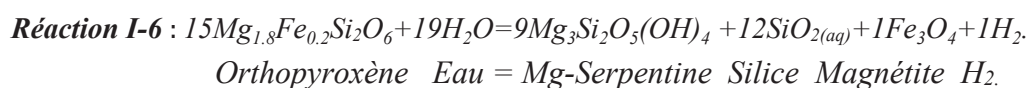
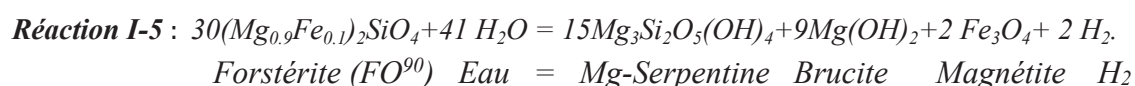


Figure I-9 Représentation illustrée de la réaction de serpentinisation

Les péridotites impliquées sont des roches du manteau, exhumées tectoniquement dans divers contextes géologiques :

- Au niveau des dorsales lentes ou ultra-lentes où les apports magmatiques sont faibles, l'exhumation des roches mantelliques profondes le long de grandes failles de détachement (e.g. Escartín et al., 2017) met en contact les roches ultrabasiques avec des fluides aqueux. Une manifestation est la présence de nombreux sites hydrothermaux à émanations abiotiques d'H₂ et CH₄ (± hydrocarbures légers). Lorsque le régime thermique est élevé par un apport magmatique sous-jacent on observe des fumeurs noirs comme au niveau du site hydrothermal de Rainbow avec des fluides de haute température jusqu'à 450 °C et des pH acides (4-5)

(Allen and Seyfried, 2003; Andreani et al., 2014; Charlou et al., 2002, 1996; Fouquet et al., 1997; German et al., 1996). A plus basse température en l'absence de source magmatique, on observe des cheminées blanches de carbonates et hydroxydes de magnésium comme à Lost City, toujours avec des émanations abiotiques d'H₂ et CH₄ (± hydrocarbures légers) dont du formate dans des fluides à température modérée (<100 °C) et pH alcalin (9-10) (Charlou et al., 2002; Delacour et al., 2005; Früh-Green et al., 2003; Kelley et al., 2005; Ludwig et al., 2006; Proskurowski et al., 2008, 2006).

- Au niveau des zones de subduction, des volcans de boue de serpentines se forment par exemple en amont des fosses océaniques (e.g. Eickenbusch et al., 2019; Fryer, 2012; Fryer et al., 2020, 1999) par déshydratation des sédiments et minéraux hydratés subductés, et libèrent de l'eau qui à son tour hydrate le coin mantellique. La serpentine alors formée est moins dense que la roche encaissante, et remonte le long des failles. Une étude récente (Eickenbusch P et al, 2019) a montré que les concentrations d'H₂, tout comme celles de formate et de CH₄, augmentent avec la distance à la fosse, et pour atteindre 1,5 mmol/kg à Asùt Tesoru (fosse des Mariannes), avec des valeurs deux fois plus élevées avec un pH alcalin de 12,4 qu'avec un pH modéré (< 10). La température des fluides varie entre 80 et 250 °C pour une distance à la fosse de 55 à 72 km environ.

- Au niveau des marges passives, des évidences de réactions de serpentinitisation sont documentées, mais sans donnée directe sur la production d'H₂ (Agrinier et al., 1996; Alt and Shanks, 1998; Beard and Hopkinson, 2000; Coltat et al., 2019; Pérez-Gussinyé et al., 2001; Pérez-Gussinyé and Reston, 2001). Ce contexte a notamment été étudié dans la thèse de C. Tichadou (2021).

- Au niveau des ophiolites, qui sont des lambeaux de lithosphère océanique obductés sur de la croûte continentale par exemple en Oman, dans les Alpes (e.g. Chenaillet), les Pyrénées (e.g. Lherz, ...) et dans près de 150 autres localités (Dilek et al., 2003; Nicollet, 2001), des émanations d'H₂ ont été documentées en Oman, en Italie (Ligure Boulart et al., 2013; Chavagnac et al., 2013b, 2013a), en Nouvelle Calédonie (Baie de Prony), ou en Turquie (Chimaera : Chavagnac et al., 2013b, 2013a; Etiopie et al., 2011; Etiopie and Sherwood Lollar, 2013; Monnin et al., 2014; Zgonnik, 2020). L'H₂ dégaze des fluides hyperalcalins de basse température < 80 °C à des pH autour de 11 (e.g. Chavagnac et al., 2013a, 2013b; Monnin et al., 2014 ;), en quantités variables (tant pour H₂ que CH₄). Les chimères sont très différentes car elles atteignent 90 %vol de CH₄ pour 10 %vol d'H₂ seulement, alors que dans les autres contextes, H₂ est toujours largement dominant.

- Aux abords des cratons, lorsque les roches sont ultrabasiques, on peut retrouver des évidences de serpentinitisation et de flux d'H₂ associés (Sherwood Lollar et al., 2007) ; dans ce contexte la radiolyse de l'eau reste le mécanisme principal (Klein, et al. 2020; Sherwood Lollar et al. 2014).

1.2.3.2 Les serpentines

Les serpentines sont une famille de phyllosilicates issues de la réaction de serpentinitisation de minéraux ferromagnésiens, contenant de très nombreuses espèces en

fonction des substitutions d'éléments tels que Al, Ni, Mn, Fe, Zn par rapport à leur composition théorique magnésienne $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Il s'agit de minéraux en feuillets de type T-O triocatédrriques, c'est à dire formés par une alternance de couche tétraédrique (T) et octaédrique (O), cette dernière étant entièrement occupée par des ions divalents dans sa configuration idéale. La couche T est composée de tétraèdres de silice SiO_4 avec pour atome central un cation Si^{IV} (substituable par Al^{III} , Fe^{III} ...). Trois atomes d'oxygène sont partagés avec les tétraèdres du même plan suivant un assemblage hexagonal. L'oxygène apical est dirigé vers la couche octaédrique. Cette dernière, notée O, possède un cation central variable selon l'espèce minérale, généralement Mg^{II} qui peut être substitué par des cations de rayon ionique similaire ou inférieur, par exemple Al^{III} , Fe^{II} , Fe^{III} , Mn^{II} , Ni^{II} et lié à des oxygènes et groupements hydroxyles. Les différents feuillets sont liés par des liaisons hydrogènes, avec une distance interfoliaire de 7,2 Å. Selon la composition chimique, de très nombreuses variétés de serpentines existent et un peu plus d'une dizaine appartiennent au groupe plus large de la série kaolinite-serpentine. Parmi les plus fréquentes, on trouve les espèces très riches en fer comme la greenalite $(Fe^{II}, Fe^{III})_{2-3}Si_2O_5(OH)_4$, la berthiérine $(Fe^{II}, Fe^{III}, Al, Mg)_{2-3}(Si, Al)_2O_5(OH)_4$, et la cronstedtite $Fe^{II}_2Fe^{III}(Si, Fe^{III})O_5(OH)_4$, d'autres moins riches en fer comme la caryopilite, la brindleyite (qui peut contenir aussi du nickel), ou des espèces riches en nickel comme la népouite $(Ni, Mg)_3(Si_2O_5)(OH)_4$ proche de la lizardite (série lizardite-népouite) et la pecoraite $Ni_3(Si_2O_5)(OH)_4$.

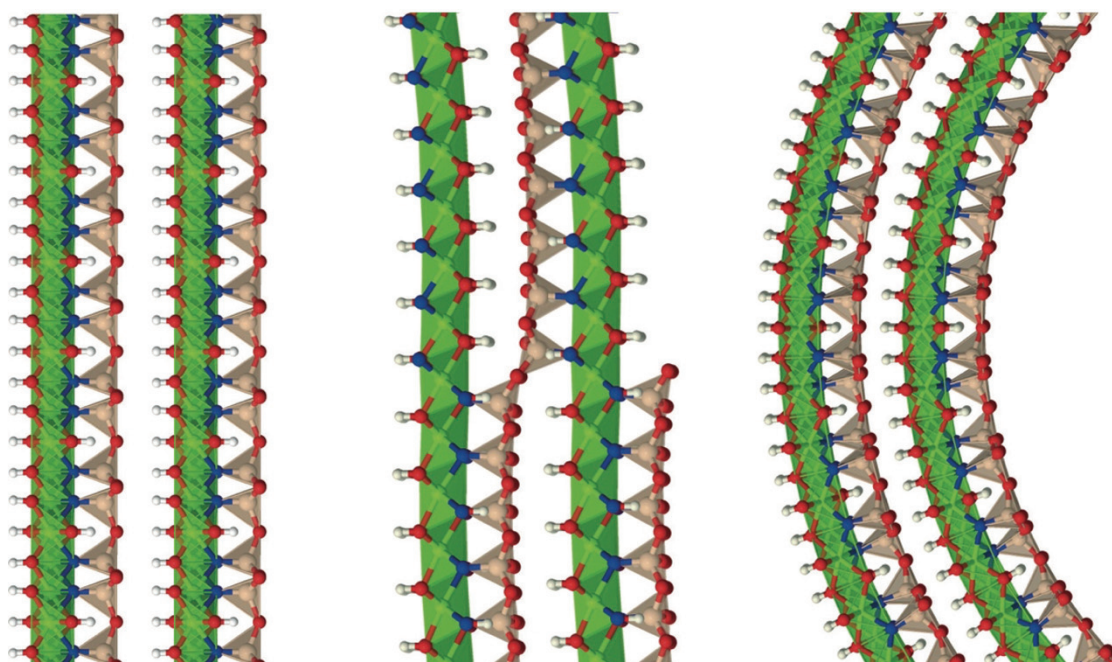


Figure I-10 Représentation schématique des modèles atomiques de la lizardite à gauche, de l'antigorite au centre et du chrysotile à droite. Les octaèdres sont représentés en vert (Mg), les tétraèdres en brun (Si), les atomes d'oxygène liés sont en bleu, et ceux non liés en rouge. Modifié d'après Demichelis et al (2016).

Dans le cas d'une serpentine idéale purement magnésienne, la dimension latérale des couches T et O diffère légèrement (3-5 %). Ce désaccord paramétrique induit une distorsion

de la structure pour assurer sa stabilité (Andreani, 2003; Auzende, 2003; Baronnet et al., 2006, 1994; Devouard et al., 1997; Grauby et al., 1998; Wicks and Whittaker, 1975). Trois principaux polytypes en résultent : l'antigorite, la lizardite et le chrysotile. représentés en *Figure I-10*.

La lizardite accommode le désaccord paramétrique (*Figure I-11-D*) par la une rotation des tétraèdres (Mellini, 1982; Mellini and Zanazzi, 1987). Le chrysotile s'enroule sur lui-même autour de l'axe [100] (*Figure I-10*) avec les octaèdres à l'extérieur, ce qui conduit à un habitus fibreux (*Figure I-11-A*). L'enroulement peut aussi aboutir à des serpentines coniques (*Figure I-11-C*) (Andreani, 2003; Andreani et al., 2007; Baronnet et al., 2006; Grauby et al., 1998). Au-delà d'un diamètre critique, l'enroulement devient trop énergétique, et est compensé par une polygonisation en secteurs plats des feuillets formant ainsi une serpentine polygonale (*Figure I-11-B*, Baronnet et al., 1994; Devouard, 1995; Devouard et al., 1997; Grauby et al., 1998). L'antigorite accommode le désaccord paramétrique par une courbure et un renversement périodique des couches tétraédriques (*Figure I-10 et Figure I-11-E*). Un dernier type a aussi été identifié, avec une morphologie 'polyédrale' (Andreani et al., 2008; Baronnet et al., 2006, *Figure I-11-F*) dont l'occurrence serait liée à la présence de cations trivalents (Fe^{III} ou Al^{III}) dans sa structure.

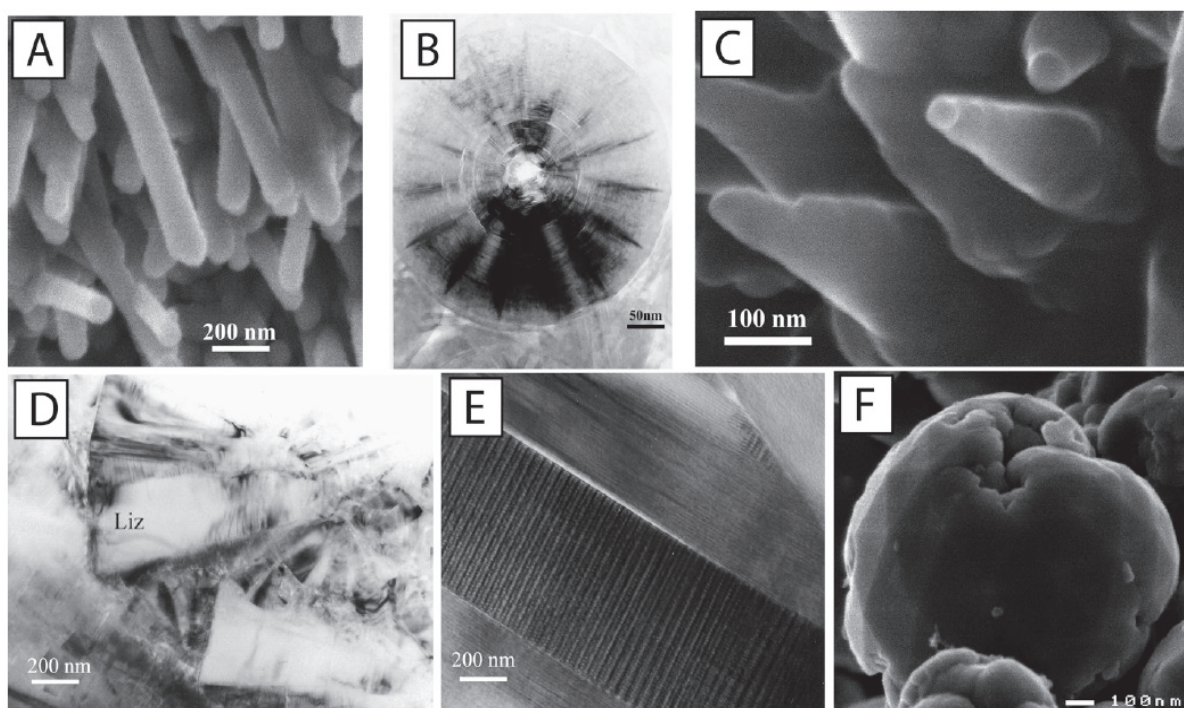


Figure I-11 Images MEB (A, C, F) et MET (B, D et E) de 5 variétés structurales de serpentines, avec : A) chrysotile B) serpentine polygonale, C-D) lizardite, E) antigorite, F) serpentine polyédrale (Andreani et al., 2008)

Seuls deux types de serpentine sont considérés comme stables, la lizardite et l'antigorite. Leurs champs de stabilité recouvrent des conditions P-T différentes, la lizardite est stable à plus basse température (< ~350 °C) et pression (< 1-2 GPa) que l'antigorite typique des zones de subduction (Schwartz et al., 2013). Des études récentes ont cependant

démonstré que la teneur en Si du fluide pouvait conduire à la formation d'antigorite dans des gammes de pression plus basses typiques des dorsales (Roumèjon et al., 2019). Le chrysotile est généralement secondaire et associé à des porosités, et est ainsi considéré comme une espèce métastable (Normand et al., 2002). De la même manière, sur la base d'observations naturelles et expérimentales, la serpentine conique se formerait le plus loin de l'équilibre, suivie du chrysotile puis de la serpentine polygonale, avant d'atteindre la lizardite, stable (Andreani et al., 2008, 2007; Baronnet et al., 1994; Devouard, 1995; Grauby et al., 1998; Normand et al., 2002). Une synthèse des champs de (méta-)stabilité des 3 principaux polytypes est proposée Figure I-12 (Andreani et al. 2007 à partir d'études expérimentales, théoriques et naturelles de (1) Johannes, 1968, (2) Chernosky, 1973, (3) Evans et al., 1976, (4) Caruso and Chernosky, 1979, (5) Chernosky Jr et al., 1988, (6) O'Hanley and Wicks, 1995, et (7) Evans, 2004). Le rôle de l'aluminium sur l'accroissement du domaine de stabilité de la lizardite est également illustré.

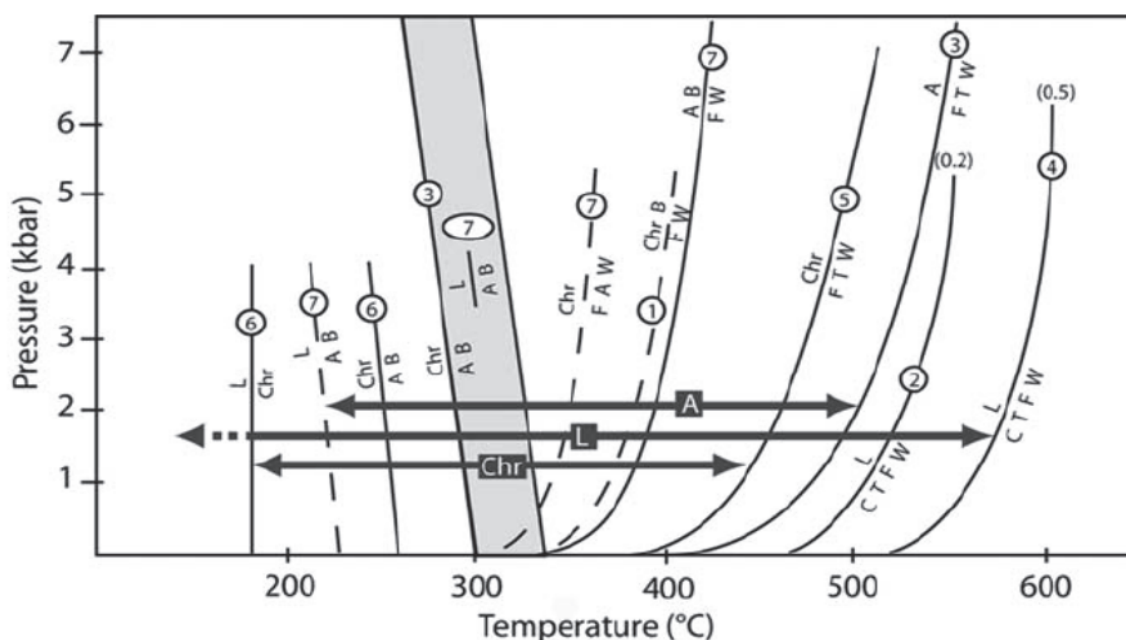


Figure I-12 Diagramme P-T du champ de stabilité des trois principaux polymorphes de serpentines (Andreani et al. 2007) réalisé avec les données compilées à partir des études expérimentales, théoriques et naturelles de (1) Johannes [1968], (2) Chernosky [1973], (3) Evans et al. [1976], (4) Caruso et Chernosky [1979], (5) Chernosky et al. [1988], (6) O'Hanley et Wicks [1995], et (7) Evans [2004]. Des courbes complémentaires du système MASH sont ajoutées pour représenter le champ de stabilité élargi de la lizardite en fonction de sa teneur en Al, xAl ($xAl = 0,2$ équivaut à $Al_2O_3 = 3,7\%$ en poids, et $xAl = 0,5$ équivaut à $Al_2O_3 = 9,2\%$ en poids). A, antigorite ; B, brucite ; C, chlorite ; Chr, chrysotile ; L, lizardite ; F, forstérite ; T, talc ; W, H_2O .

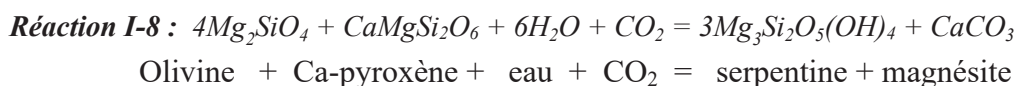
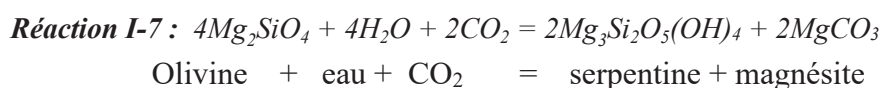
Compte tenu de la taille des grains souvent submicroniques, l'identification des serpentines au microscope optique est le plus souvent texturale (e.g. Andreani et al., 2008). Une identification plus précise des types de serpentine peut être faite par spectroscopie Raman pour les 3 espèces principales (Andreani et al., 2008; Petriglieri et al., 2015; Wang et al.,

2015). Leur observation au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse par dispersion en énergie des rayons X (EDX) permet également d'identifier le polymorphe et d'estimer leur composition. Pour une description encore plus fine de leur structure et de leur composition sur monocristal, la microscopie électronique à transmission reste indispensable.

1.2.3.3 Réactions associées

L'altération hydrothermale des minéraux ferromagnésiens peut entraîner d'autres réactions aboutissant à des assemblages variés (*Figure I-13*), selon la composition du fluide aqueux percolant. Si la nature de ce dernier n'est pas toujours bien connue dans les systèmes naturels, il est classique de rencontrer des péridotites altérées en un assemblage de talc-chlorite-amphibole caractéristique d'un métasomatisme siliceux, alumineux et/ou calcique (e.g., *Boschi et al., 2006*). La capacité de ces réactions à produire H₂ reste peu documentée. La possibilité d'insertion de Fe³⁺ oxydé dans la structure de la chlorite (*Munoz et al., 2006*) ou de l'amphibole rend possible la réduction de l'eau, sans formation de magnétite.

La présence de carbonates, en remplacement des minéraux primaires ou des serpentines, témoigne de la fréquente circulation de fluides enrichis en CO₂ ou ions (bi)carbonates (e.g., *Kelemen et al., 2011; Noël et al., 2018*) et de l'efficacité de la réaction de carbonatation dans ces systèmes ultrabasiques. Ces réactions (Réaction I-7 ; Réaction I-8) sont d'ailleurs envisagées pour le stockage industriel durable des excédents de CO₂ atmosphérique (*Kelemen and Matter, 2008*). Deux exemples d'équation de serpentinisation couplée à la carbonatation sont proposés :



Cependant, la présence dans les fluides d'espèces redox sensibles comme le carbone, interroge sur une éventuelle consommation de H₂ produit par serpentinisation par des réactions de réduction. Cette hypothèse est soutenue par les dégazages de CH₄ et hydrocarbures (HC) légers (type alcanes) avec un signal isotopique abiotique au niveau des émanations d'H₂ naturel dans des contextes variés (e.g. *Eickenbusch et al., 2019; Etiope et al., 2018; Etiope and Sherwood Lollar, 2013; Lang et al., 2006; Proskurowski et al., 2008, 2006*).

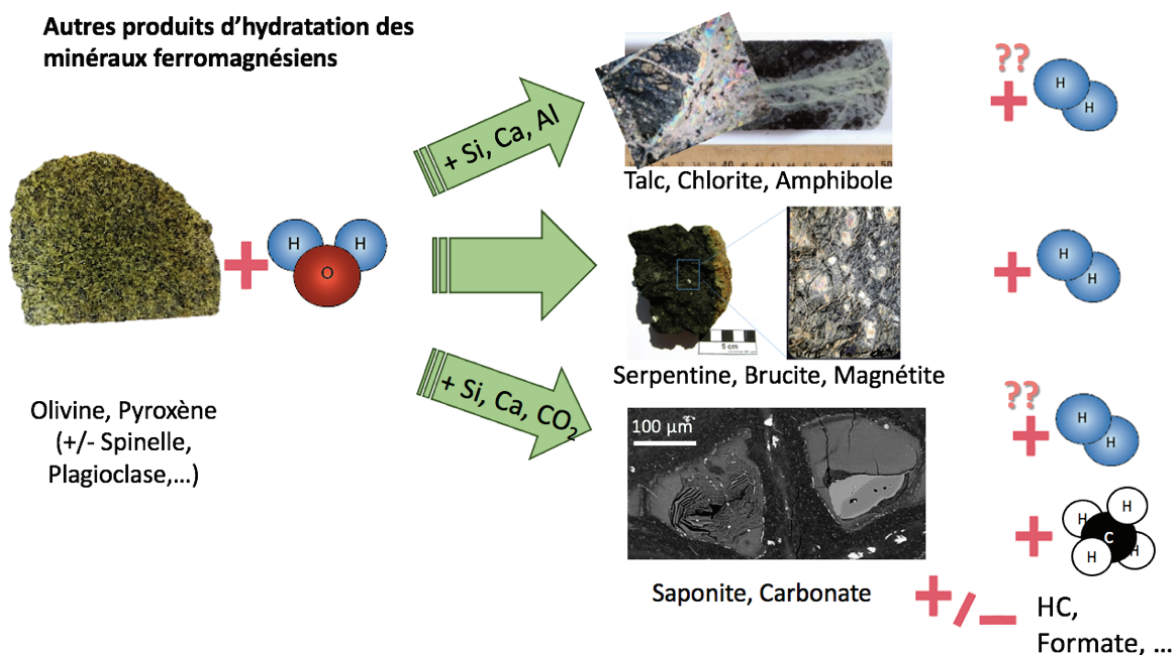
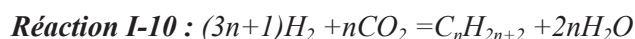
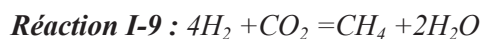


Figure I-13 Exemple de produits issus de l'hydratation des minéraux ferromagnésiens en fonction de la chimie des fluides réactionnels

Les réactions à l'origine de ces composés organiques volatils sont généralement empruntées aux procédés de synthèses industriel de Sabatier (Réaction I-9) ou Fischer-Tropsch (Réaction I-10) (Szatmari, 1989). Ces deux réactions réalisent la synthèse de méthane (\pm HC) à partir d' H_2 et de CO_2 ou CO sous forme de gaz secs et en présence de catalyseurs métalliques. Pourtant dans les système naturels, la formation d' H_2 est souvent accompagnée de CO_2 plutôt que de CO et se déroule en milieu aqueux. On distingue alors classiquement deux variantes géologiques aux réactions Sabatier et Fischer-tropsch classiquement nommées réactions « de type » Sabatier et « de type » Fischer-Tropsch (FTT ou Fischer-Tropsch Type) (e.g., Charlou et al., 1996; Konn et al., 2009; Lazar et al., 2012; McCollom, 2016; McCollom et al., 2010; McCollom and Seewald, 2001; Seewald et al., 2006; Truche et al., 2020).



Bien que favorable thermodynamiquement à basse température, la formation de CH_4 à partir de H_2 et CO_2 dans les conditions classiques de serpentinisation (< 400 °C) est extrêmement lente, inhibée cinétiquement à l'échelle de temps des réactions expérimentales (McCollom, 2013). Aussi l'efficacité de divers catalyseurs métalliques représentatifs des systèmes naturels ultrabasiques a-t-elle été testée sans pour autant aboutir à un consensus sur leur efficacité (cf. chapitre II.2 et références associées). La présence d'une phase gaz dans le système pourrait faciliter la réaction de Sabatier, avec ou sans catalyseurs (e.g. McCollom 2016 ; Etioppe and Ionescu, 2015). Dans la nature, ces problèmes cinétiques peuvent être

compensés par des temps de réaction longs au sein de microréacteurs naturels fermés. Alternativement, il a été proposé que l'essentiel des flux de CH_4 et alcanes légers observés aux dorsales, et potentiellement au niveau des ophiolites, proviendrait de l'ouverture tardive d'inclusions fluides piégées dans les reliques de minéraux primaires lors de l'altération précoce de la roche en profondeur (Andreani *et al.*, Submitted ; Klein *et al.*, 2015b, 2019; McDermott *et al.*, 2015).

Cette cinétique lente ouvre aussi la voie à des réactions intermédiaires et à des produits organiques métastables (travaux d'Everett Shock ; e.g. Shock, 1993, 1992; Zolotov and Shock, 1999, 2000). Les fluides issus des systèmes hydrothermaux océaniques contiennent des composés organiques de nature variée (e.g. acides organiques, alcools, acides aminés, composés aromatiques, cf. Andreani *et al.*, Submitted; Andreani and Ménez, 2019; Konn *et al.*, 2009; Ménez *et al.*, 2018; Pisapia *et al.*, 2018; Sforza *et al.*, 2018) dont l'origine est généralement attribuée à l'activité biologique ; pourtant il est théoriquement possible d'en former dans les conditions réductrices imposées par la serpentinisation dans la partie supérieure de la lithosphère (Seewald *et al.* 2006; Shock 1992; Zolotov and Shock 1999; Zolotov and Shock 2000).

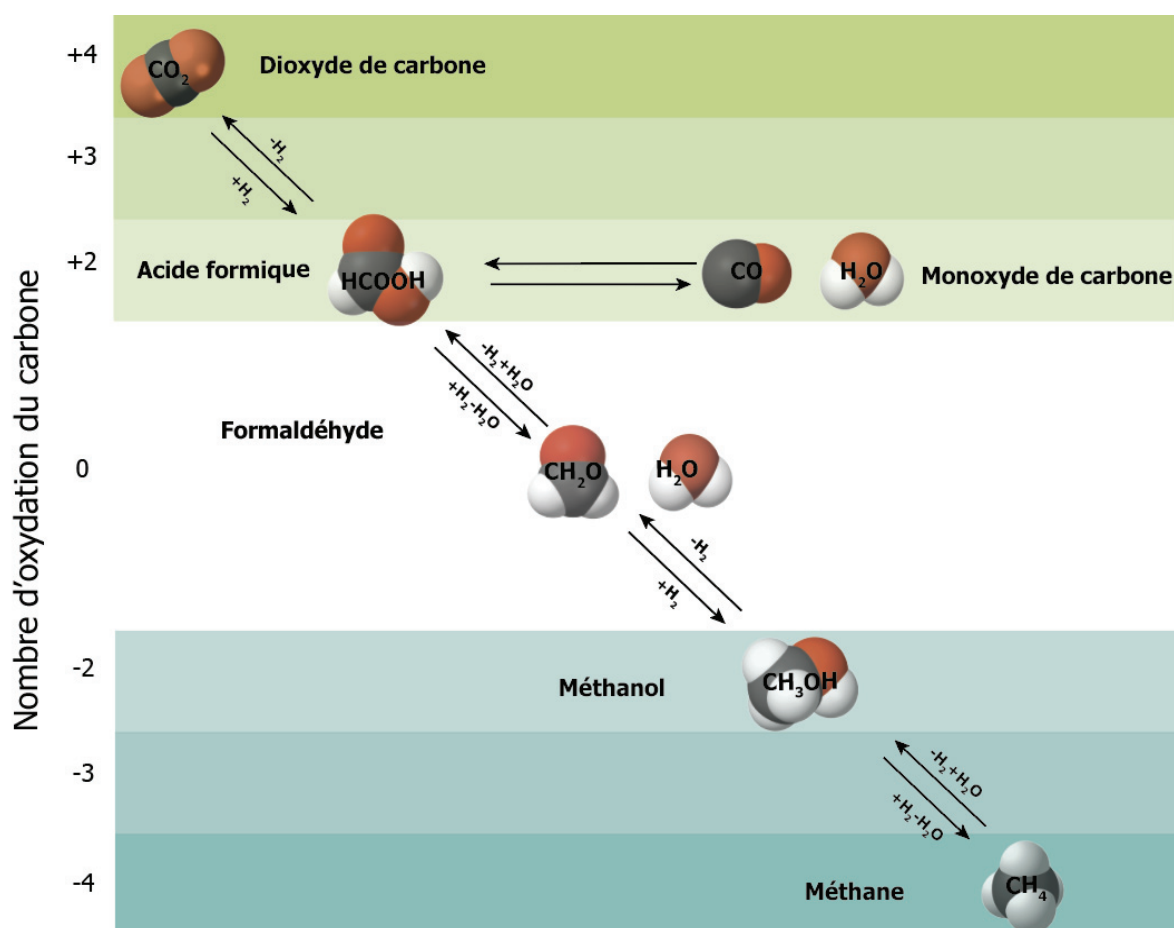


Figure I-14 Représentation schématique d'un chemin de réaction redox de formation de CH_4 à partir de CO_2 ou de CO en conditions hydrothermales, avec des espèces intermédiaires. Modifié d'après Seewald *et al.*, (2006).

Dans le système C-O-H et en absence de phases minérales, des expériences ont montré que la réduction de CO ou CO₂ en méthane peut par exemple suivre le chemin réactionnel complexe illustré dans la *Figure I-14* (modifiée d'après *Seewald et al. 2006*). Des composés intermédiaires comme l'acide formique, le formaldéhyde ou le méthanol peuvent se former en équilibre métastable avec CO₂ et CH₄. D'autres réactions pourraient aussi exister, impliquant d'autres composés organiques. Il est intéressant de noter que du formate considéré comme abiotique, est mesuré aux événements hydrothermaux océaniques qui émettent des fluides alcalins de moyenne à basse température au niveau des volcans de boue des Marianne, à Lost City et au niveau des ophiolites (*Eickenbusch et al., 2019; Fryer et al., 2020; Klein et al., 2015b; Lang et al., 2006; Sherwood Lollar et al., 2021*). Le devenir du formate au cours de la serpentinisation est étudié plus en détail dans le chapitre VI. Les intermédiaires métastables pourraient aussi être des produits organiques condensés (matériel dit carbonacé), similaires à ceux observés ou attendu dans certaines météorites (e.g. *Ferroir et al., 2010; Pizzarello et al., 2006; Vinogradoff et al., 2017, 2020*). Les observations menées ces dernières années sur les roches altérées de la lithosphère océanique ont montré la formation de matériel carbonacé ou d'acides aminés abiotiques au sein de la roche, potentiellement aidés par les réactions minérales locales (*Andreani et al., Submitted; Andreani and Ménez, 2019; Ménez et al., 2018; Pisapia et al., 2018; Sforza et al., 2018*). Cette hypothèse est renforcée par des données expérimentales et de modélisation (e.g. *Andreani et al., Submitted; Andreani and Ménez, 2019; Dufaud et al., 2009; McCollom, 2016; Milesi et al., 2015; Seewald et al., 2006*).

Approfondir nos connaissances sur la spéciation du carbone dans des environnements en cours de serpentinisation a des implications majeures pour l'optimisation de la production de H₂, le stockage et la valorisation du CO₂, et enfin l'étude de l'origine et du maintien de la vie sur des planètes primitives ou en conditions extrêmes (*Figure I-15*). Les environnements de ce type sont parmi les plus favorables à l'émergence de la vie et la serpentinisation est une réaction potentiellement très répandue dans le système solaire (e.g. *Choukroun et al., 2010; Ehlmann et al., 2010; Oze and Sharma, 2007; Schulte et al., 2006*), et permet d'expliquer la présence d'H₂ ± CH₄ par exemple dans les geysers de gaz détectés sur Encelade par la mission Cassini (*Figure I-16*) (e.g. *Waite et al., 2017*).

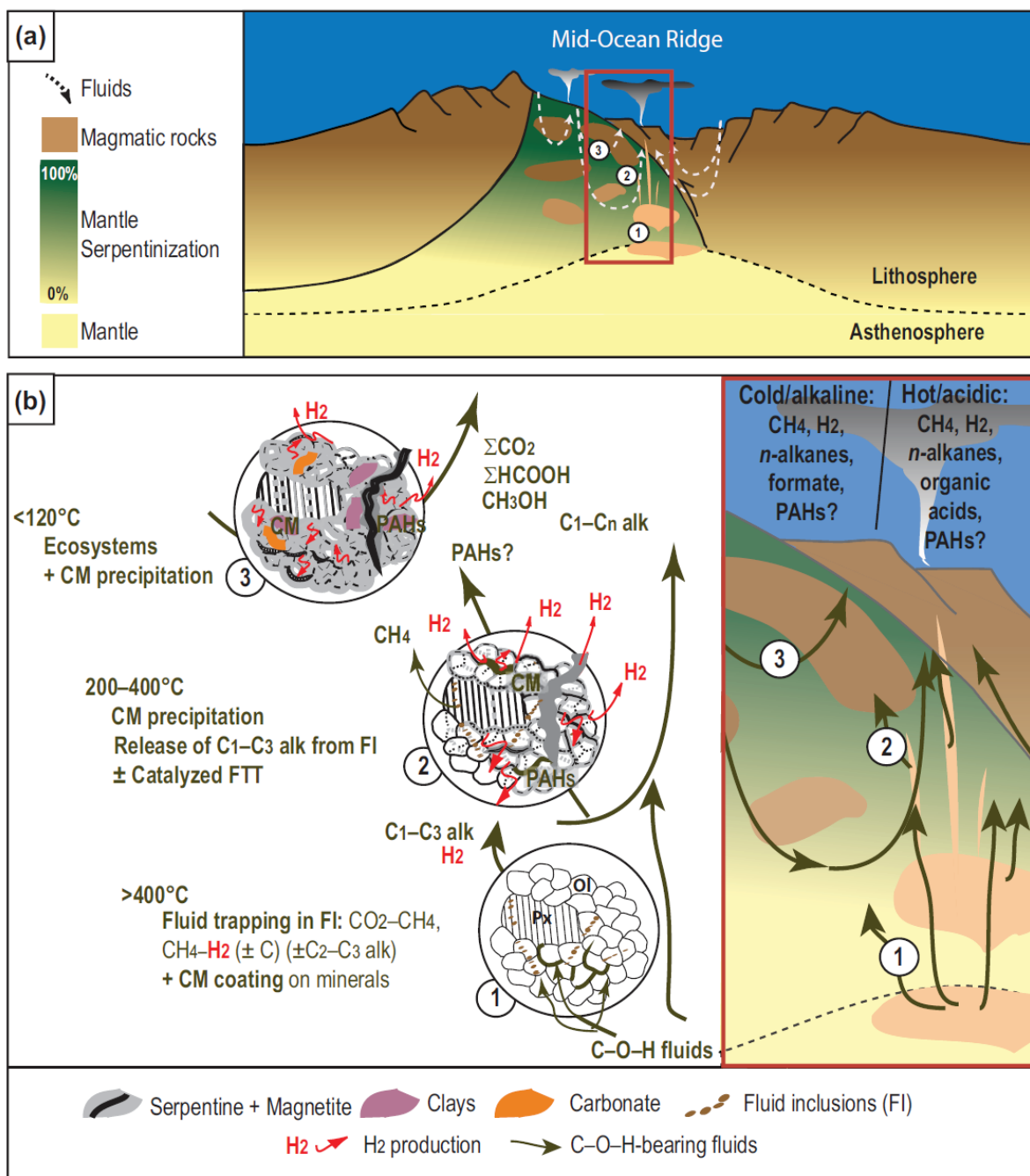


Figure I-15 Schéma interprétatif des principales étapes réactionnelles affectant le carbone dans la lithosphère océanique au cours d'interactions fluide/roche. a) Lithosphère océanique hétérogène formée aux dorsales lentes par exhumation tectonique du manteau montrant, b) Zoom avec résumé en trois étapes réactionnelles principales réduisant le carbone (Andreani and Menez, 2020). Abréviations : CM=Matière Carbonacée ; FTT = réaction de type Fischer-Tropsch ; alk=alcanes ; PAH=Hydrocarbures Poly-aromatiques.

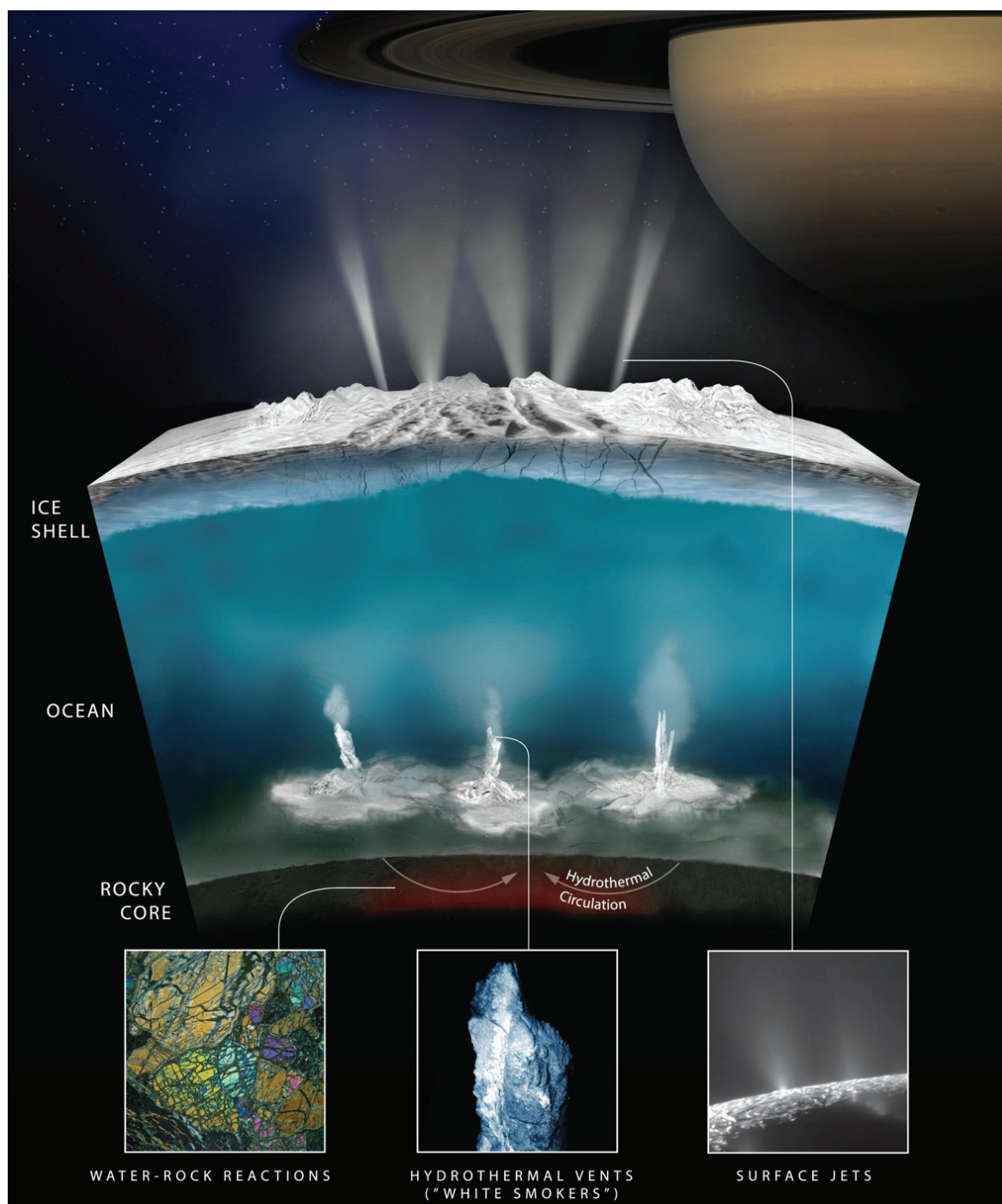


Figure I-16 Schéma d'interprétation de l'origine de H_2 observé sur Encelade par la mission Cassini (NASA). H_2 serait issu de la serpentinisation de la roche présente au fond de l'océan de cette lune glacée de Saturne. NASA/JPL-Caltech/Southwest Research Institute.

II. : Etat de l'art des données expérimentales sur la serpentinisation et la production de gaz associée

La réaction de serpentinisation est associée à la production d'H₂; cependant dans la littérature les expériences hydrothermales présentées s'organisent en deux ensembles, les unes sur la cinétique de serpentinisation, c'est à dire sur la quantité de roche consommée ou de minéraux produits pendant la réaction sans nécessairement mesurer des fluides, les autres sur la cinétique de production d'H₂ (et autres composés volatils) par la réaction, sans une quantification systématique des produits liquides et solides associés. Pour plus de clarté, mais aussi parce que nous avons réalisé une étude approfondie par datalogie des données sur la production de H₂ et CH₄, l'état de l'art expérimental est organisé en deux parties. Une synthèse des résultats majeurs de cette analyse a influencé la suite de la thèse au travers du choix des paramètres expérimentaux à tester et est proposée à la fin.

II.1 Partie 1 : Études expérimentales de la réaction de serpentinisation

Nous nous intéressons ici à la mesure de la cinétique de serpentinisation. Les expériences hydrothermales sont le plus souvent réalisées dans des réacteurs fermés (cf. bibliographie de la base de données partie II.2.1). Il s'agit d'autoclaves fonctionnant à moyenne (MT) à haute température (HT), soit quelques centaines de degrés et à moyenne pression (MP) c'est à dire quelques centaines de bars. Ils forment une cellule réactionnelle en Hastelloy[®] ou titane (e.g. *Marcaillou et al., 2011*), ou sont constitués en plus de cellules flexibles en or ou titane (e.g., *Berndt et al., 1996; Grozeva et al., 2017; Jones et al., 2010; Klein et al., 2015a; Klein and McCollom, 2013; Lazar et al., 2012; McCollom et al., 2016, 2020b; McCollom and Seewald, 2001, 2003; Seyfried et al., 1987, 2007; Syverson et al., 2017*), ou encore en Téflon[®] (e.g., *Lafay et al., 2012*). A plus haute pression encore de l'ordre de quelques milliers de bars (HP), les expériences sont réalisées dans des capsules d'or (e.g., *Huang et al., 2016, 2015; Malvoisin et al., 2012*), ou de platine (e.g., *Dufaud et al., 2009*) ou bien en cellule à enclume de diamant (CED) (e.g., *Andreani et al., 2013a; Lamadrid et al., 2021; Pens et al., 2016*). A basse température (50 - 120 °C, BT) et basse pression (de l'ordre du bars, BP), les réacteurs sont des flacons d'incubation (e.g., *Mayhew et al., 2013; McCollom and Donaldson, 2016; Miller et al., 2017; Neubeck et al., 2011, 2014; Okland et al., 2014*).

Le matériel initial est le plus souvent de la poudre d'olivine, plus rarement de périclase ou de pyroxène et encore plus rarement de petites carottes ou fragments de roche (*Klein et al., 2015a; Malvoisin and Brunet, 2014*), en particulier pour les expériences de percolation (*Andreani et al., 2009; Escario et al., 2017; Escario, 2018; Godard et al., 2013; Peuble et al., 2015b, 2015a, 2018*). La mesure de l'avancement de la réaction repose sur l'analyse des produits par DRX, Raman, MEB-EDX, ou ATG et la quantité d'H₂ est souvent estimée à partir de la mesure du Fe^{III} (*Malvoisin et al., 2012; Marcaillou et al., 2011*). Les mesures d'H₂ sont rares (*Huang et al., 2017, 2016, 2015*).

Dès les premières expériences (*Martin and Fyfe, 1970; Wegner and Ernst, 1983*), les principaux paramètres contrôlant la réaction mis en avant sont : la taille de grains, la température, la pression, le rapport eau/roche, et la composition du protolithe. L'effet de ces paramètres (exception faite de la taille de grain) peut être discuté à partir de la *Figure II-1*,

modifiée après Lamadrid et al., 2021) et reprise de *McCollom et al.*, (2016), à partir d'une synthèse de données comparables sur la cinétique de serpentinisation (tailles de grains similaires converties en flux à l'aide du modèle de particule Shrinking). J'ai reporté la progression de la réaction en flux ($\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$) en fonction de T en utilisant les valeurs de serpentinisation de la littérature, ainsi que le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$ (temps nécessaire à serpentiniser 50 % de la roche initiale), afin d'indiquer l'échelle de temps. En effet, les taux de réactions s'étalent sur 4 ordres de grandeurs.

- **La température** optimale de serpentinisation de l'olivine est située entre 250-310 °C (*Figure II-1*) expérimentalement (e.g. *Malvoisin et al.*, 2012; *Martin and Fyfe*, 1970; *McCollom et al.*, 2016; *Wegner and Ernst*, 1983) et thermodynamiquement (e.g. *Allen and Seyfried*, 2004; *Klein et al.*, 2009; *Leong and Shock*, 2020; *McCollom and Bach*, 2009); l'optimum est visible par la forme en cloche des taux de réaction en fonction de T sur la *Figure II-1*. Les cinétiques des réactions varient un peu selon les méthodes d'analyse (entre 0,5 et 1 unité log). Cet optimum correspond bien aux températures de serpentinisation estimées au niveau des dorsales par analyses isotopiques entre 250 et 350 °C (*Andreani et al.*, 2014; *Rouméjon et al.*, 2015), bien que des températures plus élevées aient parfois été proposées (400-500 °C; *Agrinier and Cannat*, 1997; *Früh-Green et al.*, 1996). L'orthopyroxène est plus réactif au-delà de 350°C où il peut aussi former de la serpentine et du talc (e.g. *Allen and Seyfried*, 2003; *Martin and Fyfe*, 1970; *McCollom et al.*, 2020b; *Ogasawara et al.*, 2013; *Schott and Berner*, 1985; *Wegner and Ernst*, 1983). Peu de données expérimentales sont disponibles sur la serpentinisation au-delà de 400 °C (*Figure II-1*) ou le sont alors à plus haute pression (> 1 kbar) (*Dufaud et al.*, 2009; *Huang et al.*, 2020, 2016). Il en est de même à T < 200 °C où quelques études ont montré que la serpentinisation est lente, la formation de magnétite inhibée, et Fe^{III} est incorporé dans les serpentines (*McCollom et al.*, 2020a; *Seyfried et al.*, 2007). A plus basse température encore < 100 °C, les études réalisées à quelques bars de pression se sont focalisées sur la production de H₂, et suggèrent des cinétiques 10 à 10 000 fois plus lentes (cf. partie II.2). Cependant, les interprétations divergent : certains attribuent les très faibles teneurs en H₂ à de la contamination (*McCollom and Donaldson*, 2016), d'autres observent une production d'H₂ significative attribuée à de la serpentinisation (*Mayhew et al.*, 2013; *Miller et al.*, 2017; *Neubeck et al.*, 2011, 2014; *Okland et al.*, 2014). A l'exception d'évidences de dissolution des olivines ± pyroxènes grâce au suivi des cations en solutions, les observations expérimentales de serpentinisation sont rares (quelques minéraux secondaires tels que des phyllosilicates proches du talc, et des traces de serpentines), et sans estimation directe du pourcentage de serpentinisation. L'absence de production de magnétite a été notée avec la production de talc métastable enrichi en Fe^{III} (*Neubeck et al.*, 2014), et la présence de minéraux à structure spinelle est supposée avoir un effet catalytique sur la production d'H₂ à basse température (*Mayhew et al.*, 2013). L'étude de *Miller et al.*, (2017) montre que la production d'H₂ à BT dans les systèmes naturels serait plutôt associée à la dissolution rapide de la brucite (± riche en Fe^{II}) issue d'une première étape réactionnelle de la roche puis à l'oxydation du Fe^{II} qu'elle contenait pour former de la magnétite (Oman).

- **La pression** accélère d'un à deux ordres de grandeur la serpentinisation de l'olivine (*Figure II-1*). Ce rôle positif connu depuis les toutes premières expériences (*Martin and Fyfe, 1970; Wegner and Ernst, 1983*) est souvent sous estimé et peu discuté dans la littérature (cf II.2.3). La pression joue pourtant un rôle important sur la spéciation et la mobilité des éléments en solution (e.g., *Manning, 2006*).

- **La taille de grain** joue un rôle crucial via la surface réactionnelle disponible (e.g. *Lafay et al., 2012; Malvoisin et al., 2012; Wegner and Ernst, 1983*), plus la taille des grains diminue, plus la surface réactionnelle est grande. Par exemple, la cinétique de serpentinisation augmente d'un facteur 20 lorsque la taille des grains diminue de 50 à 5 μm à 300 °C (*Malvoisin et al., 2012*).

- **La chimie du fluide** : tout d'abord une activité en eau suffisante est bien évidemment déterminante dans cette réaction d'hydratation qui voit sa cinétique diminuer et la stabilité de l'olivine augmenter avec une diminution de l'activité en H_2O (*Frost and Beard, 2007; Lamadrid et al., 2021*). Ce paramètre est contrôlé par l'accessibilité de l'eau aux surfaces réactives, facteur limitant dans les systèmes naturels ou bien dans les expériences sur carottes de roche (*Godard et al., 2013; Malvoisin and Brunet, 2014*).

- **La nature du protolithe** affecte les assemblages produits, la distribution du fer et l'optimum de température de la serpentinisation (*Klein et al., 2013*). La présence de pyroxène dans l'assemblage de départ semble favorable à cinétique de serpentinisation (*Allen and Seyfried, 2003; Huang et al., 2017; McCollom et al., 2020a; Ogasawara et al., 2013*). Les pyroxènes accroissent en effet l'activité en Si du système et favorisent la formation de serpentine au détriment de la brucite et de la magnétite. Le Fe^{III} résultant de la production de H_2 est alors accommodé par les serpentines. Pour une forte activité en Si, l'oxydation du Fe^{2+} devient limitée (*Frost and Beard, 2007; Syverson et al., 2017*), comme dans les pyroxénites (*Klein et al., 2013*). Cependant, pour des compositions modales standard de péridotites (type harzburgites ou lherzolites) et $T < 350$ °C, la réactivité des pyroxènes est limitée, l'oxydation du fer reste active, avec une distribution du Fe^{III} dans la serpentine et/ou la magnétite.

- **Un pH élevé est favorable à la serpentinisation** de l'olivine et à la production d' H_2 , avec une quantité plus importante de fer stocké dans l'iowaite, le chrysotile, ou lizardite et peu de magnétite (*McCollom et al., 2020b; Syverson et al., 2017*). A BP (Psat) et $T < 200$ °C (MT), des conditions basiques ou alcalines peuvent même compenser l'effet de la basse T (*Lafay et al., 2012; Figure II-1*).

- **La présence de cations tels que l'aluminium ou le chrome** (*Figure II-1*), au moins à haute pression, accélère la réaction de serpentinisation de l'olivine (*Andreani et al., 2013a; Huang et al., 2017; Pens et al., 2016*). La spéciation et donc la solubilité des éléments peuvent être affectées par la température mais aussi la pression comme c'est le cas pour Al qui forme des complexes avec Si à HP-HT, augmentant ainsi sa solubilité (e.g., *Manning, 2007; Pokrovski et al., 1996; Pokrovsky and Schott, 2000; Tropper and Manning, 2007*). La spéciation des éléments et les propriétés de surface des minéraux réactifs sont déterminant sur

les mécanismes qui contrôlent la cinétique de dissolution, ce qui peut mener à des vitesses de réaction contrastées comme entre olivine et orthopyroxènes en présence d'Al (Pens et al., 2016).

- **L'écoulement** : les systèmes naturels ont un caractère dynamique, qui peut être étudié par des expériences de percolation en système ouvert dans lesquelles la vitesse du fluide est contrôlée en parallèle de la mesure de la perméabilité et de la nature du fluide en sortie (Andreani et al., 2009; Escario et al., 2017; Escario, 2018; Godard et al., 2013). Les diverses études mettent en évidence le rôle important de la vitesse du fluide sur la nature et les taux de réaction. Aux premiers stades de serpentinisation, le rôle limitant du transport a été démontré pour des débits faibles dans un régime de transfert dominé par la diffusion (Godard et al., 2013). L'importance de l'accessibilité des fluides aux surfaces réactionnelles est cruciale en dehors des zones de circulation préférentielles. Le caractère exo-volumique de la réaction de serpentinisation, la formation de fractures auto-entretenues, engendrées par la réaction, pourrait faciliter la réaction (Andreani et al., 2009; Demartin et al., 2004; Kelemen et al., 2011; Klein and Le Roux, 2020; Lafay et al., 2018; Malvoisin et al., 2020; Leclere, 2021).

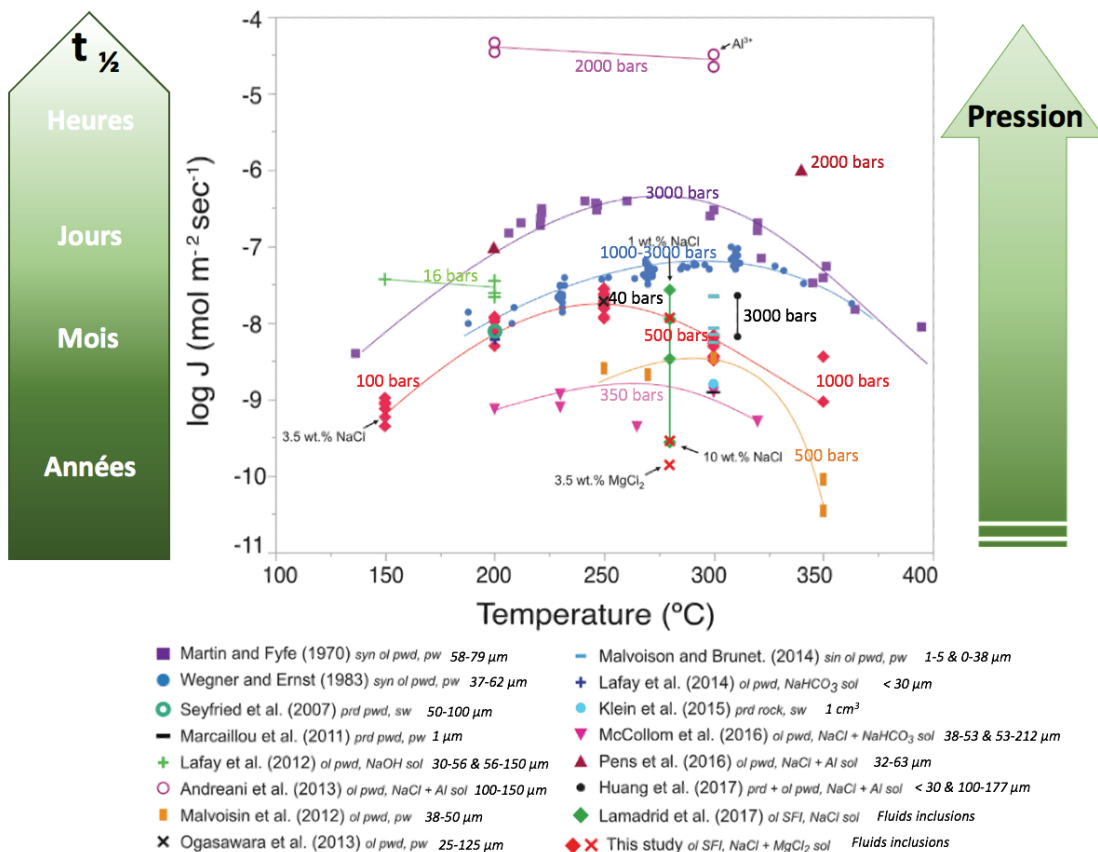


Figure II-1 Compilation de données expérimentales sur le taux de serpentinisation en fonction de la température pour des expériences similaires (modifié d'après Lamadrid et al., (2021)). Les données ne sont disponibles qu'entre 100 et 400 °C. $t_{1/2}$ = temps de demi-réaction, au bout duquel la moitié de la réaction a eu lieu. Abréviations : *syn ol, pwd* = poudre d'olivine synthétique, *pw* = eau pure, *prd pwd* = poudre de péridotite, *sw* = fluide semblable à l'eau de mer, *ol pwd* = poudre d'olivine, *sol* = solution, *sin ol pwd* = poudre d'olivine frittée, *prd rock* = morceau de péridotite, *ol SFI* = inclusion de fluide synthétique dans l'olivine.

Cette première partie a dressé un rapide état de l'art sur la cinétique de serpentinsation *sensu stricto*. Il est communément admis qu'au travers de l'analyse de Fe^{III} , la cinétique de serpentinsation est corrélée à celle de la production d' H_2 malgré les nombreuses limitations de cette hypothèse. Le potentiel de production d' H_2 est limité par la quantité totale de Fe^{2+} disponible dans le système, ou dans le protolithe. La cinétique de production d' H_2 est liée à celle de l'oxydation du fer en solution avant qu'il ne se fixe dans une phase solide, serpentine ou brucite riche en fer, magnétite, carbonate, etc. Il faut donc que la cinétique d'oxydation soit plus rapide que celle de précipitation (*Jones et al., 2010*). Nous avons vu que l'oxydation du fer dépend entre autres de la chimie du fluide et de T, mais les différents facteurs contrôlant cette oxydation et les chemins réactionnels associés restent mal contraints. La recherche des conditions chimiques les plus favorables ou de catalyseurs pour une optimisation de la production de H_2 par serpentinsation ne peut donc pas être uniquement centrée sur une accélération de la formation de serpentine. Il faut avant tout s'attacher à accélérer la libération du fer par dissolution des minéraux primaires, son oxydation et les transferts de charges associés afin d'oxyder le plus de fer possible en un minimum de temps.

La présence d'éléments sensibles au redox dans le système (C, S, métaux...) affecte sans doute aussi la quantité d' H_2 disponible par exemple via son utilisation par des réactions de réduction, ou bien par l'établissement d'un couple redox différent avec le fer (autre que $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$), aboutissant à une production d' H_2 réduite voire nulle. Ces aspects sont encore mal compris car peu abordés expérimentalement en dehors du carbone qui fait l'objet de nombreux débats comme illustré dans la partie II.2.3 qui suit. La question de la synchronisation des réactions de serpentinsation et de production d' H_2 se pose donc, et beaucoup de voies restent à explorer pour des systèmes chimiques plus complexes.

II.2 Partie 2 : Études expérimentales de la production de H₂ ±CH₄ par serpentinitisation

Malgré le grand nombre de travaux menés sur la serpentinitisation expérimentale ces dernières décennies, il existe dans la littérature un nombre restreint d'articles de synthèse sur les expériences reproduisant la réaction de serpentinitisation, sa production d'H₂ et/ou son éventuelle implication dans les réactions de réduction du carbone - cette dernière étant encore très discutée - (e.g. Klein et al., 2015a; Lamadrid et al., 2021; McCollom et al., 2016). La littérature offre principalement des résultats d'expériences qui sont comparés à un nombre limité de données antérieures, sélectionnées pour la similarité des conditions expérimentales (e.g. Figure II-1), et les produits réactionnels sont parfois traités indépendamment. Cette approche réduit fortement le nombre de données exploitables et permet difficilement d'établir l'origine des écarts importants de concentrations d'H₂ et/ou CH₄ mesurés, en dehors de regroupements *ad hoc*. Si l'on examine la littérature dans son ensemble, de nombreux paramètres inhérents aux protocoles et équipes varient et ne sont pas directement pris en compte dans les discussions comparatives (e.g., type de réacteur, atmosphère gazeuse ou non, phases accessoires, composition des fluides, source de carbone, ...). Leur intégration est difficile car elle requiert une approche systémique qui doit tester l'ensemble des paramètres avec objectivité et impartialité avant d'éventuellement identifier les paramètres responsables des écarts observés. L'essor de la Science des données (Data Science) offre à présent les outils nécessaires à un tel traitement des données.

Dans sa volonté de faire l'inventaire du carbone profond et de la possibilité de la présence de carbone réduit profond, le *Deep Carbon Observatory*² (DCO) a encouragé la réalisation d'une telle base de données initiée par notre équipe lyonnaise, impliquée dans la communauté *Deep Energy* du DCO. Le *methane database project* était lancé et nous y avons intégré la production de H₂. L'analyse de cette base de données a été réalisée avec des techniques de datalogie, en collaboration avec le *Tetherless World Constellation (TWC)*, *Rensselaer Polytechnic Institute (RPI, USA)*. Les objectifs du projet étaient :

- **Élaborer** une synthèse exhaustive des expériences hydrothermales associées au processus de serpentinitisation, et impliquant la formation de H₂, CH₄ et autres composés organiques éventuels et l'organiser sous forme d'une base de données.

- **Diffuser** ces connaissances à l'ensemble de la communauté à l'aide d'une plateforme dédiée ([Deep Carbon Observatory data portal](#)) et rendre la base de données accessible afin qu'elle puisse être utilisée ou complétée, dans un cadre collaboratif.

² Le DCO est une communauté scientifique internationale initiée en 2009 par la fondation *Alfred P. Sloan foundation*. Pendant 10 ans, le DCO a regroupé plus de mille chercheurs, autour de l'enjeu du bilan du carbone des enveloppes profondes de la Terre. On estime aujourd'hui que 90 % du carbone terrestre est stocké à l'intérieur de notre planète. Les objectifs étaient d'approfondir nos connaissances sur les différentes formes du carbone terrestre, leurs origines, processus de formation et cycles réactionnels.

- **Analyser et visualiser** celle-ci à l'aide de techniques de datalogie, tel que le *Machine Learning*, *networks analysis*, et autres algorithmes d'apprentissage automatiques afin d'évaluer le rôle des différents paramètres expérimentaux sur la production de gaz au cours de la serpentinisation dans des systèmes contenant ou non une source de carbone.

- **Aider au choix** des protocoles et conditions expérimentales à tester dans de futures expériences.

Ce travail a donné lieu à 2 publications qui sont présentées dans les deux parties qui suivent. Une première décrit la base de données et une seconde présente son analyse, qui a en partie guidé le choix des travaux expérimentaux de cette thèse.

II.2.1 Élaboration de la base de données expérimentales

J'ai effectué un travail de bibliographie aussi complète que possible, et listé un maximum de paramètres expérimentaux explicites, qui ont été implémenté dans un fichier source (tableur Excel®). La lecture critique des articles a été réalisée en collaboration avec les membres de notre équipe de recherche. Nous avons compilé les informations de 30 articles. L'exhaustivité de la démarche permet de n'écarter aucune hypothèse pour expliquer les variations de résultats de la littérature. La version originale (version 1.0) comporte ainsi une centaine de paramètres appliqués à plus de 750 lignes d'expériences de durées différentes, comportant les descriptions des systèmes étudiés (états initiaux, en cours et finaux), soit 195 expériences différentes.

Avec les collaborateurs de TWC, nous avons formaté et organisé la base de données afin de la publier dans un format intelligible pour l'utilisateur de même que les programmes dédiés : *Huang, Barbier, et al 2020, Dataset for H₂, CH₄ and Organic Compounds Formation during Experimental Serpentinization, in Geoscience Data Journal (Huang et al., 2021)*. Cet article explique en détail l'élaboration et la construction de la base de données, son approvisionnement, et l'organisation des paramètres. Il contient aussi des tableaux synthétiques qui regroupent les paramètres par catégories, avec leurs dénominations réelles, leurs unités et formatages de remplissages, ainsi que des statistiques (min, MAX, moyenne, nombre de cases non renseignées « nan ») afin d'avoir un aperçu succinct de chaque paramètre. Le travail de synthèse nécessaire à son élaboration a révélé de nombreuses incohérences entre les expériences, les articles et les équipes de recherches. Parmi les divergences les plus importantes, on note :

- **Des descriptions partielles des paramètres expérimentaux initiaux et finaux**, parfois génériques (dans plusieurs articles), la diversité des unités utilisées (e.g. mg/l, mM, molal, mmol/kg de solution ou de roche, bars, psi, MPa) qui freine les comparaisons entre les expériences ;

- **L'absence récurrente d'expériences témoins, encore appelées 'blancs'**. Absents dans de très nombreux protocoles expérimentaux, principalement à haute température et moyenne à haute pression (i.e., en autoclaves ou capsules or), ils ne permettent pas de connaître la ligne de base des concentrations en composés gazeux et liquides tels que H₂, CH₄ ou autres composés organiques plus lourds issus de la décomposition thermique de composés

contaminants. Cette ligne de base, qui varie vraisemblablement d'un protocole à l'autre, est pourtant nécessaire pour valider la synthèse d'H₂ ou de molécules carbonées réduites, ou pour écarter une grande partie des hypothèses sur les sources contaminations à l'inverse. Notons que les blancs n'ôtent pas l'intégralité des risques liés aux contaminations et pollutions, qui peuvent provenir des échantillons testés, ou bien des méthodes d'échantillonnage et d'analyse si les 'blancs' ne sont pas synchrones des expériences.

- **La description succincte et parfois partielle des produits minéraux.** Dans les expériences focalisées sur la cinétique de production d'H₂, de CH₄ et éventuellement d'autres composés organiques, les auteurs s'attardent rarement sur la cinétique de serpentinitisation et les phases minérales principales et secondaires formées. L'absence de ces informations ne permet pas de relier la cinétique de transformation minérale à celle de production des gaz, ce qui complexifie la comparaison entre expériences et rend impossible l'analyse des mécanismes réactionnels.

II.2.2 ARTICLE 1: Dataset of H₂, CH₄ and organic compounds formation during experimental serpentinization: Huang, Barbier et al., 2020

Received: 2 September 2019 | Revised: 10 July 2020 | Accepted: 13 July 2020

DOI: 10.1002/gdj3.105

SPECIAL ISSUE DCO

Geoscience
Data Journal



WILEY

Dataset for H₂, CH₄ and organic compounds formation during experimental serpentinization

Fang Huang^{1,2} | Samuel Barbier^{3,4} | Renbiao Tao³ | Jihua Hao³ | Pablo Garcia del Real³ | Steve Peuble³ | Andrew Merdith³ | Vladimir Leichnig³ | Jean-Philippe Perrillat³ | Kathy Fontaine¹ | Peter Fox¹ | Muriel Andreani³ | Isabelle Daniel³

¹Tetherless World Constellation, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, USA

²CSIRO Mineral Resources, Kensington, WA, Australia

³Univ Lyon, Univ Lyon 1, ENSL, CNRS, LGL-TPE, Villeurbanne, France

⁴Total CSTJF, Pau, France

Correspondence

Fang Huang, CSIRO Mineral Resources, Kensington, 26 Dick Perry Ave, WA 6151, Australia.

Email: f.huang@csiro.au

Funding information

TOTAL EP R&D Project MAFOOT; Deep Carbon Observatory through Alfred P. Sloan Foundation, Grant/Award Number: G-2018-11204

Abstract

Serpentinization refers to the alteration of ultramafic rocks that produces serpentines and secondary (hydr)oxides under hydrothermal conditions. Serpentinization can generate H₂, which in turn can potentially reduce CO/CO₂ and produce organic molecules via Fischer–Tropsch type (FTT) and Sabatier type reactions. Over the last two decades, serpentinization has been extensively studied in laboratories, mainly due to its potential applications in prebiotic chemistry, origin of life in extreme environments, development of carbon-free energies and CO₂ sequestration. However, the production of H₂ and organics during experimental serpentinization is hugely variable from one publication to another. The experiments span over a large range of pressure and temperature conditions, and starting compositions of fluid and solid phases are also highly variable, which collectively adds up to more than a hundred variables and leads to controversial results. Therefore, it is extremely difficult to compare results between studies, explain their variability and identify key parameters controlling the reactions. To overcome these limitations, we collected and analysed 30 peer-reviewed articles including over 100 experimental parameters and ca. 30 mineral and organic products, hence building up a database can be completed and

Huang and Barbier are co-first authors

Dataset

Identifier: <http://info.deepcarbon.net/individual/n1819>

Creators: Samuel Barbier, Fang Huang, Renbiao Tao, Jihua Hao, Pablo Gracia del Real, Steve Peuble, Andrew Merdith, Vladimir Leichnig, Valentine Megevand, Jean-Philippe Perrillat, Isabelle Daniel, Muriel Andreani

Title: Dataset for H₂, CH₄ and Organic Compounds Formation during Experimental Serpentinization

Publisher: Deep Carbon Observatory

Publication year: 2019

Resource type: Dataset

Version: 1.0

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

© 2020 The Authors. *Geoscience Data Journal* published by Royal Meteorological Society and John Wiley & Sons Ltd.

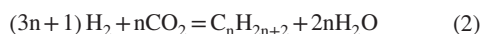
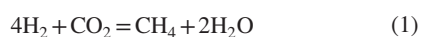
implemented in future studies. We then extracted basic statistical information from this dataset and demonstrate how such a comprehensive dataset is essential to better interpret available data and discuss the key parameters controlling the effectiveness of H₂, CH₄ and other organics production during experimental serpentinization. This is essential to guide the design of future experiments.

KEYWORDS

abiotic hydrogen, abiotic methane, experimental serpentinization, hydrothermal

1 | INTRODUCTION

Earth's mantle is predominantly composed of peridotites, a type of rock made of Mg- and Fe-rich silicate minerals such as olivine and pyroxene. Though modern Earth's crust is not ultramafic, plate tectonics bring ultramafic rocks to the surface of Earth at various geologic settings, such as slow mid-ocean ridges (e.g. Mid Atlantic Ridge, Southwest Indian Ridge), oceanic transform faults (e.g. Vema OTF in the Atlantic, São Pedro and São Paulo Archipel OTFs in the Equatorial Atlantic, Shaka and Prince Edward OTFs in the South-West Indian Ocean) and at convergent margins (e.g. Oman, New Caledonia). The alteration and hydration of peridotite result in the formation of serpentine group minerals (e.g. lizardite, chrysotile and antigorite) and secondary (hydr)oxides (e.g. brucite, magnetite). These serpentine-forming reactions are called serpentinization. During serpentinization, the ferrous iron in olivine and pyroxene is often oxidized to ferric iron, which produces H₂ through the reduction of water. As a consequence, CO or CO₂ could be reduced by H₂ through Sabatier type (R1) or Fischer–Tropsch type (R2) reaction to form CH₄ and/or other organic compounds.



Analyses of many natural samples have shown abundant release of H₂, CH₄ and other organic compounds in fluids from natural serpentinization areas and questioned the exact reactions mechanisms involved (Barnes *et al.*, 1967; Wenner and Taylor, 1973; Charlou *et al.*, 2002; Proskurowski *et al.*, 2006, 2008; Konn *et al.*, 2009). For instance, ultramafic rocks were abundant on the primitive Earth and possibly other rocky planetary bodies (Ehlmann *et al.*, 2010; Zahnle *et al.*, 2011; Holm *et al.*, 2015; Etiopie *et al.*, 2018), so their observation raises several major scientific questions related to serpentinization (Sleep *et al.*, 2004; Schulte *et al.*, 2006; Russell *et al.*, 2010; Hellevang *et al.*, 2011; Guillot and Hattori, 2013; Mayhew *et al.*, 2013; McCollom and Seewald, 2013; Brazil,

2017; Ménez *et al.*, 2018): What is the role of serpentinization in the origin of life—on Earth, and elsewhere? Could the serpentinization reaction sustain microbial communities in the primitive and modern ocean? Could our modern societies use the H₂ produced by serpentinization reactions to help reduce anthropogenic CO₂ emission?

To address these questions, there is an urgent need to understand the serpentinization process and more specifically its capacity to generate reducing conditions and produce abiotic organics. Therefore, tens of experiments have attempted to provide answers to this question. Although they all agree on the production of H₂ by serpentinization (Sleep *et al.*, 2004; Seyfried *et al.*, 2007), the production of CH₄ and more complex hydrocarbons (e.g. C₂H₆, C₃H₈) via FTT or Sabatier reactions has always been and is still highly debated (e.g. Evans *et al.*, 2013; McCollom and Seewald, 2013; McCollom *et al.*, 2015). Despite the tremendous collaborative efforts of the community all over the world, we still do not fully understand why similar experimental incentives lead to so contrasted, if not contradictory results. A strong limitation is that those numerous serpentinization experiments have been run under very different conditions using various creative protocols. In order to understand the similarities and discrepancies between results, it requires us to compare more than a hundred variables not even fully identified before the present study. Therefore, we carefully read 30 peer-reviewed publications that described experimental serpentinization and other publications for comparison, analysed 195 experiments and compiled parameters in the dataset described in Section 2. This dataset will be continuously updated as news results become available and used for various purposes related to serpentinization and associated reactions.

2 | DATASET DESCRIPTION

2.1 | Overview of the dataset

We have collected the data in 30 relevant experimental articles that report measured H₂ and organic compounds (OC) production related to the serpentinization reaction (Berndt *et al.*,

Article's informations		Experimental conditions										
Title of the Publication	Authors et al XXXX	Number of individual experiments	Temperature /Pressure	Duration at each analyses	Rock type (not precise if less than 5% different)	Mineralogy composition wt%	Initial knows catalyst(s)	Degree of alteration	Grainsize	Surface area	Solution composition	Initial pH
Title	Author et al., XXXX	N°	Kelvin/MPa	Hours	name or description, and origin	Olivine (Mg#(Ol)), Pyroxene (Cpx, Opx), Spinel, Magnetite, Chromite, Serpentine, Brucite, SiO ₂ , Chlorite, Phlogopite, Talc, oxides, sulfurs, ... wt%	Spinel, Magnetite, Alloys, ... yes or no	Fresh, Medium altered, or Highly altered	min and MAX μm	XXXX cm ² /gram of rock	NaCl, CO ₂ , CH ₄ , CO (dissolved), NaHCO ₃ , HCOOH, KCl, CaCl ₂ , MgCl ₂ ,... mol-mmol/kg	X
Experimental conditions									Results			
Mass solids and liquid	W/R ratio	Gas composition	Origin of the carbon source	Reactor type	Reactor composition	State of initial phases adds	Blank in the experimental set up	Intermediate sampling	Final pH	Reaction extent (0=>1)	Minerals formation's composition	Gases and liquids formations
X g	X	N ₂ , CO ₂ , H ₂ , Ar,... %	In the solid, liquid and or gases phase(s)	Flexible, Parr type, Glass bottle,...	Gold, Titanium, alloys, Teflon, Borosilicates, ...	Solids, and/or Liquids, and/or Gases	yes or no	yes or no	X	X	Phyllosilicate, Chrysotile, Lizardite, Antigorite, Talc, Brucite, Magnetite, Chromite, Carbonate, Siderite, Hematite, Pentlandite, Heazlewoodite, Reduced carbon...	H ₂ , CH ₄ , CO ₂ , O ₂ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , NO _x , NH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , Formate, Acetate, Propionate, Other organics mol-mmol/kg

FIGURE 1 Screenshot of a representative version of the Excel spreadsheet for experimental parameters and results. The current dataset has 134 columns (parameters/variables) and 733 rows (measurements). The dataset is divided into three parts—article information, experimental conditions and results

1996; Horita and Berndt, 1999; McCollom and Seewald, 2001; McCollom and Seewald, 2003; Allen and Seyfried, 2003; Foustoukos and Seyfried, 2004; Seewald *et al.*, 2006; Seyfried *et al.*, 2007; Fu *et al.*, 2007, 2008; Ji *et al.*, 2008; Dufaud *et al.*, 2009; Jones *et al.*, 2010; McCollom *et al.*, 2010, 2016; Marcaillou *et al.*, 2011; Neubeck *et al.*, 2011, 2014; Lafay *et al.*, 2012; Lazar *et al.*, 2012, 2015; Klein and McCollom, 2013; Okland *et al.*, 2014; Klein *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2015, 2016; McCollom, 2016; McCollom and Donaldson, 2016; Miller *et al.*, 2017; Grozeva *et al.*, 2017). The vast majority of these studies report on experimental serpentinization starting with olivine or peridotites, but a couple of studies are included in the dataset on purpose, to investigate FTT reactions without olivine as a starting mineral (Foustoukos and Seyfried, 2004; Fu *et al.*, 2007; Ji *et al.*, 2008). The latter bypasses the serpentinization reaction and uses formic acid, which decomposes into H₂ and CO/CO₂ at temperatures and pressures similar to those typical of hydrothermal serpentinization and could react to form abiotic organic compounds.

The reported experiments covered a large range of experimental conditions, including the temperature (T), pressure (P), experiment duration, chemical compositions of both reactants and products, as well as types of reactors, origins

of mineral samples. We summarized the information into a single large Excel spreadsheet of 133 columns and 733 rows. The spreadsheet columns are divided into 3 main sections (Figure 1): article information (green header), experimental conditions (blue header); and results (yellow header). The section on article information includes details of all published articles of this dataset: data ID, article title, year of publication, authors and DOI numbers, which help the readers of the present contribution to trace back the original studies. The 733 rows describe 195 experiments that include sometimes multiple samplings on the course of the experiments to evaluate the reaction kinetics.

Before moving into the details of each section of the dataset, there is some important general information. In the section dedicated to experimental conditions, it is important to keep in mind that most parameters are independent of each other, but a few of them are dependent. For example, the magnesium content of olivine 'Mg#(Ol)' displays a value only for experiments that include olivine as a reactant. Another example, the total of the reacting minerals sums at 100% and is expressed as wt%. In order to analyse the dataset, a feature is assigned to each cell as explained in the header of each column.

Parameters	Min	Max	Average	Number of 'nan'	Data type
No_of_experiments	1	22	–	0	Numeric
Temperature_C	25	500	217.55	0	Numeric
Pressure_MPa	0	350	40.04	0	Numeric
Duration_hr	0	20,499	1647.58	0	Numeric

TABLE 1 Summary of experimental conditions, pressure, temperature, duration and number of experiments. Temperature is in °Celsius, pressure in MPa and duration in hours

Parameters	Number of 0	Number of 1	Average	Number of 'nan'	Data type
Reactor_Flexible_autoclave	321	412	–	0	Binary
Reactor_Parr_type	728	5	–	0	Binary
Bottle_in_oven	549	184	–	0	Binary
Reactor_Au	281	452	–	0	Binary
Reactor_Au/Ti	371	362	–	0	Binary
Reactor_Ti	370	363	–	0	Binary
Reactor_Hastelloy	728	5	–	0	Binary
Reactor_Glass	495	238	–	0	Binary
Reactor_Platinum	718	15	–	0	Binary
Reactor_Teflon_Plastic	473	260	–	0	Binary

TABLE 2 Statistics and information on the type of reactors used for experimental serpentinization

Some programs cannot handle dataset with empty cells, so we assigned 'nan' (not a number) to values that were either not measured or not reported, and '0' to measurements that were below detection limits or reported as 'not observed' in the original paper. We also paid attention to assign to each parameter a dedicated format that is given in Tables 1-9 of the present contribution:

1. Numeric: data that are integers and float numbers. For example, temperature data are mostly integers and NaCl concentration data are float numbers.
2. Categorical: data that are not quantitative but categories, such as the rock type and degree of alteration.
3. Binary: Data that are either 0 (no) or 1 (yes), such as the reactor types.
4. Ternary: Data that are 0 (no), 1 (yes) or 2 (yes with ¹³C). For example, in the Carbon_in_solid column, 2 means carbon is ¹³C labelled.

2.2 | Experimental parameters

2.2.1 | Reaction conditions and reactor information

The reaction conditions are listed first in Table 1: temperature (T) ranges between 25 and 500°C, pressure (P) between 0.1 and 350 MPa, and experimental durations are between 0 and 20,499 hrs. In most experiments, intermediate sampling was

performed to study reaction kinetics and thus is reported in the dataset as a parameter—0 means no intermediate sampling performed whilst 1 means that the experiments were sampled through time. With 733 measurements and 195 experiments, each experiment on average takes 3.75 measurements.

Different types of reactors are used depending on the experimental P-T conditions, experimental protocols and sample volumes (Table 2). The reactor materials are also indicated since they are made of metals, whose catalytic role has often been suggested. For each experiment, one of the columns dedicated to the nature of the reactor has a value of 1, others are 0. For instance, a reactor made of both Au and Ti corresponds to '1' in the column Reactor_Au/Ti, other columns display a '0' for that experiment.

2.2.2 | Starting mineral, fluid and gas compositions

The information on the composition of rocks, minerals, solutes in the aqueous phase and gas is summarized in Tables 3-5. Table 3 contains the provenance of samples, the type of rock, the degree of alteration (when indicated by the authors), the composition of the rocks (expressed in weight per cent of each mineral normalized to reach 100%), the Mg# (olivine only), the grain size and other information on the starting mineral phases that we considered useful. The provenance of a sample is either its original geological location or the name of the company where it was synthesized. The estimated degree of alteration is based on

TABLE 3 Summary of starting mineral compositions and relevant parameters

Parameters	Min	Max	Average	Number of 'nan'	Data type
Provenance_of_sample	–	–	–	0	Categorical
Rock_type	–	–	–	0	Categorical
Degree_of_alteration	–	–	–	73	Categorical
Olivine_wt%	0	100.00	49.50	33	Numeric
Mg#(Ol)	0	92	70.28	231	Numeric
Clinopyroxene_wt%	0	40	1.52	5	Numeric
Orthopyroxene_wt%	0	100	4.13	5	Numeric
Pyroxene_wt%	0	100	5.38	0	Numeric
Spinel_wt%	0	5	0.25	0	Numeric
Magnetite_wt%	0	100	4.30	0	Numeric
Haematite_wt%	0	92.6	0.76	0	Numeric
Serpentine_wt%	0	100	3.37	0	Numeric
Brucite_wt%	0	6	0.30	0	Numeric
Talc_wt%	0	1	0.05	0	Numeric
Carbonate_wt%	0	0.25	0.01	0	Numeric
Amphibole_wt%	0	5	0.09	0	Numeric
Chlorite_wt%	0	1	0.02	0	Numeric
Phlogopite_wt%	0	1	0.05	0	Numeric
Chromite_wt%	0	100	2.00	0	Numeric
Clinochlore_wt%	0	1	0.04	0	Numeric
GLASS	0	75	1.39	0	Numeric
SiO ₂ _wt%	0	100	0.82	0	Numeric
Fe_wt%	0	100	5.59	0	Numeric
NiFe_wt%	0	100	6.92	0	Numeric
FeO_wt%	0	100	1.34	0	Numeric
Fes_wt%	0	50	0.35	0	Numeric
NiO_wt%	0	50	0.34	0	Numeric
Grain_size_min	0	300	51.88	195	Numeric
Grain_size_max	0	3,000	213.04	207	Numeric
SSA	0	71,000	7832.77	535	Numeric

mineral descriptions in the original articles—fresh (nearly 0% altered), altered (nearly 100% altered) and medium altered. The missing values for the degree of alteration are mainly from experiments started without a mineral phase, which are dedicated to carbon speciation at high P and T. Information of grain size (max and min) and surface area (SSA, cm²/g of rock) that are very important for the kinetics of the reaction is also reported in this section when available, otherwise they are labelled as 'nan'. Simple statistics analyses of these parameters are displayed in Tables 3-5, which helps readers to decide if this dataset contains useful data for them.

The chemical composition of the starting aqueous solution is described in Table 4. The solutes include many organic and inorganic salts whose concentrations are given in mol/kg (molal) as volumes change significantly under hydrothermal

conditions. When articles reported in their experimental section that milli-Q water (18.2 MΩ/cm) was used, the column 'precised_water_clean' displays a value of '1', otherwise the value is '0'. Values of the pH of the starting solution are also given as 'initial pH' when available. The initial amount of carbon among starting chemicals is one important aspect in this study, which allows comparing between studies the produced reduced carbon compounds through FTT or Sabatier reactions or any other reaction. We created a column 'CO₂_initial' that tells whether authors flushed their system or not. If not, we assumed that fluids were at equilibrium with present day atmospheric CO₂, which leads to a CO₂ concentration of 0.01 millimole per kg H₂O.

When an experiment contained a headspace filled with gas, we reported as much as we could the gas composition. It is given in relative volume percentage of N₂, CO₂, H₂, CO, CH₄

TABLE 4 Starting fluid chemical compositions and relevant parameters

Parameters	Number of 0	Number of 1	Average	Number of 'nan'	Data type
Precised_water_clean	270	463	–	0	Binary
Parameters	Min	Max	Average	Number of 'nan'	Data type
NaCl_molal	0	1.71	0.287	0	Numeric
CH ₄ _initial_mmolal	0	24	0.098	0	Numeric
CO_initial_mmolal	0	80	1.746	0	Numeric
CO ₂ _initial_mmolal	0	200	6.968	0	Numeric
HCO ₃ _mmolal	0	2.2	0.158	0	Numeric
NaHCO ₃ _molal	0	0.172	0.008	0	Numeric
HCOOH_molal	0	0.37	0.026	0	Numeric
KCl_molal	0	0.034	0.004	0	Numeric
CaCl ₂ _molal	0	0.1	0.004	0	Numeric
MgCl ₂ _molal	0	0.6	0.021	0	Numeric
NH ₄ Cl_molal	0	0.019	0.001	0	Numeric
K ₂ HPO ₄ _molal	0	2.87E-04	1.55E-05	0	Numeric
KNO ₃ _molal	0	5.01E-05	2.46E-06	0	Numeric
Ca(OH) ₂ _molal	0	1.00E-04	4.92E-06	0	Numeric
CaSO ₄ ·H ₂ O_molal	0	2.00E-04	9.82E-06	0	Numeric
Mg(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O_molal	0	5.00E-05	2.48E-06	0	Numeric
C ₂ H ₂ O ₄ _molal	0	2.25E-04	2.64E-06	0	Numeric
NaOH_molal	0	1.00	0.03	0	Numeric
Initial_pH	2	13.50	6.50	319	Numeric

TABLE 5 Starting gas compositions

Parameters	Min	Max	Average	Number of 'nan'	Data type
Gas_N ₂ %	0	100	29.90	0	Numeric
Gas_CO ₂ %	0	100	4.07	0	Numeric
Gas_H ₂ %	0	100	0.14	0	Numeric
Gas_CO%	0	100	2.18	0	Numeric
Gas_CH ₄ %	0	100	0.41	0	Numeric
Gas_Ar%	0	100	0.68	0	Numeric

and Ar in the headspace, as the description in the experiment methods section in the articles seldom provided detailed information on the gas composition (Table 5). For each experiment, the initial concentrations of these gases are therefore reported as vol%, and the sum of these species in the headspace equals arbitrarily 100% or 0 when information is missing.

2.2.3 | Potential catalysts and carbon sources

Previous studies (Fu *et al.*, 2008; Andreani *et al.*, 2013; Mayhew *et al.*, 2013) have shown that the serpentinization reaction and

the production of H₂ and organic species (CH₄, formate, acetate, etc.) can be largely influenced by the presence of cations in solution or solid catalysts (accessory mineral surfaces). In industrial H₂ and CH₄ production, metal-bearing catalysts are critical. Platinum, rhodium, ruthenium, cobalt and other metallic materials are well-known catalysts for methanization of dry gas by FTT or Sabatier reaction (McKee, 1967; Melaei *et al.*, 2014; Stangeland *et al.*, 2017). In natural environments, a large number of metallic phases are present in ultramafic rocks and minerals, and also in experimental materials as impurities. Variabilities of the kinetics of serpentinization and H₂ and CH₄ formation, both in nature and experiments, could be due to the effect of catalysts either in their mineral form or as solute (e.g. Andreani *et al.*, 2013; Mayhew *et al.*, 2013; Etiopie and Ionescu, 2015). Therefore, we created a list of minerals with potential or expected catalytic effects and recorded their presence or absence in each experiment (Table 6).

The carbon source(s) are also recorded in the dataset in a 'ternary' data format (definition in section 2) for two main goals here: (a) identify if the amount of reduced carbon products is favoured by certain carbon-bearing reactants; (b) help readers to easily locate experiments labelled with ¹³C and further analyse the influence of background contaminations.

TABLE 6 Potential catalysts and carbon source

Parameters	Number of 0	Number of 1	Number of 2	Average	Number of 'nan'	Data type
Catalyst_Spinel	571	162	–	–	0	Binary
Catalyst_Magnetite	603	130	–	–	0	Binary
Catalyst_Chromite	584	149	–	–	0	Binary
Catalyst_Ni_bearing	628	105	–	–	0	Binary
Catalyst_Fe_bearing	624	109	–	–	0	Binary
Carbon_in_Solid	688	45	0	–	0	Ternary
Carbon_in_Liquid	172	429	132	–	0	Ternary
Carbon_in_Gas	584	121	28	–	0	Ternary

TABLE 7 Other information related to experimental conditions

Parameters	Number of 0	Number of 1	Average	Number of 'nan'	Data type
isBlank	609	124	–	0	Binary
Add_Solids	140	593	–	0	Binary
Add_Liquids	0	733	–	0	Binary
Add_Gases	478	255	–	0	Binary
Intermediate_sampling	167	566	–	0	Binary

Parameters	Min	Max	Average	Number of 'nan'	Data type
Total_volume_ml	0.31	250.00	81.82	412	Numeric
Mass_solids	0	120	10.70	42	Numeric
Mass_liquids	0	180	37.58	92	Numeric
Water_Rock	0	400	13.26	170	Numeric

TABLE 8 Mineral products of experimental results

Parameters	Number of 0	Number of 1	Average	Number of 'nan'	Data type
Chrysotile_product	330	74	–	328	Binary
Lizardite_product	444	28	–	261	Binary
Antigorite_product	471	0	–	262	Binary
Phyllosilicate_product	325	134	–	274	Binary
Talc_product	293	10	–	430	Binary
Brucite_product	354	44	–	335	Binary
Magnetite_product	219	96	–	418	Binary
Haematite_product	180	0	–	553	Binary
Chromite_product	249	15	–	469	Binary
Pentlandite_product	263	2	–	468	Binary
Heazlewoodite_product	225	4	–	504	Binary
Carbonate_product	145	67	–	521	Binary
Siderite_product	129	7	–	597	Binary
Iowaite_product	261	10	–	462	Binary
Ni_Fe_phase_product	170	62	–	501	Binary
Reduced_carbon_product	52	17	–	664	Binary
Unidentified_phase_product	132	17	–	584	Binary

TABLE 9 H₂ and other organic products in final fluids

Parameters	Min	Max	Average	Number of 'nan'	Data type
H ₂ _mM	0	2170.25	66.534	82	Numeric
CH ₄ _mM	0	58.2	0.859	189	Numeric
C ₂ H ₆ _mM	0	0.71	0.058	513	Numeric
C ₂ H ₄ _mM	0	0.3	0.026	600	Numeric
C ₃ H ₆ _mM	0	0.45	0.034	602	Numeric
C ₃ H ₈ _mM	0	0.33	0.040	535	Numeric
C ₄ _mM	0	0.3	0.055	647	Numeric
C ₅ _mM	0	0.2	0.032	647	Numeric
C ₆ _mM	0	0.13	0.017	648	Numeric
Formate_mM	0	257	27.344	590	Numeric
CH ₃ OH_mM	0	9	1.179	664	Numeric
Acetate_mM	0	114	3.980	669	Numeric
Propionate_mM	0.0002	0.0136	0.006	722	Numeric
CO ₂ _mM	0	2287.88	35.95	317	Numeric
Alk_meq_mM	0	10.40	1.13	699	Numeric
Final_pH	0	13.50	7.57	339	Numeric

2.2.4 | Other information

All other information regarding the starting materials is listed in Table 7. The 'isBlank' parameter indicates whether an experiment is blank or control (1 for no mineral within a series of experiments), in order to distinguish them from experiments and avoid any inaccurate interpretation of the data. The 'Add_solids', 'Add_liquids' and 'Add_gases' are used to indicate the presence of a solid, liquid or gas phase, respectively (0 means absent). The 'mass_solids', 'mass_liquids' and 'Water_rock' ratio are also reported when available, as well as the total volume of the reaction cells.

3 | RESULTS

The results section of the dataset is divided into two subsections—mineral and gas/fluid products. The columns that describe mineral products are less populated, since most contributions focused on the production of gas species (H₂, CH₄, etc.) and only a few of them also described the kinetics of serpentinization and analysed the final mineral composition.

3.1 | Mineral products

Analyses of mineral products are reported in Table 8. It includes all the minerals identified by the authors of the 30

peer-reviewed articles. Each mineral produced during experiments is defined as a parameter, and reading through the columns, one can see that the data available in the literature are sparse. As a consequence, statistics on the minerals produced during the reaction is poorly constrained. The presence or absence of secondary minerals is not always clearly established in the articles and strongly depends on the details provided by the authors and characterization technique used in those contributions. In some cases, descriptions of the solid phase did not mention the experiment number they were referring to. In addition, in most experimental settings dedicated to the understanding of H₂ and CH₄ production during serpentinization, solids are accessible only at the end of the experiments. The mineral feature is assigned 'nan' if the information is not clearly stated. Hence, this part of the dataset should be used with great care and we encourage the reader to refer to the original article as necessary.

3.2 | H₂ and hydrocarbon products in final fluids

This subsection focuses on the experimental measurements of H₂, CH₄ and OC during experimental serpentinization. We assigned an individual parameter to each compound. The details on the analysis of the composition of final fluids are described in Table 9. It is important to take into account that the measurement precision and detection limit of those compounds are very different across studies and potentially evolved through time as analytical tools and methods improve. Obviously, the

most commonly measured species are H₂ and CH₄, given the topic. Other organic species are measured only in a few studies and have therefore many missing values (nan) in the dataset. Though each organic compound is listed in its own column, all species other than H₂ and CH₄ shall be combined in order to perform some meaningful data analysis.

4 | DISCUSSIONS AND PERSPECTIVES

This dataset provides an up-to-date collection of experimental results until early 2019 that can be used to address the implications of serpentinization and related processes for the production of H₂, CH₄ and higher hydrocarbons. It is well known that P-T conditions largely control experimental results, but they alone could not explain the large variability of the measured concentrations of H₂, CH₄ and higher hydrocarbons. The other parameters investigated by the experimental community at large are so numerous that their investigation cannot be done easily and requires a computing approach that can deal with many parameters at the same time. We hope that the database is progressively enriched with upcoming experimental results. As an example, we have used data science techniques to extract embedded information and identify key experimental parameters, which cannot be accessed by checking a limited number of parameters.

In our recent paper (Barbier *et al.*, 2020), we used network analysis and machine-learning algorithms to analyse a processed version of this dataset. We found that, as previously known, pressure and temperature are the two most important parameters that govern the production of H₂ and OC. However, we did not find evidences to support the occurrence of R1 or R2 reactions. Moreover, by comparing the concentrations of final OC with initial carbon input, we found that the OC products in several studies are from unidentified sources and likely result from contamination, in agreement with the scarce ¹³C-labelled studies (e.g. McCollom *et al.*, 2010; Grozeva *et al.*, 2017). Also, the measurements of initial and final pH values are often not reported, despite the important role of pH on the serpentinization kinetics (e.g. Huang *et al.*, 2019; McCollom *et al.*, 2020). More information and the detailed analytical methods can be found in Barbier *et al.* (2020). The dataset can also be extended to other reactions under similar conditions using different solid reactants, such as mine-tailing products, to produce H₂, CH₄ and other carbon species (e.g. Kularatne *et al.*, 2018; Michiels *et al.*, 2018; Brunet, 2019). We hope that this dataset and the analysis by Barbier *et al.* (2020) stimulate complementary experiments that could fill the identified gaps; this would allow editing future versions of this dataset in a few years and potentially help

people better understand the fate of carbon under highly reducing conditions such as the one produced during serpentinization.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research is supported by the AP Sloan Foundation through the Deep Carbon Observatory's Deep Energy community and Data Science team (G-2018-11204). S.B. also thanks TOTAL EP R&D Project MAFOOT for financial support. We are grateful to the authors of the 30 publications used for this analysis. We thank Cécile Bourquin and Valentine Megevand for their contribution to completing this dataset. The authors also want to thank the two anonymous reviewers for their fruitful comments that considerably improved the manuscript.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

OPEN PRACTICES

This article has earned an Open Data badge for making publicly available the digitally-shareable data necessary to reproduce the reported results. The data is available at <http://info.deepcarbon.net/individual/n1819> Learn more about the Open Practices badges from the Center for OpenScience: <https://osf.io/tvyxz/wiki>

ORCID

Fang Huang  <https://orcid.org/0000-0002-6017-442X>
 Samuel Barbier  <https://orcid.org/0000-0003-1960-1087>
 Renbiao Tao  <https://orcid.org/0000-0003-4797-5211>
 Jihua Hao  <https://orcid.org/0000-0003-3657-050X>
 Pablo Garcia del Real  <https://orcid.org/0000-0003-2075-0944>
 Steve Peuble  <https://orcid.org/0000-0003-0860-7344>
 Andrew Merdith  <https://orcid.org/0000-0002-7564-8149>
 Jean-Philippe Perrillat  <https://orcid.org/0000-0002-3073-6241>
 Kathy Fontaine  <https://orcid.org/0000-0001-6762-8351>
 Muriel Andreani  <https://orcid.org/0000-0001-8043-0905>

REFERENCES

- Allen, D.E. and Seyfried, W.E. (2003) Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 4 00°C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(8), 1531–1542.
- Andreani, M., Daniel, I. and Pollet-Villard, M. (2013) Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. *American Mineralogist*, 98(10), 1738–1744.
- Barbier, S., Huang, F., Andreani, M., Tao, R., Hao, J., Eleish, A. *et al.* (2020) A review of H₂, CH₄, and hydrocarbon formation in experimental serpentinization using network analysis. *Frontiers in Earth Science*, 8, 209. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00209>

- Barnes, I., LaMarche, V.C. and Himmelberg, G. (1967) Geochemical evidence of present-day serpentinization. *Science*, 156(3776), 830–832.
- Berndt, M.E., Allen, D.E. and Seyfried, W.E. (1996) Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bar. *Geology*, 24(4), 351–354.
- Brazil, R. (2017) Hydrothermal vents and the origins of life. *Chemistry World*, 14(5), 48–53.
- Brunet, F. (2019) Hydrothermal production of H₂ and magnetite from steel slags: a geo-inspired approach based on olivine serpentinization. *Frontiers in Earth Science*, 7, 17.
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P. and Holm, N. (2002) Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology*, 191(4), 345–359.
- Dufaud, F., Martinez, I. and Shilobreeva, S. (2009) Experimental study of Mg-rich silicates carbonation at 400 and 500°C and 1 kbar. *Chemical Geology*, 265(1–2), 79–87.
- Ehlmann, B.L., Mustard, J.F. and Murchie, S.L. (2010) Geologic setting of serpentine deposits on Mars. *Geophysical Research Letters*, 37(6), 1–5. <https://doi.org/10.1029/2010GL042596>
- Etiopie, G. and Ionescu, A. (2015) Low-temperature catalytic CO₂ hydrogenation with geological quantities of ruthenium: a possible abiotic CH₄ source in chromitite-rich serpentinized rocks. *Geofluids*, 15(3), 438–452.
- Etiopie, G., Ifandi, E., Nazzari, M., Procesi, M., Tsikouras, B., Ventura, G. et al. (2018) Widespread abiotic methane in chromitites. *Scientific Reports*, 8(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27082-0>
- Evans, B.W., Hattori, K. and Baronnet, A. (2013) Serpentinite: what, why, where? *Elements*, 9(2), 99–106.
- Foustoukos, D.I. and Seyfried, W.E. (2004) Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: The role of chromium-bearing catalysts. *Science*, 304(5673), 1002–1005.
- Fu, Q., Sherwood Lollar, B., Horita, J., Lacrampe-Couloume, G. and Seyfried, W.E. (2007) Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: Constraints from chemical and isotope data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(8), 1982–1998.
- Fu, Q., Foustoukos, D.I. and Seyfried, W.E. (2008) Mineral catalyzed organic synthesis in hydrothermal systems: An experimental study using time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *Geophysical Research Letters*, 35(7). <https://doi.org/10.1029/2008GL033389>
- Grozeva, N.G., Klein, F., Seewald, J.S. and Sylva, S.P. (2017) Experimental study of carbonate formation in oceanic peridotite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 199, 264–286.
- Guillot, S. and Hattori, K. (2013) Serpentinites: Essential roles in geodynamics, arc volcanism, sustainable development, and the origin of life. *Elements*, 9(2), 95–98.
- Hellevang, H., Huang, S. and Thorseth, I.H. (2011) The potential for low-temperature abiotic hydrogen generation and a hydrogen-driven deep biosphere. *Astrobiology*, 11(7), 711–724.
- Holm, N.G., Oze, C., Mousis, O., Waite, J.H. and Guilbert-Lepoutre, A. (2015) Serpentinization and the formation of H₂ and CH₄ on celestial bodies (Planets, Moons, Comets). *Astrobiology*, 15(7), 587–600.
- Horita, J. and Berndt, M.E. (1999) Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science*, 285(5430), 1055–1057.
- Huang, R.F., Sun, W.D., Ding, X., Liu, J.Z. and Peng, S.B. (2015) Olivine versus peridotite during serpentinization: Gas formation. *Science China Earth Sciences*, 58(12), 2165–2174.
- Huang, R., Sun, W., Liu, J., Ding, X., Peng, S. and Zhan, W. (2016) The H₂/CH₄ ratio during serpentinization cannot reliably identify biological signatures. *Scientific Reports*, 6(1). <https://doi.org/10.1038/srep33821>
- Huang, R., Sun, W., Song, M. and Ding, X. (2019) Influence of pH on molecular hydrogen (H₂) generation and reaction rates during serpentinization of peridotite and olivine. *Minerals*, 9(11), 661.
- Ji, F., Zhou, H. and Yang, Q. (2008) The abiotic formation of hydrocarbons from dissolved CO₂ under hydrothermal conditions with cobalt-bearing magnetite. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 38(2), 117–125.
- Jones, L.C., Rosenbauer, R., Goldsmith, J.I. and Oze, C. (2010) Carbonate control of H₂ and CH₄ production in serpentinization systems at elevated P-Ts. *Geophysical Research Letters*, 37(14). <https://doi.org/10.1029/2010GL043769>
- Klein, F. and McCollom, T.M. (2013) From serpentinization to carbonation: New insights from a CO₂ injection experiment. *Earth and Planetary Science Letters*, 379, 137–145.
- Klein, F., Grozeva, N.G., Seewald, J.S., McCollom, T.M., Humphris, S.E., Moskowitz, B. et al. (2015) Fluids in the Crust. Experimental constraints on fluid-rock reactions during incipient serpentinization of harzburgite. *American Mineralogist*, 100(4), 991–1002.
- Konn, C., Charlou, J.L., Donval, J.P., Holm, N.G., Dehairs, F. and Bouillon, S. (2009) Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents. *Chemical Geology*, 258(3–4), 299–314.
- Kularatne, K., Sissmann, O., Kohler, E., Chardin, M., Noirez, S. and Martinez, I. (2018) Simultaneous ex-situ CO₂ mineral sequestration and hydrogen production from olivine-bearing mine tailings. *Applied Geochemistry*, 95, 195–205.
- Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Janots, E., Chiriach, R., Findling, N. and Toche, F. (2012) Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions. *Journal of Crystal Growth*, 347(1), 62–72.
- Lazar, C., McCollom, T.M. and Manning, C.E. (2012) Abiogenic methanogenesis during experimental komatiite serpentinization: Implications for the evolution of the early Precambrian atmosphere. *Chemical Geology*, 326–327, 102–112.
- Lazar, C., Cody, G.D. and Davis, J.M. (2015) A kinetic pressure effect on the experimental abiotic reduction of aqueous CO₂ to methane from 1 to 3.5kbar at 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 151, 34–48.
- Marcaillou, C., Muñoz, M., Vidal, O., Parra, T. and Harfouche, M. (2011) Mineralogical evidence for H₂ degassing during serpentinization at 300°C/300bar. *Earth and Planetary Science Letters*, 303(3–4), 281–290.
- Mayhew, L.E., Ellison, E.T., McCollom, T.M., Trainor, T.P. and Templeton, A.S. (2013) Hydrogen generation from low-temperature water-rock reactions. *Nature Geoscience*, 6(6), 478–484.
- McCollom, T.M. (2016) Abiotic methane formation during experimental serpentinization of olivine. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113(49), 13965–13970.
- McCollom, T.M. and Donaldson, C. (2016) Generation of hydrogen and methane during experimental low-temperature reaction of ultramafic rocks with water. *Astrobiology*, 16(6), 389–406.
- McCollom, T.M. and Seewald, J.S. (2001) A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21), 3769–3778.
- McCollom, T.M. and Seewald, J.S. (2003) Experimental study of the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: II. Acetic

- acid, acetate, and valeric acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(19), 3645–3664.
- McCullom, T.M. and Seewald, J.S. (2013) Serpentinites, hydrogen, and life. *Elements*, 9(2), 129–134.
- McCullom, T.M., Lollar, B.S., Lacrampe-Couloume, G. and Seewald, J.S. (2010) The influence of carbon source on abiotic organic synthesis and carbon isotope fractionation under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(9), 2717–2740.
- McCullom, T.M., Seewald, J.S. and German, C.R. (2015) Investigation of extractable organic compounds in deep-sea hydrothermal vent fluids along the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 156, 122–144.
- McCullom, T.M., Klein, F., Robbins, M., Moskowitz, B., Berquó, T.S., Jöns, N. *et al.* (2016) Temperature trends for reaction rates, hydrogen generation, and partitioning of iron during experimental serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 181, 175–200.
- McCullom, T.M., Klein, F., Solheid, P. and Moskowitz, B. (2020) The effect of pH on rates of reaction and hydrogen generation during serpentinization. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 378(2165), 20180428.
- McKee, D.W. (1967) Interaction of hydrogen and carbon monoxide on platinum group metals. *Journal of Catalysis*, 8(3), 240–249.
- Melaet, G., Ralston, W.T., Li, C.-S., Alayoglu, S., An, K., Musselwhite, N. *et al.* (2014) Evidence of highly active cobalt oxide catalyst for the Fischer-Tropsch synthesis and CO₂ hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, 136(6), 2260–2263.
- Ménez, B., Pisapia, C., Andreani, M., Jamme, F., Vanbellingen, Q.P., Brunelle, A. *et al.* (2018) Abiotic synthesis of amino acids in the recesses of the oceanic lithosphere. *Nature*, 564(7734), 59–63.
- Michiels, K., Haesen, A., Meynen, V. and Spooren, J. (2018) Applicability of fine industrial metallic iron-rich waste powders for hydrothermal production of hydrogen gas: The influence of non-ferrous contaminants. *Journal of Cleaner Production*, 195, 674–686.
- Miller, H.M., Mayhew, L.E., Ellison, E.T., Kelemen, P., Kubo, M. and Templeton, A.S. (2017) Low temperature hydrogen production during experimental hydration of partially-serpentinized dunite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 209, 161–183.
- Neubeck, A., Duc, N.T., Bastviken, D., Crill, P. and Holm, N.G. (2011) Formation of H₂ and CH₄ by weathering of olivine at temperatures between 30 and 70°C. *Geochemical Transactions*, 12(1), 6.
- Neubeck, A., Duc, N.T., Hellevang, H., Oze, C., Bastviken, D., Bacsik, Z. *et al.* (2014) Olivine alteration and H₂ production in carbonate-rich, low temperature aqueous environments. *Planetary and Space Science*, 96, 51–61.
- Okland, I., Huang, S., Thorseth, I.H. and Pedersen, R.B. (2014) Formation of H₂, CH₄ and N-species during low-temperature experimental alteration of ultramafic rocks. *Chemical Geology*, 387(1), 22–34.
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Kelley, D.S. and Olson, E.J. (2006) Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chemical Geology*, 229(4), 331–343.
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Seewald, J.S., Früh-Green, G.L., Olson, E.J., Lupton, J.E. *et al.* (2008) Abiogenic hydrocarbon production at lost city hydrothermal field. *Science*, 319(5863), 604–607.
- Russell, M.J., Hall, A.J. and Martin, W. (2010) Serpentinization as a source of energy at the origin of life. *Geobiology*, 8(5), 355–371.
- Schulte, M., Blake, D., Hoehler, T. and McCollom, T. (2006) Serpentinization and its implications for life on the early Earth and Mars. *Astrobiology*, 6(2), 364–376.
- Seewald, J.S., Zolotov, M.Y. and McCollom, T. (2006) Experimental investigation of single carbon compounds under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(2), 446–460.
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I. and Fu, Q. (2007) Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15), 3872–3886.
- Sleep, N.H., Meibom, A., Fridriksson, T., Coleman, R.G. and Bird, D.K. (2004) H₂-rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(35), 12818–12823.
- Stangeland, K., Kalai, D., Li, H. and Yu, Z. (2017) CO₂ methanation: the effect of catalysts and reaction conditions. *Energy Procedia*, 105, 2022–2027.
- Wenner, D.B. and Taylor, H.P. (1973) Oxygen and hydrogen isotope studies of the serpentinization of ultramafic rocks in oceanic environments and continental ophiolite complexes. *American Journal of Science*, 273(3), 207–239.
- Zahnle, K., Freedman, R.S. and Catling, D.C. (2011) Is there methane on Mars? *Icarus*, 212(2), 493–503.

How to cite this article: Huang F, Barbier S, Tao R, et al. Dataset for H₂, CH₄ and organic compounds formation during experimental serpentinization. *Geosci. Data J.* 2020;00:1–11. <https://doi.org/10.1002/gdj3.105>

Chapitre II / Partie 2 : Études expérimentales de la production de $H_2 \pm CH_4$ par serpentinisation

Nous espérons proposer une version 2.0 de la base de données, qui intégrerait les données isotopiques, ainsi que de nouveaux articles expérimentaux focalisés sur les cinétiques de la réaction de serpentinisation, en plus de celles sur la production d' H_2 et la réduction du carbone, et sur l'usage de catalyseurs qui ne sont pas encore implémentés. L'intérêt sera de comparer les différents types d'expériences et leurs résultats à plus grande échelle, et ainsi d'obtenir d'avantage d'information sur les conditions optimales de production d' H_2 et de réduction du carbone, ainsi que les relations entre les cinétiques de serpentinisation, celles de formation d' H_2 , CH_4 et HC et la décomposition d'acides organiques tels que l'acide formique.

Une des pistes envisagées pour la version 2.0 est la création d'une double feuille de calcul Excel® avec une feuille d'entrée listant l'intégralité des paramètres observés et ou attendus (avec des colonnes vides aux formats de remplissages contraints ou sélectionnables, comme par exemples pour les unités). Le formatage sera fixé de manière simple, précise et homogène dès le départ. Les données rentrées seront automatiquement intégrées dans des calculs de vérifications et complémentaires, tels que des bilans de masse de carbone et la conversion des unités en une unité générique. Des colonnes additionnelles permettront de vérifier automatiquement la cohérence des données. Cela permettra d'ajouter des codes couleurs indiquant si une cellule contient des données aberrantes, indiquant ainsi à l'utilisateur, ou au gestionnaire, de vérifier les données. Enfin sur une seconde feuille, des renvois automatiques sous forme de macros, récupéreront les données, et géreront l'ajout de paramètres (colonnes), et un formatage unique pour une implémentation facile dans la base de données. L'import des données permettra une homogénéisation de la base de données avec un formatage automatique.

L'avantage de cette organisation est de pouvoir très facilement lister et filtrer les paramètres et n'utiliser que les articles, et expériences d'intérêt. Aussi, il serait possible d'ajouter des paramètres d'identifications des articles plus poussés, comme un système d'identification des catégories auxquelles appartient l'article : 0 = serpentinisation avec mesure des gaz, 1 = serpentinisation centrée sur la cinétique de serpentinisation, 2 = réduction du carbone, 3 = expériences sans réactifs (blanc), 4 = HT-HP, 5 = HT-MP, 6 = LT-HP, ... pour repérer facilement les articles dont on veut comparer les données et paramètres. Outre de nouvelles visualisations et nouveaux traitements par *machine learning* et assimilés, cette version 2.0 se devra d'être plus accessible et facile d'accès et de manipulation. Enfin il est tout à fait possible de prévoir l'ajout de données issues d'analyses d'échantillons naturels.

II.2.3 Analyse de la base de données par Machine Learning et Network Analysis

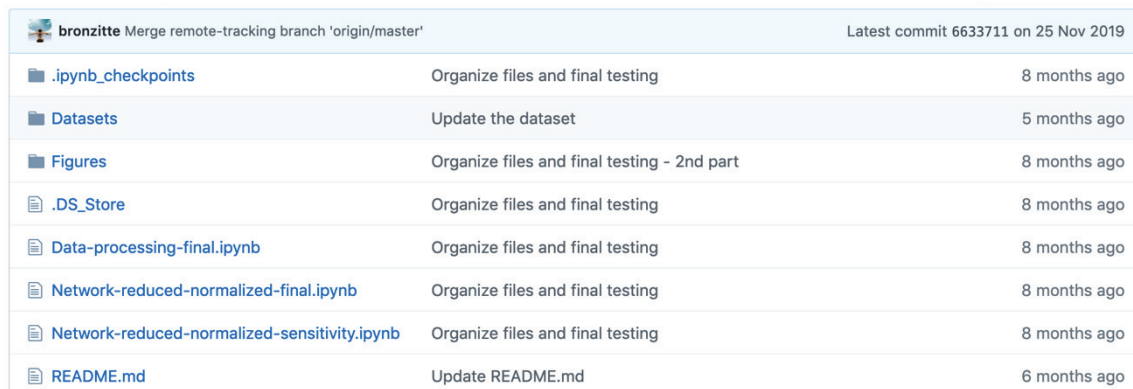
La *datalogie*, ou *science des données* est récente et en plein essor, elle repose sur des techniques statistiques d'analyses et d'exploitation des données issues de corpus de données appelé *database* (ou *dataset* selon leur volume). Le but est d'apprendre des données pour arriver, *in fine*, à prendre les meilleures décisions, créer des suggestions pour de nouveaux choix, trouver les dénominateurs ou paramètres communs en ayant connaissance des choix et déterminations précédemment acceptés. Certains programmes reconnaissent un schéma, un objet et même une identité par reconnaissance faciale, par exemple pour des applications de télésurveillance. En Sciences de la Terre, l'utilisation de ces techniques, bien que récente, apporte de nouvelles perspectives de recherches.

Nous avons appliqué cette approche à notre base de données. Un résumé de la méthode utilisée est proposé ci-après. Basé sur des programmes codés en langage Python®, le programme développé par Fang Huang (TWC) regroupe des algorithmes existants et adaptés à notre base de données simplifiée et reformatée, afin qu'elle soit parfaitement utilisable et pertinente pour sa visualisation et son traitement par *Machine Learning* et *Networks Analysis*. Certains articles ont été écartés (e.g., traitement de déchets miniers dont les propriétés minéralogiques et compositions ne permettent pas une comparaison directe), des paramètres ont été regroupés (e.g. composés organiques plus gros que le méthane) et d'autres créés par recombinaisons ou calculs (e.g. carbone initial et final total). Pour supprimer tout biais issu des multiples échantillonnages dans les différents protocoles, seules les analyses finales ont été conservées. Le tableau 1 de l'article présente l'organisation générale de cette base de données simplifiée avec les différents paramètres, leur formatage et unité.

Le script Python® sous forme de *Jupyter notebooks* ainsi que les différentes versions de la base de données sont accessibles sur le *GitHub* : https://github.com/bronzitte/Network_analysis_abiotic_methane.git. Le fichier principal contient trois dossiers : [.ipynb_checkpoints](#) qui contient trois fichiers de programmes formatant la base de données, [Datasets](#) qui recueille la base de données initiale et les bases de données formatées, et [Figures](#) qui recueille l'ensemble des figures obtenues avec les différentes visualisation et analyses par les algorithmes. On y trouve aussi 4 fichiers : [.DS_Store](#), [Data-processing-final.ipynb](#), [Network-reduced-normalized-final.ipynb](#), et [Network-reduced-normalized-sensitivity.ipynb](#) qui sont les algorithmes de visualisations et analyses effectuées. Un fichier [README.md](#) explique l'organisation de ce *GitHub* et les différents programmes (*Figure II-2*).

L'ensemble des résultats est présenté dans l'article *Barbier et al., (2020), ci-après*.

Chapitre II / Partie 2 : Études expérimentales de la production de H₂ ±CH₄ par serpentinisation



bronzitte Merge remote-tracking branch 'origin/master'		Latest commit 6633711 on 25 Nov 2019
📁 .ipynb_checkpoints	Organize files and final testing	8 months ago
📁 Datasets	Update the dataset	5 months ago
📁 Figures	Organize files and final testing - 2nd part	8 months ago
📄 .DS_Store	Organize files and final testing	8 months ago
📄 Data-processing-final.ipynb	Organize files and final testing	8 months ago
📄 Network-reduced-normalized-final.ipynb	Organize files and final testing	8 months ago
📄 Network-reduced-normalized-sensitivity.ipynb	Organize files and final testing	8 months ago
📄 README.md	Update README.md	6 months ago

Figure II-2 Capture d'écran de l'arborescence du GitHub https://github.com/bronzitte/Network_analysis_abiotic_methane.git qui rend accessible les codes et les différentes versions de la base de données, utilisés dans Barbier et al (2020).

II.2.4 ARTICLE 2: A review of H₂, CH₄ and hydrocarbon formation in experimental serpentinization using network analysis: Barbier, et al., 2020



A Review of H₂, CH₄, and Hydrocarbon Formation in Experimental Serpentinization Using Network Analysis

Samuel Barbier^{1,2†}, Fang Huang^{3,4*†}, Muriel Andreani¹, Renbiao Tao¹, Jihua Hao¹, Ahmed Eleish³, Anirudh Prabhu³, Osama Minhas³, Kathleen Fontaine³, Peter Fox³ and Isabelle Daniel¹

¹ Univ Lyon, Univ Lyon 1, ENSL, CNRS, Laboratoire de Géologie de Lyon UMR 5276, Villeurbanne, France, ² Total CSTJF, Pau, France, ³ Tetherless World Constellation, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, United States, ⁴ CSIRO Mineral Resources, Kensington, WA, Australia

OPEN ACCESS

Edited by:

Sung Keun Lee,
Seoul National University,
South Korea

Reviewed by:

Charles Le Losq,
UMR 7154 Institut de Physique du
Globe de Paris, France
Fabrice Brunet,
UMR 5275 Institut des Sciences de la
Terre (ISTERRE), France

*Correspondence:

Fang Huang
f.huang@csiro.au

[†]These authors share first authorship

Specialty section:

This article was submitted to
Earth and Planetary Materials,
a section of the journal
Frontiers in Earth Science

Received: 02 August 2019

Accepted: 19 May 2020

Published: 16 June 2020

Citation:

Barbier S, Huang F, Andreani M,
Tao R, Hao J, Eleish A, Prabhu A,
Minhas O, Fontaine K, Fox P and
Daniel I (2020) A Review of H₂, CH₄,
and Hydrocarbon Formation in
Experimental Serpentinization Using
Network Analysis.
Front. Earth Sci. 8:209.
doi: 10.3389/feart.2020.00209

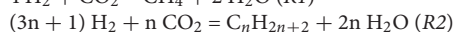
The origin of methane and light hydrocarbons (HCs) in natural fluids from serpentinization has commonly been attributed to the abiotic reduction of oxidized carbon by H₂ through Fischer-Tropsch-type (FTT) reactions. Multiple experimental serpentinization studies attempted to identify the parameters that control the abiotic production of H₂, CH₄, and light HC. H₂ is systematically and significantly formed in experiments, indicating that its production during serpentinization is well established. However, the large variance in concentration (eight orders of magnitude) is difficult to address because of the large number of parameters that vary from one experiment to another. CH₄ and light HC production is much lower and also highly variable, leading to a vivid debate on potential role of metal catalysts and organic contamination. We have built a dataset that includes experimental setups, conditions, reactants, and products from 30 peer-reviewed articles reporting on experimental serpentinization and performed dimensionality reduction and network analysis to achieve an unbiased reading of the literature and fuel the debate. Our analysis distinguishes four experimental communities that highlights usual experimental protocols and the conditions tested so far. As expected, H₂ production is mainly controlled by T and P though a strong variability remains within a given P-T range. Accessory metal-bearing phases seem to favor H₂ production, while their role as catalyst or reactant is hampered by the lack of mineralogical characterization. CH₄ and light HC concentrations are highly variable, uncorrelated to each other, and much lower than concentrations of potential reactants (H₂, initial carbon). Accessory phases proposed as FTT catalysts do not enhance CH₄ production, confirming the inefficiency of this reaction. CH₄ only displays a positive correlation with temperature suggesting a kinetic/thermal control on its forming reaction. The carbon budget of some experiments indicates contamination in agreement with available labeled ¹³C studies. Salts in initial solutions are possible sources of organic contaminants. Natural systems certainly exploit longer reaction time or other reactional paths to form the observed CH₄ and HC. The reducing potential of serpentinization can also produce intermediate metastable carbon phases in liquid or solid as observed in natural samples that should be targeted in future experiments.

Keywords: experimental serpentinization, hydrothermal, abiotic hydrogen, methane, data and network analysis

INTRODUCTION

The discovery of widespread, natural H₂ seepages has a high potential for C-free energy. In natural environments, H₂ is often accompanied by CH₄ and organic compounds, of which the biotic or abiotic origin is still under discussion (Charlou et al., 2002; Proskurowski et al., 2006, 2008; Konn et al., 2009; Etiope and Sherwood Lollar, 2013; Monnin et al., 2014; Vitale Brovarone et al., 2017; Wang et al., 2018; Young, 2019). In most cases, H₂, CH₄, and the organic compounds are first or second order products of serpentinization reactions, which are the hydrothermal alteration of ultramafic rocks. As illustrated in **Figure 1**, various proportions of H₂ and CH₄ are detected in fluids from different serpentinizing systems over a wide range of pressure (P), temperature (T), and pH conditions, such as mid-oceanic ridges (Charlou et al., 2002; Proskurowski et al., 2006, 2008; Konn et al., 2009; Fouquet et al., 2013), or ophiolites (Chavagnac et al., 2013; Monnin et al., 2014; Etiope et al., 2018). These abiotic moieties have attracted much attention since they could serve as an energy source to sustain deep life and potentially contributed to its origin on Earth and elsewhere in the solar system (Sleep et al., 2004; Schulte et al., 2006; Oze and Sharma, 2007; Ehlmann et al., 2010; Russell et al., 2010; Hellevang et al., 2011; Zahnle et al., 2011; Glein et al., 2015; Holm et al., 2015; Brazil, 2017; Etiope et al., 2018; Ménez et al., 2018).

H₂ production during serpentinization results from the oxidation of the ferrous component of ferromagnesian minerals (e.g., olivine, pyroxenes) coupled to the reduction of water (Thayer, 1966). In turn, H₂ can reduce oxidized forms of carbon into CH₄ and light hydrocarbons (HCs) via a Sabatier or Fischer-Tropsch-type (FTT) reaction (Szatmari, 1989). Industrial reactions use CO as the carbon source under gaseous conditions with metal catalysts to overcome kinetics hindrance, either Ru- or Rh-based and Ni-based for Sabatier and FTT reactions, respectively. However, the main source of oxidized carbon in natural systems is CO₂, bi-carbonate, or carbonate ions depending on the pH, rather than CO, and reactions are likely to occur under aqueous conditions (McCollom, 2013). Consequently, the common use of Sabatier-type (R1) and FTT (R2) reactions among the geoscience community are:



The increased interest for these natural reactions over the last decades has led to a large number of thermodynamic modeling and experimental studies of serpentinization. Thermodynamic models using crustal conditions predict that H₂ concentration at equilibrium with serpentinized peridotite increases with T and can reach hundreds of mM at optimum conditions (~300°C) (Klein et al., 2009, 2013). This is close to the concentration expected near a reaction front, but an order of magnitude higher than those measured at oceanic vents (Andreani et al., 2013; Fouquet et al., 2013). CH₄ is favored relative to CO₂ with decreasing temperature and increasing H₂ concentration, and should be the dominant C-bearing component in hydrothermal fluids released from serpentinization at temperatures below 400°C (Shock, 1992; Zolotov and Shock, 1999, 2000; McCollom, 2013), similar to observations in natural fluids (**Figure 1**). In

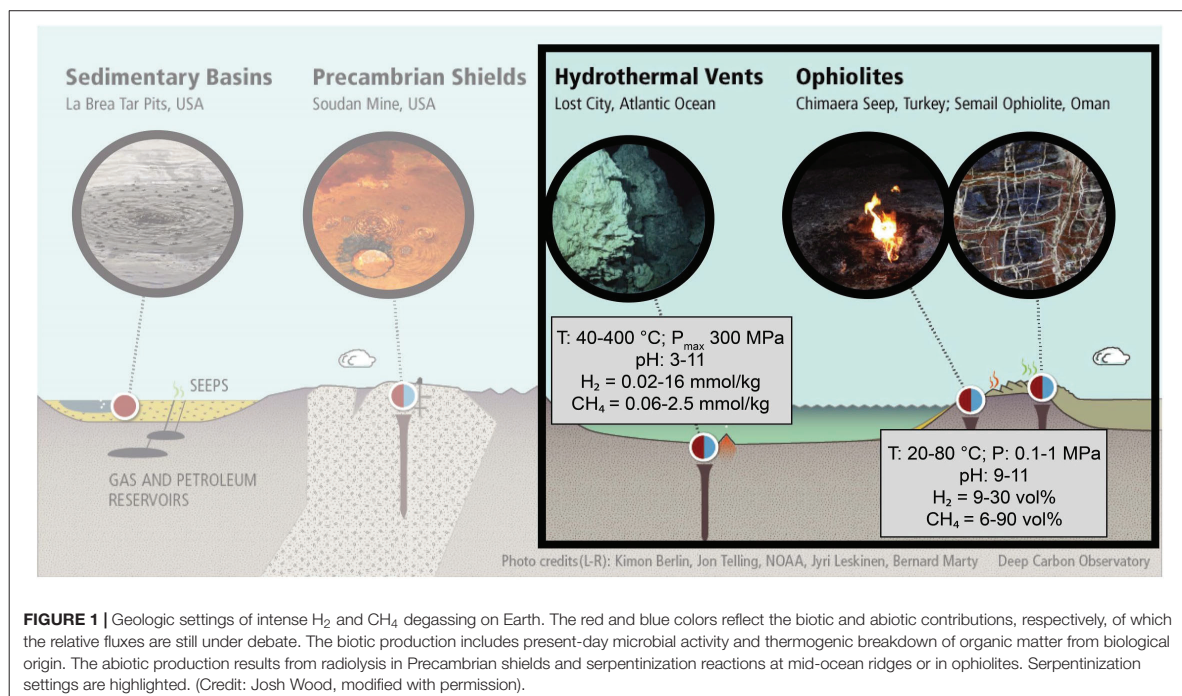
experiments, the system tends toward equilibrium with time, but it is affected by kinetic effects that are related to a series of crucial parameters such as T, P, grain size, time, or fluid composition. **Figure 2** shows a compilation of the H₂ and CH₄ concentrations produced during experimental serpentinization from the original dataset (Huang et al., unpublished). These concentrations agree with our understanding of serpentinization kinetics, displaying a higher H₂ concentration in higher T experiments (>200°C) than in low T ones (<100°C) (**Figure 2A**), and also overlap with natural concentrations. Nevertheless, a detailed examination of **Figure 2A** reveals some discrepancies between results for ranges of T that are not easily attributable to parameters that affect kinetics, and questions the optimum conditions for H₂ production. The situation appears much more complex and controversial when it comes to CH₄ and HC production (**Figure 2B**). Although some experimental concentrations agree well with measurements for high-temperature (HT) fluids, the experimental trend displays an increase of CH₄ as a function of T, which is opposite to the decrease expected from thermodynamic models. Moreover, experiments using ¹³C labeled sources, ¹³CO₂, H¹³COOH, NaH¹³CO₃, resulted in virtually no ¹³CH₄ production (roughly two orders of magnitude below ¹²CH₄) raising the issue of potential contamination by ubiquitous organic carbon in most experiments (McCollom and Seewald, 2001; McCollom, 2003, 2016; Foustoukos and Seyfried, 2004; Fu et al., 2007; Ji et al., 2008; McCollom et al., 2010; Lazar et al., 2012, 2015; Grozeva et al., 2017). These experiments have fueled questions about whether the abiotic synthesis of CH₄ during serpentinization reactions actually occurs.

In order to feed the debate and achieve an unbiased reading of the available literature, we have built a comprehensive dataset of the experimental results of serpentinization available in the literature (Huang et al., unpublished), and, after dimensionality reduction, applied machine learning tools, a yet underused approach in geosciences. This approach provides an overview of the different conditions and protocols used so far, including the wide variety of experimental parameters that cannot be easily handled on regular plot (e.g., **Figure 2**). Finally, we discuss the variability of H₂ and CH₄ concentrations along with the consistency of the global dataset.

DATA AND METHODS

Data Description

A large number of experiments have been conducted to study serpentinization, aiming at understand the abiotic production of H₂, CH₄, and other HCs during water–rock interactions (Berndt et al., 1996; Horita and Berndt, 1999; McCollom and Seewald, 2001, 2003; Allen and Seyfried, 2003; Foustoukos and Seyfried, 2004; Seewald et al., 2006; Fu et al., 2007, 2008; Seyfried et al., 2007; Ji et al., 2008; Dufaud et al., 2009; Jones et al., 2010; McCollom et al., 2010, 2016; Marcaillou et al., 2011; Neubeck et al., 2011, 2014; Lafay et al., 2012; Lazar et al., 2012, 2015; Klein and McCollom, 2013; Okland et al., 2014; Huang et al., 2015, 2016; Klein et al., 2015; McCollom, 2016; McCollom and Donaldson, 2016; Grozeva et al., 2017; Miller et al., 2017).



The most extensive dataset compiled so far is described in a companion data paper (Huang et al., unpublished). This dataset includes serpentinization experiments in which minerals are initially introduced as reactants, as well as experiments run without solid reactants. The latter correspond either to blank experiments—designed to evaluate unavoidable contaminations (e.g., background carbon or H₂ production)—or to relevant systems in which H₂ levels would not be limited by mineral dissolution and could reach higher values, such as experiments with formate as a source of H₂ and C.

The database (Huang et al., unpublished) indicates that the scientific community is mainly focused on two geological settings: ophiolites, characterized by low pressure (LP) and low temperature (LT) conditions (ambient or vapor saturation pressure, $T < 100^{\circ}\text{C}$) and oceanic hydrothermal environments characterized by medium pressure (MP) to high pressure (HP) and HT conditions (30–300 MPa; 200–500°C). The highest pressures tested, at 350 MPa, are also relevant to shallow subduction environments where serpentinization occurs in the mantle wedge or fractured subducting lithosphere. There is a clear lack of data between 100 and 200°C, and between 50 and 300 MPa (Figure 3 and Supplementary Figure S1).

Various types of reactors were used to cover this large range of P-T conditions. For instance, gold cells in autoclave are common for experiments at HT (200–500°C) and HP (300 MPa) conditions (Huang et al., 2015, 2016; Lazar et al., 2015) while Parr type autoclaves, with or without flexible cells made of gold or titanium, are better suited for experiments

at HT (200–500°C) and MP (30–50 MPa) conditions (Berndt et al., 1996; Horita and Berndt, 1999; McCollom and Seewald, 2001, 2003; Allen and Seyfried, 2003; Foustoukos and Seyfried, 2004; Seewald et al., 2006; Fu et al., 2007, 2008; Seyfried et al., 2007; Ji et al., 2008; Dufaud et al., 2009; Jones et al., 2010; McCollom et al., 2010, 2016; Marcaillou et al., 2011; Lafay et al., 2012; Lazar et al., 2012; Klein and McCollom, 2013; Klein et al., 2015; McCollom, 2016; Grozeva et al., 2017). Comparably, borosilicate glass bottles were preferred for LT and LP experimental conditions (Neubeck et al., 2011, 2014; Okland et al., 2014; McCollom and Donaldson, 2016; Miller et al., 2017). Figure 3 is a swarm plot showing the number of data points in green of a given value for a series of selected parameters. The gray box represents the 25–75th percentile and the gray line is the median value. The gray lines outside the box represent the minimum and maximum values, with the exception of outliers. P, T, and initial/final pH of the fluid follow a bimodal distribution that mimics the natural conditions illustrated in Figure 1. Addition of NaCl or NaHCO₃ salts, presence of catalyst, and gold capsules are the most frequent features in the dataset, used in more than 50% of experiments. This indicates that inorganic carbon in experiments is most often introduced as NaHCO₃ salt, and that the most classical reactors are made of gold. Other dataset features are highly variable, for example, all experiments have their own starting materials (e.g., mineral assemblages, fluid compositions), sample volumes that range from 0.05 to 180 mL, and experimental run durations from hours to a year.

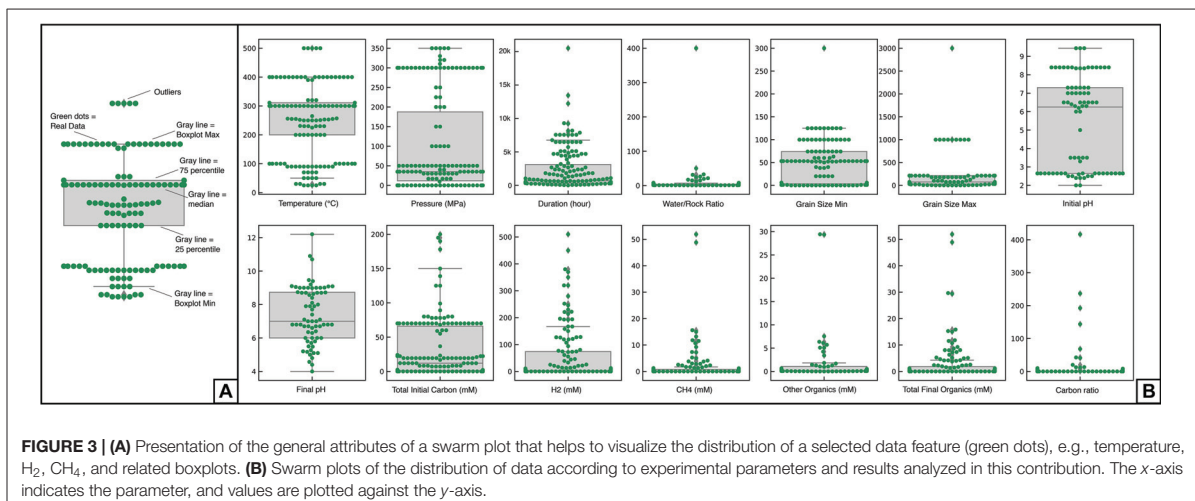
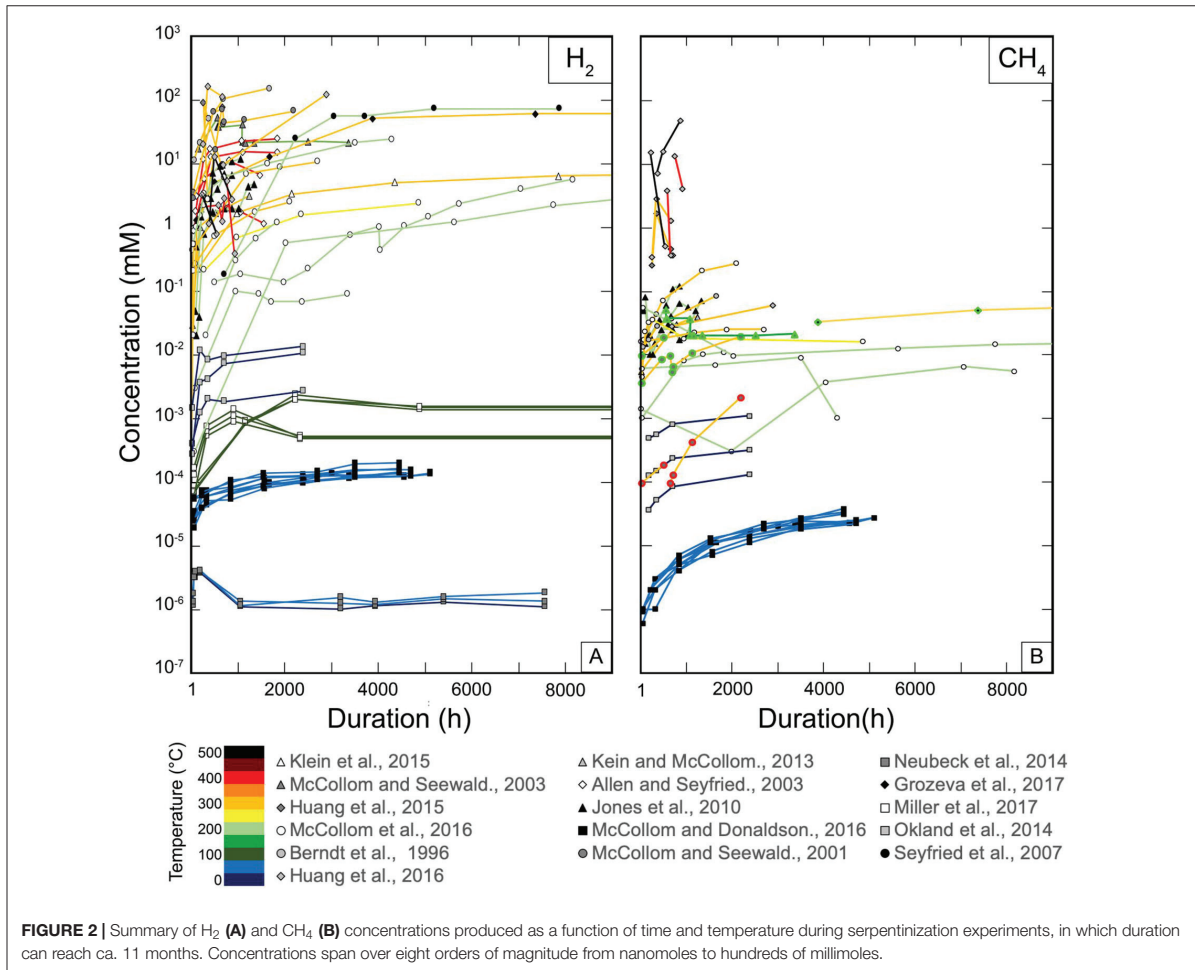


TABLE 1 | Description of the working dataset modified from Huang et al. (unpublished) organized in three major sections: article's information (green), experimental conditions (blue), and results (yellow).

Article's informations		Experimental conditions											Results				
Title of the Publication	Authors et al XXXX	Number of individual experiments	Temperature / Pressure	Duration at each analyses	Solids composition	Initial known catalyst (s)	Solution composition	Is blank	Grainsize	Initial pH	Mass solids and liquid	W/R ratio	Total initial carbon	Reactor composition	Intermediate sampling	Final pH	Gases and liquids formations
Title	Author et al., XXXX	N°	(°C / Mpa)	(Hours)	Olivine only, Olivine free, Olivine and other, Peridotite, No solids (1 (yes) or 0 (no))	Presence of catalyst(s), Spinel, Chromite, Magnetite, Ni-bearing, Fe-bearing (1 (yes) or 0 (no))	Water, NaCl, NaHCO ₃ , HCOOH, other salts... (mol-mmol/kg)	(1 (yes) or 0 (no))	min and max (µm)	X (num)	X (g)	X (num)	X (mol-mmol/kg)	Gold, Titanium, Plastic and glass... 1 (yes) or 0 (no)	(1 (Yes) or 0 (No))	X (num)	H ₂ , CH ₄ , Other organics, total final organics, C conversion (mol-mmol/kg)

Sub sections and summary of contents are also displayed with examples of value, unit when appropriate, character (0 or 1).

The complete dataset (Huang et al., unpublished) includes more than 100 parameters. Each column represents a feature, such as an experimental parameter, reactant, or product, and each row is a measurement. Some of the 100 features of the complete dataset are too sparse to allow running data analysis algorithms directly. Hence, in the present study, we performed dimensionality reduction by removing the less variable parameters and combined some features to increase data density within 37 features in a working dataset (Table 1). Hereafter, we will refer to the header of the column that is an explicit shortcut for its content. For example, the "Other_organics" feature sums all organic products except CH₄; the "Fe_bearing" feature combines all Fe-bearing solids (synthetic or natural) added to the system (e.g., FeO, hematite, sulfides) except olivine and magnetite, which are considered as independent parameters. Some experiments include multiple samplings as a function of time and had more than one measurement (as shown in Figure 2); in these cases, only the final measurements were kept for the analysis in order to prevent overweighting those experiments in the analysis. Hence, the final working dataset includes 158 measurements in total, which result from experimental runs with different durations.

Pearson Correlation Coefficient Matrix

The Pearson correlation coefficient is a value between -1 and 1 that indicates the extent of linear correlation between two variables. A coefficient of -1 or 1 means the two variables are in perfect negative or positive correlation respectively, with 0 indicating no correlation. Details of how the coefficient is calculated can be found in Pearson (1895) and Lee Rodgers and Alan Nice Wander (1988). The pairwise Pearson correlation coefficient matrix for our final dataset is calculated and displayed in Figure 4.

It is worth noting that some parameters are dependent and led to some of the strongest correlation, e.g., between "CH₄," "Other_organics," and "Total_final_organics," the latter being the sum of the formers. Another example is "Spinel," which correlates with "Peridotite" and "Presence_catalyst" because peridotite is partly composed of spinel and spinel is a common catalyst of some reactions. Conversely, "Magnetite," which was separated from the "Fe-bearing"

and "Spinel" lists, does not correlate with "Fe-bearing" and "Spinel."

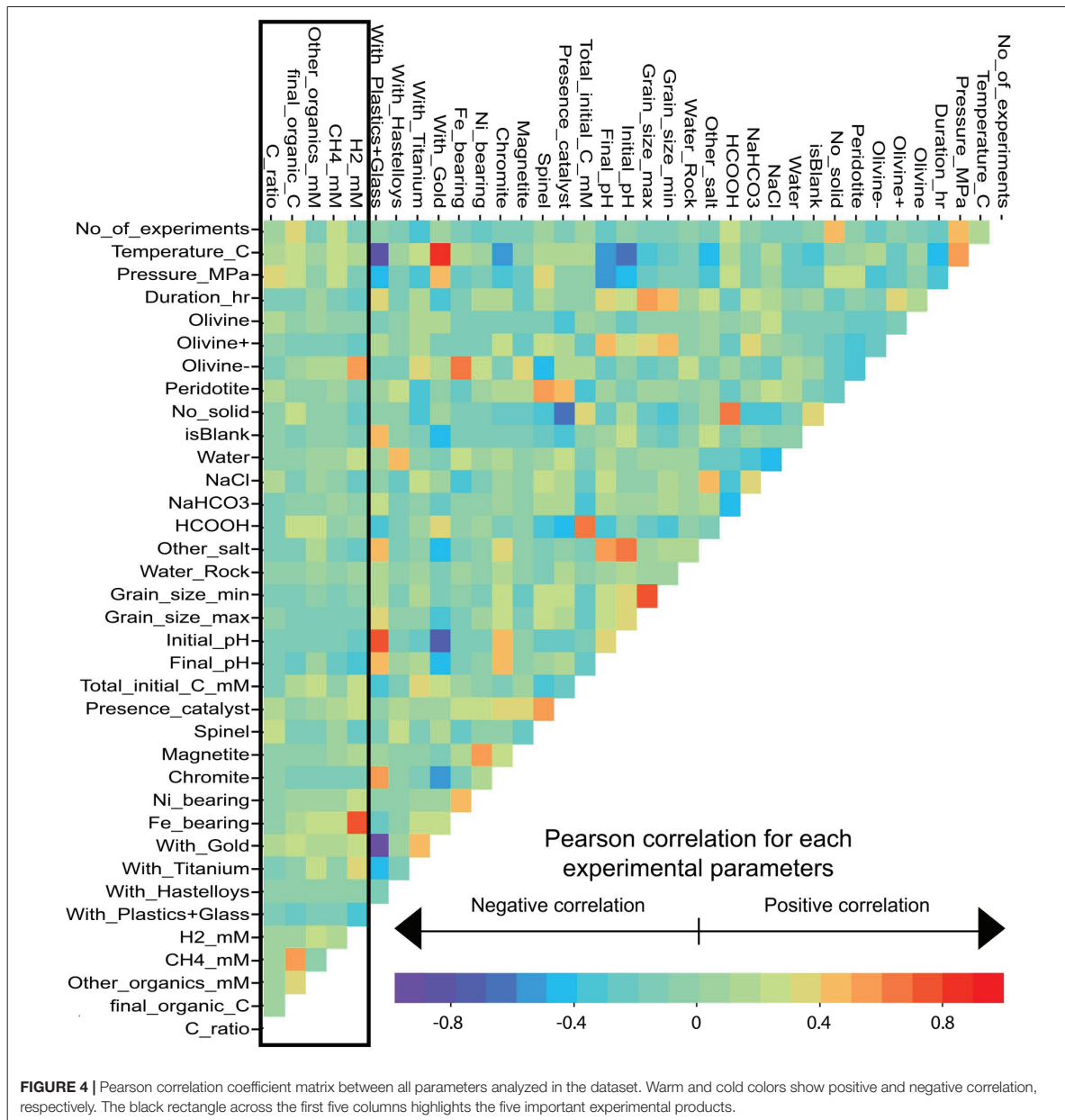
The experimental protocol also induced some strong correlations. For instance, temperature is strongly positively correlated with the parameter, "With_Gold," and negatively correlated with the parameter, "With_Plastics+Glass," classically used for HT and LT experiments, respectively. Similarly, the use of formate, "HCOOH," as a source of carbon and H₂ is strongly correlated to the highest levels of initial carbon, "Total_Initial_C_mM," which are used in the gold reactors ("With_Gold") predominantly in experiments that did not include mineral phases ("No_solid").

The black box (Figure 4) highlights the correlations of interest, i.e., between all parameters, H₂, and carbon products. It shows the lack of strong correlations that prevent the interpretation of the database using conventional wisdom. These relationships are presented and discussed in Section "Results and Discussion," with the help of network analysis.

Network Analysis

Network analysis is a collection of analytical and visualization methods that have been employed to study complex systems in various fields of science and technology. For example, in biology, it has been applied to the study of ecosystem diversity (Bandara et al., 2016), proteomics and protein-protein interactions (Amitai et al., 2004; Harel et al., 2015), evolution (Vilhena et al., 2013), and mass extinction events in Earth's history (Muscente et al., 2018, 2019). In urban planning, networks have been used to model power grids (Pagani and Aiello, 2013), roads (Dong and Pentland, 2009), and water supply systems (Geem, 2006) as well as communications infrastructure (Hansen and Smith, 2014). Networks of people have also featured prominently in the study of social media, the spread of infectious diseases, the structure of criminal organizations, and connections among research collaborators (Otte and Rousseau, 2002; Abraham et al., 2010; Eslick, 2012; Scott and Carrington, 2015).

The power of network analysis arises mainly from its capability of representing and visualizing large sets of highly dimensional data and exposing the complex relationships amongst them. Entities are represented by nodes (vertices) and are connected by edges (links) that illustrate the relationship



between entities. The visual attributes of the nodes such as shape, color, or radius, and of edges such as weight (line thickness), can be mapped to values resulting in a dynamic and more expressive network diagram. Visual inspection of the diagram with some perturbation of the parameters is a powerful tool for revealing potentially unseen patterns and characteristics in the data. A number of quantitative analytical techniques can be applied to the network in order

to study and quantify the significance of these patterns and behaviors.

In this methodology, the nodes refer to each experiment within the dataset, and edges represent the similarity between different experiments. Therefore, nodes that cluster together have short edges, and represent similar experiments. At the end of the analysis, a cluster of nodes then becomes a community of similar experiments. The

method to calculate similarity scores is explained in the following section.

Cosine Similarity Matrix

The network is built from a pre-calculated cosine similarity matrix (Janbandhu and Karhade, 2015). Each experimental measurement can be treated as a 35-dimension numeric vector (37 experimental features minus two article information features), and the pairwise cosine similarity score is calculated between each vector. The cosine similarity scores between two experimental features represent the combined effect of all parameters and vary between -1 and 1 .

In the working dataset, 0 stands for no and 1 for yes, for categorical values. Numerical values such as temperature, pressure, or durations were normalized between 0 and 1 to avoid biases due to different value ranges. We then used the similarity scores as the edge weights of the networks. Since we consider just serpentinization experiments, many studies have some parameters in common, which results in a fully connected network with varying edge weights. Even though a fully connected network contains abundant information and potential insights, we choose to optimize the efficiency of the community detection algorithms by choosing a threshold to eliminate edges with low importance. For this purpose, we ran experiments by eliminating edges with low similarity scores and testing their effects on the results of the community detection algorithms.

Fruchterman–Reingold Force-Directed Networks

The Fruchterman–Reingold force-directed graph algorithm (Fruchterman and Reingold, 1991) simulates attractive and repulsive forces between the nodes, similar to those of molecular or planetary simulations, while attempting to find a minimum energy state for the network layout. It is based on two general principles: (1) nodes connected by an edge should be drawn near each other and (2) nodes should not overlap. To compute the layout, the method iteratively adds nodes to the diagram while recalculating the attractive and repulsive forces and displacing existing nodes accordingly. As such, we do not control the lengths of the edges or the final positions of the nodes, which are determined when the system reaches equilibrium. In this study, we use a python package called *Networkx* (v. 2.3) (Hagberg et al., 2008) to build the network. The 3D network structure is fixed by this algorithm, but its 2D projection can change at different angles randomly, meaning that every time when we run the code, the 2D project will change. For any algorithm involving randomization, a seed can be used to make the algorithm produce consistent results. We tested a set of seeds from 0 to 200 and found that seed 103 gives the clearest and most informative layout for our data. If the reader wants to reproduce our results, please use the same seed number as ours.

Louvain Community Detection Algorithm

The Louvain community detection algorithm (Blondel et al., 2008) attempts to find community structure in a network through multi-level modularity optimization. Initially, each node is assigned to its own community. At each step, nodes are

reassigned to the communities with which they achieve the highest contribution to modularity. When no more nodes can be reassigned, the process is applied again to the merged communities and is stopped when there is only a single vertex remaining or modularity cannot be further improved. The algorithm in this paper is implemented using a package called *python-louvain*¹.

RESULTS AND DISCUSSION

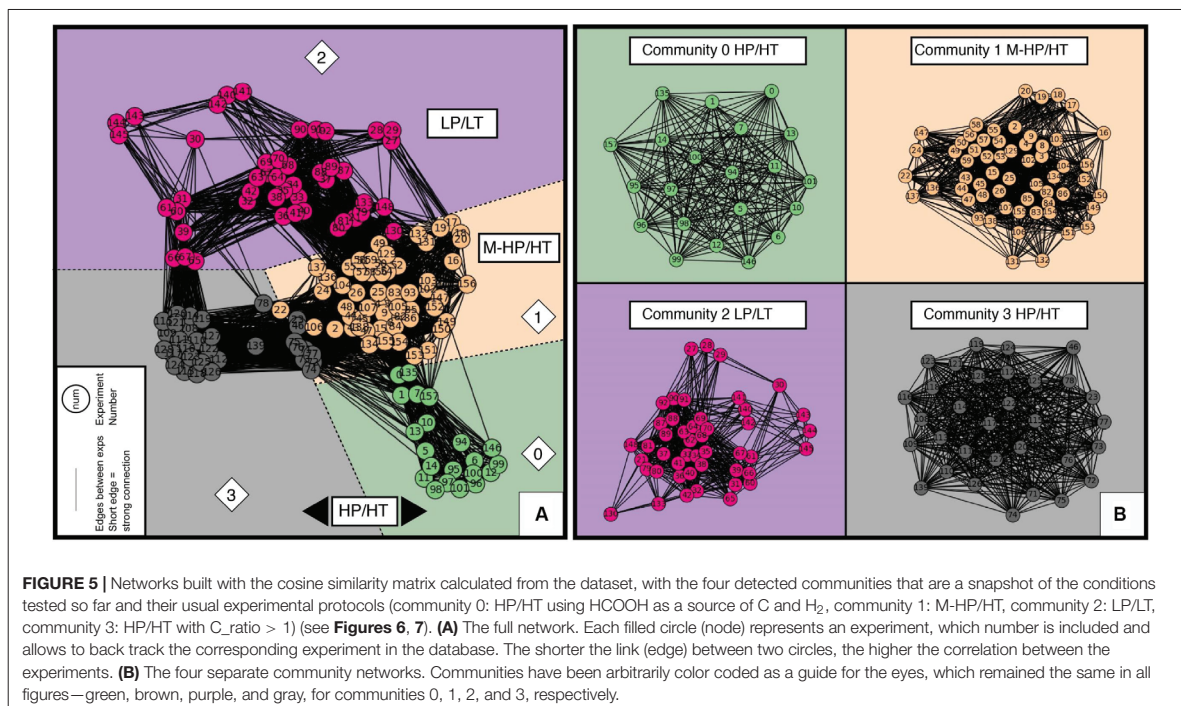
Detection of Four Communities of Experiments: A Snapshot of the Literature

The Pearson similarity matrix (Figure 4) built from our dataset revealed no clear trend between experimental parameters and reaction products. It mostly identifies a couple of strong and inevitable correlations between some experimental parameters, such as the use of gold cells for HT experiments (see section “Pearson Correlation Coefficient Matrix”). However, it confirmed that (despite some trends on the kinetic curves that could already be drawn using the complete database; Figure 2), data discrepancies cannot be easily interpreted using conventional wisdom. We used the parameters reported from each experiment in our dataset to build a cosine similarity matrix, and then constructed a network (see section “Data and Methods”) with a layout defined by Fruchterman–Reingold force-directed graph algorithm. Four communities were detected using the Louvain community detection algorithm, as colored distinctively in Figure 5A, and plotted individually in Figure 5B. These experimental communities present overall similarity among different experiments when taking into account all experimental features, including starting materials, reactants, reactors, fluids, reaction products, and potential catalysts. Hence, they provide a full “picture” of the available literature, i.e., the conditions that have been explored to date and the degree of similarity or dissimilarity of the results. For ease of comparison, the network diagrams presented in Figure 5 follow the same color chart and layout throughout the manuscript.

The cosine similarity threshold and the initial node have been tested before ending up with these four experimental communities. Supplementary Figure S2 shows that by successively removing the weakest 10, 30, 50, and 70% of the edge connections, the communities detected by Louvain algorithm are quite similar. We therefore infer that these communities are robust and represent real trends in the data. The number of communities detected is always four, and communities 0, 1, and 3 virtually stayed the same. When we remove the weakest 70 % of edge connections, nodes 143, 144, and 145 in community 3 moved into community 2.

Our analysis enabled us to find the optimum threshold (0.39) where the community detection algorithms produce very similar results to the densely connected networks, while increasing the efficiency of the network. This approach assisted in identifying the important edges in the network structure. Depending on

¹<https://python-louvain.readthedocs.io/en/latest/>

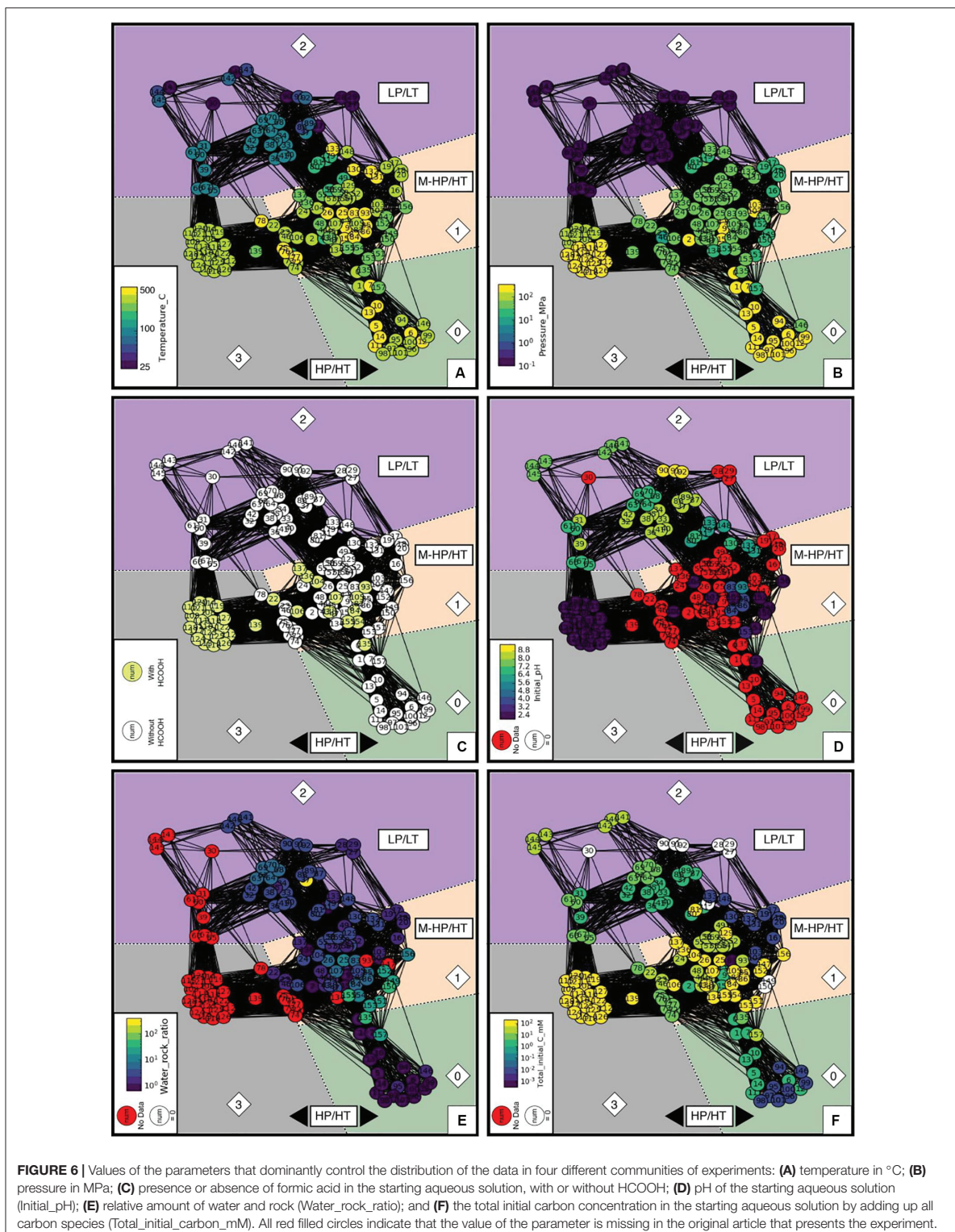


the initial node chosen by the algorithm, the number of detected communities was dominantly four but could increase to five occasionally. The initial node is chosen randomly by the algorithm, and the random state can be set with a random seed. As explained in Section “Fruchterman–Reingold Force-Directed Networks,” if you want to reproduce the layout of our plots, please use a seed of 29. As the random seed varied, community 0 always remained the same, but a few nodes on the edges of communities 1 and 2 (e.g., node 143, 144.), and 1 and 3 (e.g., node 22, 46, 106) would change.

In order to identify the main features that control the separation into the four communities identified with Louvain algorithm, we colored the nodes of the network as a function of the value of each experimental parameter. For parameters with binary values, white and lemon colors were used for 0 and 1, respectively. Red stands for unreported values. Selected plots are displayed in **Figure 6**; others are available in **Supplementary Figure S3**. This data analysis highlights the primary control of temperature (T) and pressure (P) on the experimental communities (**Figures 6A,B**), akin to natural end-member conditions (**Figure 1**). Community 2 clearly corresponds to LP/LT experiments at ambient P and T below 100°C, while the other communities encompass experiments run at higher P and T. Community 1 differs from communities 0 and 3 because of pressure and covers MP range between 10 and 100 MPa. Community 3 differs from community 0 and others because it contains experiments that exclusively used the decomposition of formic acid HCOOH as a source of H₂ and CO₂ and buffered the initial pH to the lowest values reported in the literature

(**Figures 6C,D**). Community 3 also lacks information on the water-to-rock ratio since neither a solid phase (**Figure 6E** and **Supplementary Figure S3A**), nor NaCl was added to the fluid (**Supplementary Figure S3B**), distinguishing it from almost all other experiments. It is worth noting that except for experiments performed with HCOOH, initial pH values are rarely reported in experiments within communities 0 and 1, and are most likely close to neutral or slightly alkaline considering the presence of NaCl with or without NaHCO₃, respectively. Visualization of community 2 shows that LP/LT experiments have also been run at neutral to basic conditions to mimic outflow fluid composition in ophiolitic settings. Hence, experimental results of community 3 cannot be directly compared to the others and will be plotted in the following graphs for informative purposes only. Detailed examination of the communities’ characteristics highlights the lack of experiments under initial acidic conditions that are supposed to be the most favorable for olivine dissolution (Oelkers, 1999; Kaszuba et al., 2013). This might be due to the fact that natural serpentinizing systems are not expected to be acidic at a temperature of or below 300°C. However, reaction with acidic HT hydrothermal fluids such as those escaping from peridotite-hosted hydrothermal vents at slow-spreading ridges can occur (Fouquet et al., 2013). Finally, analysis of the communities shows that the initial fluid composition is a feature that has never been explored so far, especially in HT experiments.

When looking at individual communities (**Figure 5B** and **Supplementary Figure S4**), experiments are also well grouped into clusters of LP/LT, MP/HT, and HP/HT conditions, even if P and T only partially characterize the communities. Communities



1 and 3 contain the highest number of nodes while community 0 is the smallest one, illustrating the limited number of experiments run at the pressure of hundreds of MPa. Communities 0, 1, and 3 form round layouts, whereas the layout of community 2 is irregular. Considering the layouts are defined by the force directed algorithm, this analysis indicates that the diversity of experimental parameters, notably fluid composition, is generally much larger in LP/LT experiments (community 2) than in others. For example, this is visible when looking at the variety of initial pH values, “other_salts” (e.g., MgCl₂, CaCl₂), or water-rock ratio tested under ambient pressure and temperature below 100°C (LP/LT).

H₂, CH₄, and Hydrocarbon Production

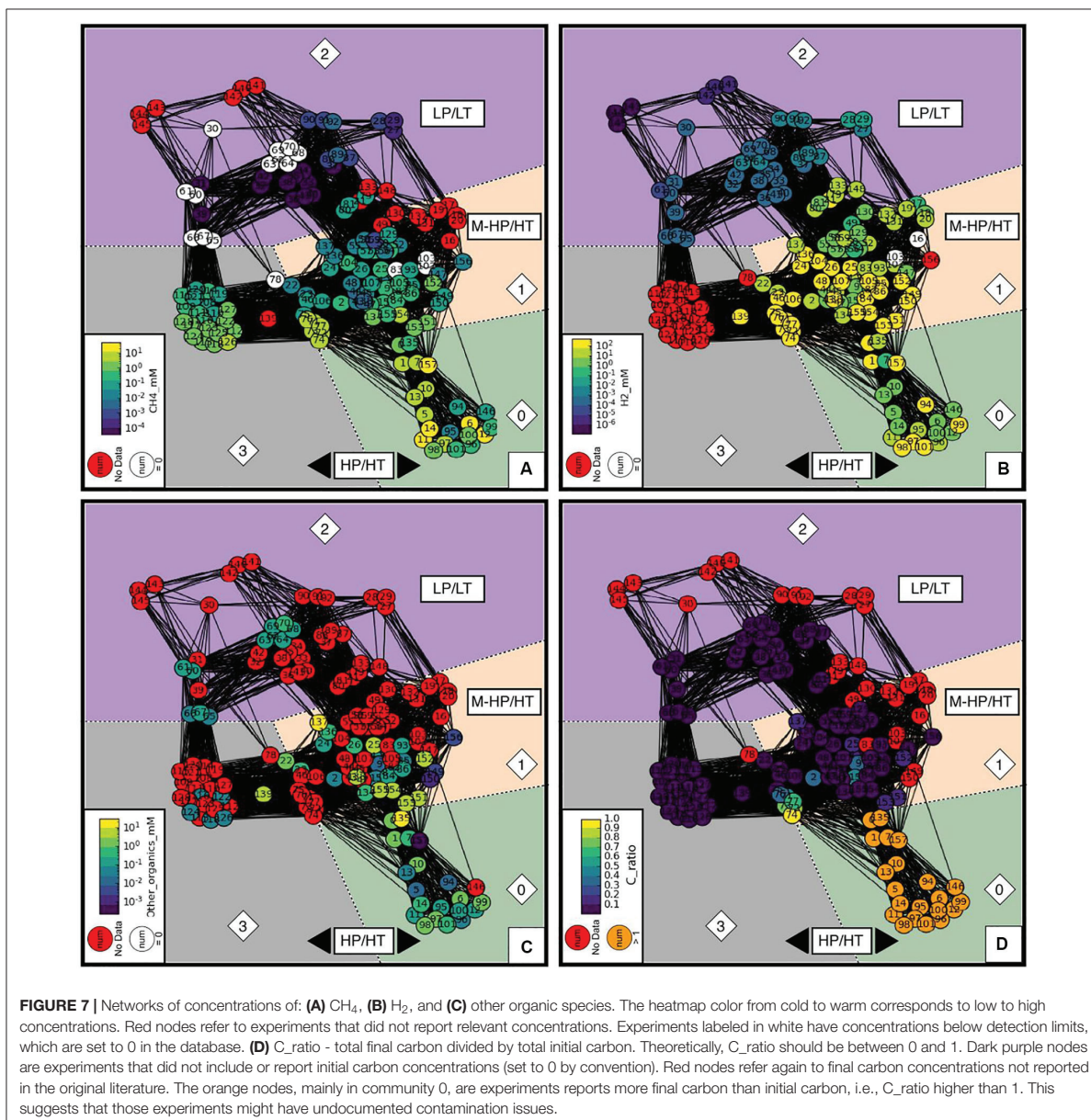
Figure 7 shows the distribution of the concentrations of gaseous H₂, CH₄, and other organics together with the carbon ratio (“C_ratio”) among the four communities. The C_ratio is the ratio between the carbon initially introduced in the system and the final measured one, according to the available information. This cannot take into account the potential carbon contamination of reactants that has never been quantified by the authors of the publications analyzed in the database. The distribution of H₂ concentrations across communities is bimodal, spans eight orders of magnitude, and correlates with temperature (LT versus HT) but not pressure (Figure 7A) with the exception of community 3, whose experimental production of H₂ was not reported. CH₄ concentration spans five orders of magnitude and correlates with both T and P (Figure 7B); production is lower at LP/LT (community 2) than at HT (communities 1 and 3), and the highest concentrations are clustered in community 0 at HP. Community 0 is also characterized by “C_ratio” values higher than one (Figure 7D), which are unrealistic and necessitate that an unidentified source of carbon was present in the system, hence indicating contamination issues with the samples. It may also be responsible for the occurrence of other organic products (“Other_organics”), which systematically occur in community 0 (Figure 7C) and are occasionally observed in the others. Therefore, we will not discuss the results of community 0 further.

Figure 8 further illustrates the evolution of H₂ and CH₄ concentration as a function of P and T together with values from ¹³C-labeled and blank experiments. As our dataset only considers the last sampling point of each experimental set (see section “Data Description”), the experimental duration varies from one data point to another. Hence, we also plot H₂ and CH₄ concentration as a function of duration (Figure 8C) to check whether the variability observed at a given P or T does not simply result from experimental duration (reaction kinetics). Figure 8 confirms the overall trends depicted on Figure 2 (regular kinetic curves using the non-reduced database) for both H₂ and CH₄ distribution and better highlights the strong variability of concentrations for given P-T conditions. The lack of consistency of the whole database is confirmed by the absence of correlation between gas concentrations and duration when observing all final experimental points from different experiments (Figures 8C,F). It is worth noting that blank experiments are frequently reported at LP/LT, while none are available at higher T to establish background levels of H₂ and CH₄ under those conditions.

Experiments starting with ¹³C labeled sources have been used instead to test carbon contamination issue in a limited number of experiments (triangle symbols in Figure 8), but background levels of H₂ remain unknown to date.

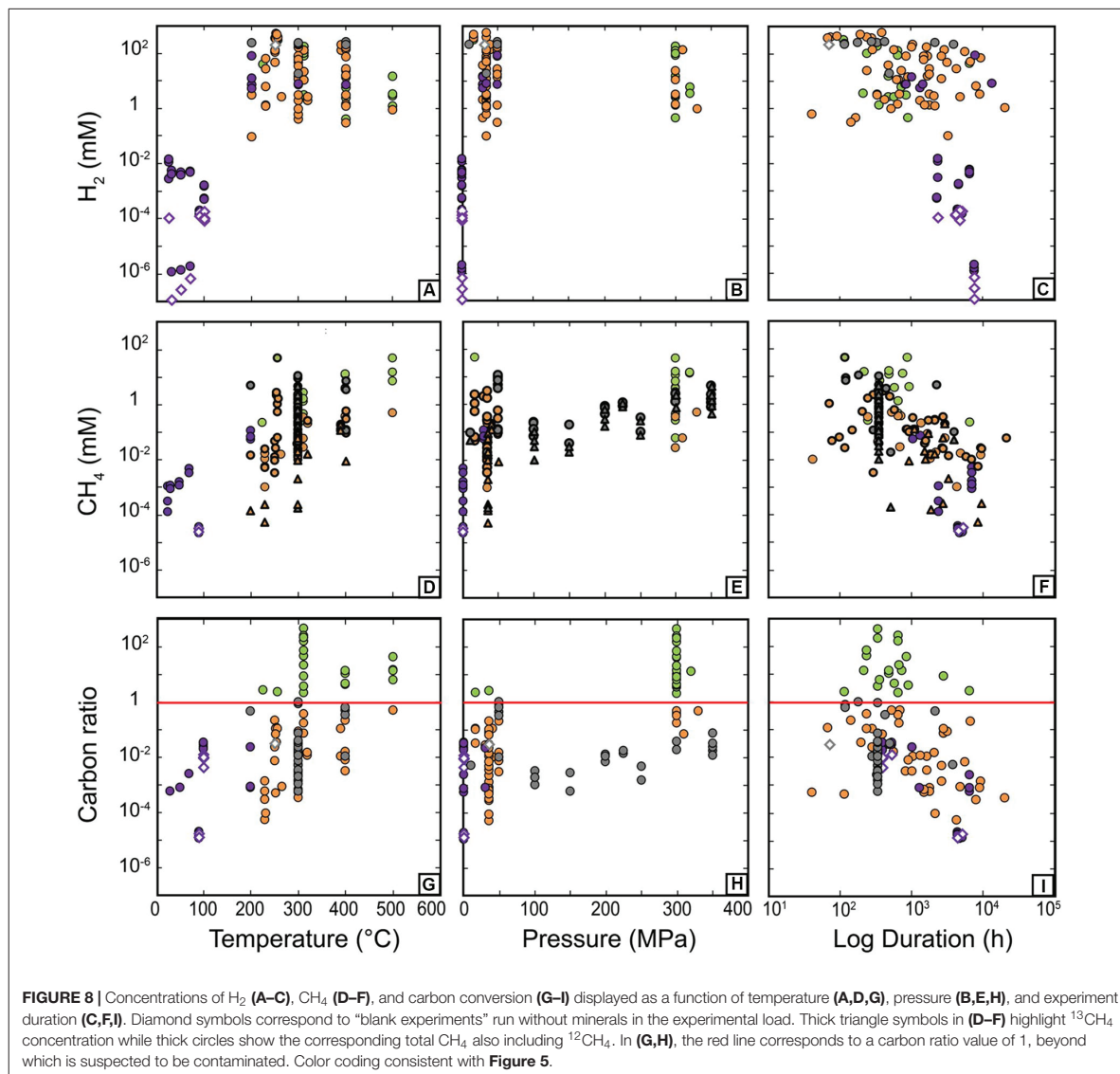
The evolution of H₂ concentration as a function of P and T (Figures 8A,B) also highlights two regimes of reaction, at LP/LT below 100°C in the MPa range, and at MP-HP/HT above 200°C. In the LP/LT regime (community 2), H₂ concentration is low, between 10⁻¹ and 10⁻³ mM, and blanks indicate that concentrations below micromolar are not significant. In the MP-HP/HT regime (communities 0, 1, and 3), H₂ concentrations can almost reach molar concentrations. HCOOH-bearing experiments (community 3) always have the highest values reported. This is expected because in these cases H₂ comes from the decomposition of HCOOH that was introduced at high concentration (10–100 mM) in the starting fluid. In the other groups where H₂ results from redox reaction with iron-bearing phases, H₂ concentration is highly variable and no sweet spot for H₂ production could be identified, hence preventing the description of a trend with either T or P (Figure 7). This does not correlate with serpentinization kinetics deduced from solid phase transformation (olivine-to-serpentine transformation, Martin and Fyfe, 1970; Malvoisin et al., 2012; McCollom et al., 2016). Indeed, serpentinization kinetics classically display a bell curve with a maximum at ~250–300°C that is not observed in the current H₂ dataset. H₂ concentrations are neither correlated to duration nor to grain size (Figure 4). Available data on initial pH (Figure 6D) are too scarce to be conclusive. Rather, Figure 4 shows that H₂ concentrations display strong positive correlation with “Olivine-” (i.e., olivine-free run) and “Fe_bearing” features, which are highly correlated to each other as well. This suggests that the highest levels of H₂ are reached with a source of Fe (0 or II) other than olivine, i.e., derived from Fe-bearing species such as Fe-bearing salts, oxides, or alloys. Olivine, whose iron content is lower and whose release in the fluid is controlled by dissolution kinetics, appears less efficient at producing H₂ than the other iron-rich compounds. However, this does not explain the variability among serpentinization experiments [i.e., the olivine-bearing experiments (“Olivine” and “Olivine+”) that dominate the database (e.g., Figure 2)]. It is worth noting that H₂ also positively correlates with the presence of catalysts “Presence_catalyst” (Figure 4), whose occurrence is widely distributed among all communities (Figures 10A–D) suggesting either a catalytic or a reactive role of these phases on the production of H₂ (see section “Effect of Accessory Solid Phases” for details).

In order to produce abiotic methane, assuming that it forms by an FTT reaction, an oxidized form of carbon is often added to the starting fluid. The CH₄ concentration is then measured (Figure 2B) at the end of experiments. The evolution of CH₄ evolution as a function of P and T (Figures 8D,E) first shows that CH₄ concentrations are one to two orders of magnitude below those of H₂ (Figure 9A). Figures 9B–D show that CH₄ concentrations are also well below the concentrations of the oxidized carbon sources deliberately introduced in experiments, except for community 0 which was removed from



discussion because of an unrealistic “C_{ratio}” (Figure 7D). First, this indicates that the low CH₄ concentrations do not result from limited reactant availability for reaction R1. Second, it suggests that CH₄ formation by reduction of oxidized carbon forms, if possible, is not efficient and far from equilibrium. Only LP/LT experiments displaying the lowest values of methane concentration achieve values close to expected CH₄ concentrations (Figure 9A). These low methane concentrations, near micromolar level, are still above those of blank experiments run at similar conditions. At high T, ¹³C-labeled experiments

report undetectable to micromolar levels of ¹³CH₄, whether catalysts are present or not (see section “Effect of Accessory Solid Phases”). These concentrations are well below the CH₄ concentration measured in all other experiments (Figures 8D–F, 9B–D). Assuming that the use of a heavy carbon source in ¹³C-labeled experiments does not have a kinetic effect on carbon reduction reactions, these results indicate that abiotic CH₄ has never been formed at a significant level during serpentinization experiments. As such a strong statement rules out most of—if not all of—the available literature we further investigated the present

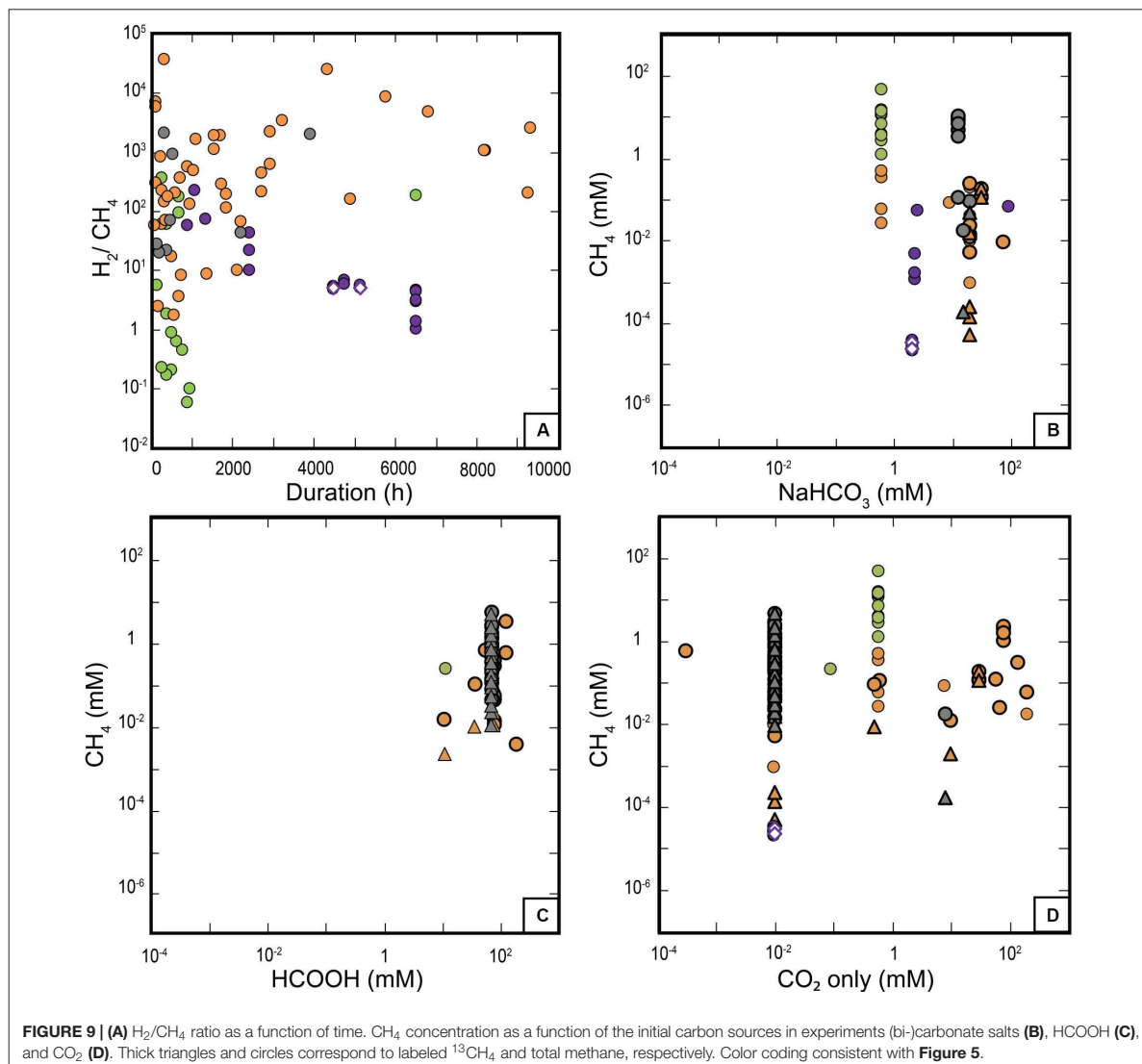


database to discuss this hypothesis (see section “Contamination Issues”) and investigated the consistency of the available data for actual CH₄ production by an FFT process.

The dataset shows that CH₄ concentrations display a logarithmic increase with T between ambient T and 500°C (Figure 8D) and they do not show any dependence on pressure above 30 MPa. The increase of CH₄ concentration with T is also well highlighted by the ¹³C-labeled experiments, despite much lower ¹³C₄ concentrations. The strong variability of CH₄ concentrations among experiments from the largest community (community 1) precludes any further correlation between CH₄ and pressure. Figure 8F highlights that duration does not account for the variability of CH₄ concentrations in experiments at

given P-T conditions. The same holds for “grain_size,” which is uncorrelated with CH₄ concentrations (Figure 4).

McCollom et al. (2010) suggested that the nature of initial carbon source may affect the system reactivity, and they showed that dissolved CO and HCOOH carbon sources are more effective at abiotic organic synthesis than CO₂. We test this hypothesis by comparing the CH₄ concentrations reached for the different types of carbon source ((bi-)carbonate salts, HCOOH, or CO₂) (Figures 9B–D). This selection of carbon sources is not the choice of the authors, it simply reflects the C-sources reported in the publications. HCOOH-bearing experiments (mainly community 3—all run at similar T conditions), in which high amounts of HCOOH have been added (10–100 mM), produced the highest



CH_4 concentrations (~ 10 mM) at HP (**Figures 8D,E, 9C**), excluding data from community 0 because of contamination issues. Such experiments, in which olivine is mostly absent and HCOOH decomposes to H_2 , CO_2 ($\pm CO$) at HT, are reported here for comparison but are not representative of the actual serpentinization process investigated so far in experiments. Experiments of community 2 at LP/LT have only used $NaHCO_3$ at one concentration and show variable CH_4 production. It appears that the most comprehensive dataset for this discussion is provided by the experiments in community 1 at MP-HP/HT. In community 1, CH_4 concentrations display an overall correlation with CO_2 content, which is also evidenced in ^{13}C -labeled experiments for lower CH_4 concentrations. Such a correlation is not observed with initial $NaHCO_3$ concentrations whose

variation range is too limited. This precludes the comparison between the reactivity of carbonate/bicarbonate ions versus CO_2 .

The above observations show that despite considerable efforts, the available experimental dataset remains incomplete and limits the analysis. Nevertheless, results deeply question the potential of these carbon sources to efficiently react with the H_2 derived from serpentinization, and suggest a strong inhibition of R1 under those conditions, even with high reactant concentrations. In addition, the increase of CH_4 as a function of T (**Figure 8D**) does not follow thermodynamic predictions and rather indicates a kinetic or a thermal control of experimental CH_4 production, whatever the reaction is. The only plausible trajectory toward equilibrium is observed for LP/LT experiments (community 2, **Figure 9A**) and may be related to the presence of a gaseous

phase in most of these experiments run into incubation flasks, i.e., in conditions closer to those ideal for reactions R1 and R2. The potential importance of a gaseous phase that could be mandatory for CH_4 production was already raised by some authors and deserves further investigation (Etiope et al., 2011; McCollom, 2013).

Data on the production of organic products other than methane are very sparse and were combined in the dataset into a feature called “Other_organics” (Figure 7C) that dominantly includes small organic molecules (<0.1 mM) measured in either the liquid phase at LP/LT (organic acids, community 2) or the gas phase at MP/HT (HCs, communities 1 and 3). These sparse data do not show any obvious correlation with CH_4 , as possibly expected from reaction R2 (Figures 4, 7C). Figure 4 rather points to a positive correlation between “Other_organics” and “Total_initial_C” that is potentially true for the whole P-T range since “Other_organics” (mainly in the form of organic acids) were also detected at LP/LT conditions in the aqueous phase while CH_4 was not.

Effect of Accessory Solid Phases

Metal-bearing catalysts are critical to the industrial production of H_2 or CH_4 in gaseous phase. Notably they are critical for (R1) and (R2) to overcome the first step of CO_2 reduction to CO by the water-gas shift reaction. The lack of data on CO occurrence and concentration in hydrothermal experiments focusing on serpentinization does not allow either decomposing reaction mechanisms or discussing the potential role of CO as an intermediate phase, which has been examined by a previous experimental study (Seewald et al., 2006). In addition, under aqueous conditions, the catalytic phases can be more reactive and propitious to alteration and consequently act either as real catalysts (do not react but accelerate the reaction) or as reactants whose transformation directly produces H_2 (e.g., alloy) or facilitates olivine dissolution, such as aluminum (Andreani et al., 2013). Addition of any material in a reactor also induces potential introduction of carbon contamination that could contribute to gas production.

To distinguish the role of potential catalysts, an in-depth characterization of the solid surfaces before and after experiment is mandatory. Unfortunately, this step has not been done in the large majority of experiments, hence preventing any inference. This also precludes the potential identification of precipitated carbonaceous phases among solids (Milesi et al., 2015; Andreani and Ménez, 2019). Here we take advantage of the dataset to discuss potential correlation between the concentration of reaction products such as H_2 , CH_4 , or the other organics, and the presence or absence of potential catalysts in experiments for guiding future studies. The list of potential catalysts includes those introduced in the experiments as solids, natural or synthetic, such as Cr-spinel, magnetite, chromite, Ni- or Fe-bearing minerals or alloys. It also includes those produced by the serpentinization reaction such as magnetite or spinel, that have a recognized significant effect on the reaction. For example, spinel has been shown to improve H_2 production at LP/LT (Mayhew et al., 2013). We also do not underestimate the potential catalytic role of the constitutive

materials of the reactor vessels commonly made of Au, Ti or Hastelloy™ (a Ni/Fe-bearing alloy), whose catalytic properties have been demonstrated for some other reactions notably in aqueous systems, for example, CO_2 reduction to CO (Chen et al., 2012), reforming reactions (Van Haasterecht et al., 2014), H_2 production (Michiels et al., 2018; Fowler et al., 2019), and HCOOH dehydrogenation (Brunet and Lanson, 2019). Despite such evidence, especially for Au and Ti which are the most used for studying serpentinization reactions, reactor vessels are classically considered as inert for geochemical experiments dedicated at understanding the potential of serpentinization to produce abiotic H_2 , CH_4 , and light HC.

In the previous section, we highlighted the positive correlations between H_2 and the presence of potential metal catalysts (“Presence_catalysts”). A more detailed examination of Figure 4 shows a positive correlation between H_2 production and the following catalysts, in decreasing order: “Fe-bearing” > “Titanium” > “Au” ~ “Ni-bearing” > “magnetite.” “Chromite” and “Hastelloy” have no correlation and “Spinel” a potentially negative one with H_2 . The case of titanium reactors is well known as Ti-reactors have to be pre-oxidized prior to hydrothermal experiments in order to avoid H_2 production from Ti oxidation (Seewald et al., 2006) and we reasonably assume that this step was run before experiments. Hastelloy, gold, or Ti do not have any recognized catalytic properties for H_2 production or CH_4 formation, and the strong correlation between H_2 concentrations and gold or titanium could also well be due to the fact that H_2 production is intrinsically more efficient at MP-HP/HT in hydrothermal reactors that are systematically made of gold and titanium. Hence, it is not yet possible to disentangle between P-T and catalytic effects here. Figure 10 shows the concentrations of H_2 as a function of experimental duration for experiments run with the catalysts usually considered as the most optimal, i.e., omitting reactor metals and spinel, the latter displaying a slight negative correlation with H_2 . Figure 10 fits well with the ordering of potential catalysts previously identified on Figure 4 (“Fe-bearing” > “Ni-bearing” > “magnetite”). Irrespective of the run duration or the community, the addition of “Fe-bearing” phases that encompass both Fe(II) and Fe(III) compounds appears to be the most efficient and leads to the highest production of H_2 (Figure 10A). A strong contribution of Fe(II) oxidation is expected in most cases but there may be underappreciated effects of Fe(III)-bearing phases yet to be explored in future works. H_2 synthesis is also clearly enhanced by the presence of Ni-bearing phases at MP/HT conditions (community 1) while magnetite seems to be efficient for both LP/LT (community 2) and MP/HT conditions (community 1). As for “Fe-bearing” phases, oxidation of Fe(II) in magnetite and of Ni or reduced sulfur in Ni-bearing phases such as alloys or sulfides may intrinsically produce more H_2 without a true catalytic effect occurring. Indeed, moderate amounts of Ni metal particles have recently been identified as catalysts of FeO oxidation under hydrothermal conditions (Michiels et al., 2018) and this effect may be extrapolated to Fe-bearing minerals such as olivine (Brunet, 2019). Conversely, H_2 concentrations in spinel-bearing experiments cover the whole range of concentrations despite run duration or P-T conditions

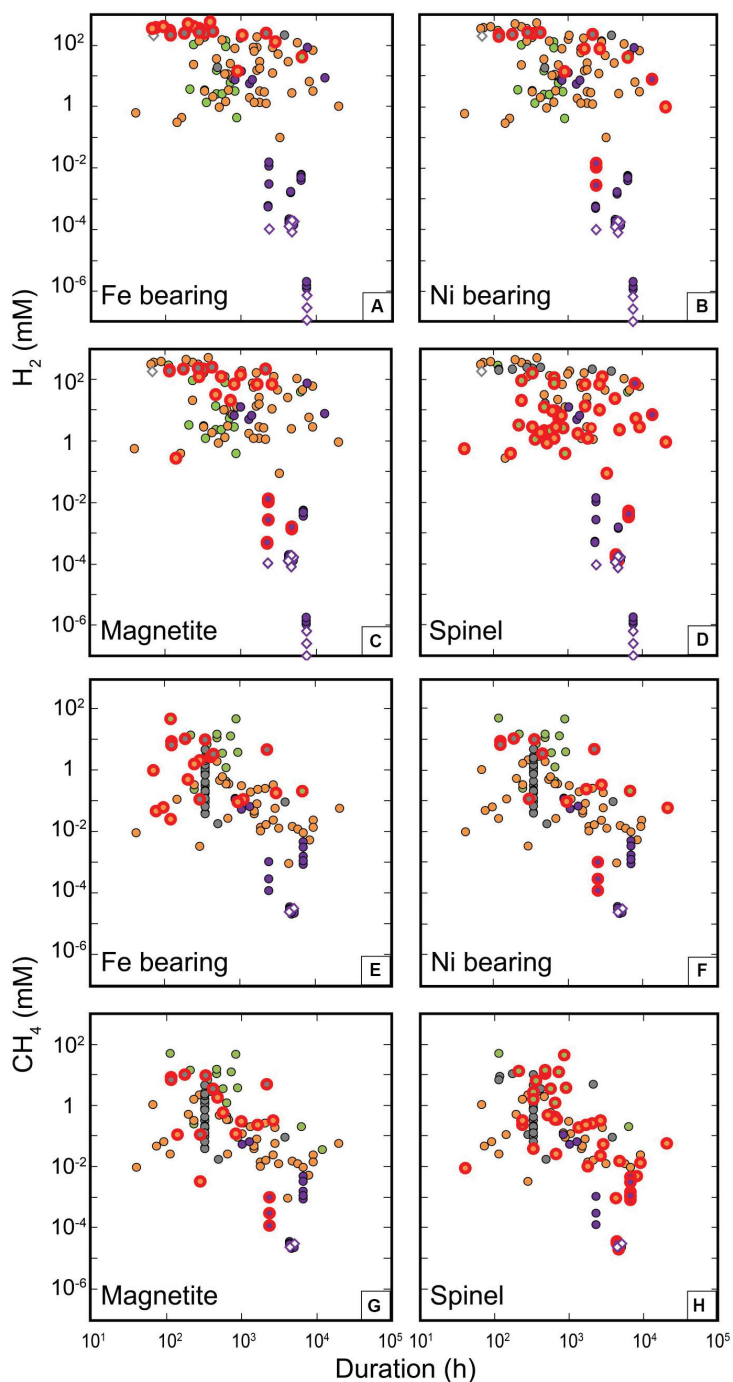


FIGURE 10 | Potential catalytic effects on the formation of H₂ and CH₄. Concentrations of H₂ (A–D) and CH₄ (E–H) are plotted against run durations. Diamond symbols correspond to experiments without initial mineral phases, and red thick circles highlight the experiments with relevant catalyst reactants. (A) “Fe-bearing” ones include metallic iron, hematite, Ni-Fe alloys, FeS, FeO except magnetite; (B) “Ni-bearing” ones include NiS, Ni-Fe alloys; (C) “Magnetite” corresponds to experiments with magnetite; (D) “Spinel” corresponds to experiments with spinel or spinel-bearing peridotite. Color coding consistent with Figure 5.

(all communities) and always lie below the maximum values observed, which explains the negative correlation observed in **Figure 4**. Hence, spinel does not appear as a good candidate for catalyzing H₂ production under those conditions. The effect on H₂ production of those different phases often introduced in experiments contributes to the variability of concentrations observed for similar thermodynamic conditions, whatever the mechanisms behind.

The correlation between the presence of potential catalysts “Presence_catalysts” and CH₄ concentration is much lower than for H₂, and simply zero with “other organics” (**Figure 4**). Potential effects of the different catalyst candidates appear in the following decreasing order for CH₄: “Fe-bearing” > “Au” > “Ni-bearing” ~ “Magnetite” ~ “spinel,” while “Ti,” “Hastelloy,” or “Chromite” have no correlation with CH₄ concentration (**Figure 4**). As for H₂, we will not consider metals constitutive of reactors any further and rather focus on the effects of “Fe-bearing,” “Ni-bearing,” “Magnetite,” and “Spinel” (**Figure 10**). Spinel correlates more positively with the “Carbon_ratio” (**Figure 4**) than with CH₄ and is not explained by any correlations with “Other_organics” or “Total_final_carbon.” This is probably due to the fact that the highest values of “Carbon_ratio” are obtained in the experiments of community 0. These experiments were run with spinel-bearing peridotites as reactants and produced such a large amount of methane at HT that they reached an unrealistic carbon ratio beyond 1, indicative of contamination as aforementioned. Contrary to H₂ catalysis, the weak correlations noticed in **Figure 4** are hardly visible in **Figure 10** for CH₄ that does seem affected by any of the selected potential catalytic phases, whatever the community. This questions some previous results that have highlighted the potential role of similar catalysts to explain the high CH₄ concentration obtained in their experiments. Our analysis of the dataset compiled from the literature is again in better agreement with the results of ¹³C-labeled experiments that did not detect any significant ¹³CH₄ production despite the presence of potential catalytic phases (McCollom et al., 2010; Grozeva et al., 2017).

Contamination Issues

The previous sections have shown that H₂ is systematically and significantly formed in experiments, indicating that its production during serpentinization is well established. This is apparent even at LP/LT, despite the general lack of blank experiments required to estimate background levels at these conditions. Catalytic effects and reactive Fe-bearing phases other than olivine contribute to the observed variability of H₂ concentrations for given P-T conditions.

This is much more different for CH₄ and HC production. In line with the results of the ¹³C-labeled and blank experiments, this in-depth analysis of the experimental dataset reinforces the hypothesis that CH₄ and other organic products in serpentinization experiments are either not produced by FTT reactions, or are produced only at very low levels, much lower than those reported in virtually all experiments (**Figures 8, 9**). The amount of CH₄ possibly produced by R1 seems to be sensitive to the initial CO₂ content (**Figure 9D**), but uncorrelated to the production of other organic products. In addition, no obvious catalytic effects have been identified

(**Figure 10**), confirming that FTT reactions are not efficient under aqueous conditions with the catalysts tested so far, which are abundant in natural systems. These observations call for potential contamination issues in most CH₄-bearing experiments. Various organic contaminants can indeed be brought to the system via reactants, carried by mineral surfaces (Tingle et al., 1990), organic particles among solid reactants (e.g., pollen: Berndt et al., 1996), fluid inclusions, or derived from chemicals with complex manufacturing process (e.g., purification and storage of lab salts). It results in an underappreciated amount and variety of additional organic compounds in the reactive system. Since the carbon-load of each ingredient used in experiments described in the literature has never really been characterized, it is unfortunately difficult to propose specific reactions. Moreover, such minute amounts of organics can decompose with T or evolve toward more reduced compounds, producing an even larger variety of compounds, potentially including CH₄ and HC. This could fit with the sensitivity of CH₄ concentration to T. The positive correlation of “Other_Organics” with the “Initial_C_content” that is dominantly brought by chemicals, also suggests that salts can be an important source of contamination. This contamination source should be characterized when running future experiments, especially at MP-HP/HT where blanks are systematically missing.

These contamination issues also highlight the need to investigate both the aqueous and gaseous phases when investigating understanding carbon processes under hydrothermal conditions. This is to better characterize organic contaminants and possibly identify unexpected products other than CH₄ and HC that do not efficiently form during serpentinization. Such data are very limited to date and virtually missing at MP-HP/HT for which liquid sampling and analysis is more challenging. Similarly, the content and forms of carbon in solid products have never been reported in the literature while the limited formation of CH₄ suggests other reaction path, possibly involving minerals, new C-bearing reactants, and metastable organic products, whether soluble or not (Andreani and Ménez, 2019).

CONCLUSION

We built a comprehensive dataset on H₂, CH₄, and HC concentrations measured during abiotic experimental serpentinization as they are reported in the available literature, without any *a priori* on whether or not those gases are actually produced by the reaction or (partly) result from an interfering process such as contamination. We reduced the dimensionality of the dataset compiling some features who are too sparse in larger ones to obtain representable parameters. We notably had to select the final points only in multi-sampling experiments, to prevent overweighting them. We then performed analysis and visualization using statistical methods and unsupervised clustering network analysis. This approach allowed us to discuss the role of numerous parameters on the observed highly variable concentrations of H₂ and CH₄. The Pearson correlation

covariance indicated pairwise correlations among all parameters, and network analysis helped classify experiments into four main communities that correspond to (1) the P-T conditions of experiments and (2) experimental practices. These communities offer an overview of the conditions tested so far for serpentinization experiments and enable us to identify the data that can be reasonably compared to each other. Two communities correspond to serpentinization reaction at LP/LT (community 2) and MP-HP/HT (community 1), while one community corresponds to HCOOH-bearing experiments (community 3) in which no solid is involved, and a last one (community 0) is characterized by an unreasonable final carbon content exceeding the one initially introduced, clearly indicating contamination.

Two main regimes of H₂, CH₄, and HC production are distinguished, leading to low concentrations at LP/LT and high concentrations at MP-HP/HT, as depicted by the comparison to regular kinetic curves. However, neither P-T conditions nor grain size explains the remaining variability of H₂, CH₄, or HC concentrations that span eight, five, and four orders of magnitude, respectively. These H₂ variations could be explained by the sensitivity of H₂ production to accessory phases classically introduced in experiments for their potential catalytic effects on CO₂ reduction. The most efficient phases are Fe- and Ni-bearing phases that can enhance H₂ production via either catalytic or reactive effect (metal oxidation), both of which have yet to be assessed by an in-depth characterization of solids phases in such experiments. CH₄ concentrations are always one to two orders of magnitude lower than those of H₂ and of oxidized carbon sources, therefore indicating inefficient reduction reactions which are not limited by reactants. The only clear trend is the increase of CH₄ as a log function of T, which is opposite to predictions made by thermodynamic models (Shock, 1992) and rather suggests a kinetic control, whatever the reaction is: carbon reduction reaction or thermal degradation/evolution of organic contaminants. Dataset analysis also shows that among the reactants of the classical FTT reaction, i.e., H₂ and inorganic carbon sources [CO₂ or (bi-)carbonates ions], CO₂ is slightly correlated to CH₄ concentration but represent very low conversion yield (<1%), and no correlation is observed between CH₄ and HC concentrations. No potential catalyst could be identified for CH₄ formation under hydrothermal conditions for all conditions tested so far, in agreement with the limited number of ¹³C-labeled experiments. Only LP/LT experiments tend to a H₂/CH₄ ratio close to equilibrium for an FTT reaction, indicating that experiments run at higher P-T conditions (P > ambient P or P_{sat}; T > 100°C) were far from equilibrium or unrelated to FTT reactions. In addition to an unquantified contamination from solids (on surfaces or in inclusions), dataset analysis suggests a contamination contribution of C-bearing salts to CH₄ and HC production in most experiments.

This study shows that the available dataset on H₂ and CH₄ production during serpentinization is incomplete and not internally consistent despite a general increase with P and T. The lack of blank experiments at HT precludes the evaluation background levels of H₂, while available ¹³C-labeled experiments

rule out most available results from the dataset at HT conditions (200–500°C). Our analysis of the data agrees with the latter hypothesis and suggests that the strong variability of H₂ and CH₄ could result from the effect of accessory phases for H₂ production, and from the unquantified effect of different sources of contaminants whose decomposition or evolution with increasing reducing conditions is most sensitive to T and produces CH₄ and HC at higher T. Recent hypotheses propose on a deep source of methane formed by CO₂ reduction in fluid inclusions over millions of years (McDermott et al., 2015; Grozeva et al., 2020), overriding kinetic barriers. Whether ophiolitic settings have the current capacity for releasing such a deep CH₄ reservoir remains an open question and the experimental dataset at LP/LT is still too limited to conclude on the efficiency of olivine alteration. In any case, abiotic reactions other than FTT ones certainly exploit the reduction potential of the current serpentinization in natural systems under shorter time scale and they remain to be identified. Future experimental work should consider this possibility while systematically exploring the organic content in liquids and solids, the reactivity and surfaces of accessory phases, and the variability of the isotopic signal of biotic and abiotic methane.

DATA AVAILABILITY STATEMENT

All datasets and scripts generated and used in this study are available at: https://github.com/bronzitte/Network_analysis_abiotic_methane.git.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

SB, FH, MA, PF, and ID contributed to conception and design of the study. SB, MA, RT, JH, and ID collected the data. FH, AE, AP, OM, and PF cleaned data and performed the analysis. SB, FH, MA, and ID wrote the manuscript with inputs from all authors.

FUNDING

This research was supported by the AP Sloan Foundation through the Deep Carbon Observatory's Deep Energy Community and Data Science team (partly award G-2018-11204). SB also thanks TOTAL EP R&D Project MAFOOT for financial support. It is partially funded by the French National Research Agency through the PREBIOM project #ANR-15-CE31-0010.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to the authors of the 30 publications used for this analysis. We are indebted to Andrew Merdith for improving the English writing of this contribution. We also want to thank the two reviewers for their fruitful comments that considerably improved the manuscript.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

The Supplementary Material for this article can be found online at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/feart.2020.00209/full#supplementary-material>

FIGURE S1 | (A) Temperature and pressure distribution of serpentinization experiments reported in literature. Diamonds and filled circles represent mineral free and bearing experiments, respectively. Individual networks representation of temperature **(B)** and pressure **(C)** of experiments. The heatmap color from cold to warm illustrates low to high values. Four communities of experiments explained **Figure 5** captions.

FIGURE S2 | Sensitivity test results on the cosine similarity threshold. The number of communities detected by Louvain algorithm is shown in the figure after

REFERENCES

- Abraham, A., Hassanien, A.-E., and Snasel, V. (2010). *Computational Social Network Analysis: Trends, Tools and Research Advances (Computer Communications and Networks)*. Berlin: Springer Science & Business Media.
- Allen, D. E., and Seyfried, W. E. (2003). Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: an experimental study at 4 00°C, 500 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1531–1542. doi: 10.1016/S0016-7037(02)01173-0
- Amitai, G., Shemesh, A., Sitbon, E., Shklar, M., Netanel, D., Venger, I., et al. (2004). Network analysis of protein structures identifies functional residues. *J. Mol. Biol.* 344, 1135–1146. doi: 10.1016/j.jmb.2004.10.055
- Andreani, M., Daniel, I., and Pollet-Villard, M. (2013). Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. *Am. Mineral.* 98, 1738–1744. doi: 10.2138/am.2013.4469
- Andreani, M., and Ménez, B. (2019). “New perspectives on abiotic organic synthesis and processing during hydrothermal alteration of the oceanic lithosphere,” in *Deep Carbon*, eds B. Orcutt, I. Daniel, and R. Dasgupta, (Cambridge: Cambridge University Press), 447–479. doi: 10.1017/9781108677950.015
- Banda-R, K., Delgado-Salinas, A., Dexter, K. G., Linares-Palomino, R., Oliveira-Filho, A., Prado, D. E., et al. (2016). Plant diversity patterns in neotropical dry forests and their conservation implications. *Science* 353, 1383–1387.
- Berndt, M. E., Allen, D. E., and Seyfried, W. E. (1996). Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bar. *Geology* 24, 351–354. doi: 10.1130/0091-7613(1996)024
- Blondel, V. D., Guillaume, J. L., Lambiotte, R., and Lefebvre, E. (2008). Fast unfolding of communities in large networks. *J. Stat. Mech. Theory Exp.* 2008:10008. doi: 10.1088/1742-5468/2008/10/P10008
- Brazil, R. (2017). Hydrothermal vents and the origins of life. *Chem. World* 14, 48–53.
- Brunet, F. (2019). Hydrothermal production of H₂ and magnetite from steel slags: a geo-inspired approach based on olivine serpentinization. *Front. Earth Sci.* 7:17. doi: 10.3389/feart.2019.00017
- Brunet, F., and Lanson, M. (2019). Effect of gold and magnetite on the decomposition kinetics of formic acid at 200°C under hydrothermal conditions. *Chem. Geol.* 507, 1–8.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., and Holm, N. (2002). Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chem. Geol.* 191, 345–359. doi: 10.1016/S0009-2541(02)00134-1
- Chavagnac, V., Monnin, C., Ceuleneer, G., Boulart, C., and Hoareau, G. (2013). Characterization of hyperalkaline fluids produced by low-temperature serpentinization of mantle peridotites in the Oman and Ligurian ophiolites. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 14, 2496–2522. doi: 10.1002/ggge.20147
- Chen, Y., Li, C. W., and Kanan, M. W. (2012). Aqueous CO₂ reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 19969–19972.

removing the weakest 10, 30, 50, and 70 % of the edge connections. Results show that the number of communities detected is always four, and communities 0, 1, and 3 almost stayed the same. The algorithm is pretty robust. Therefore, we did the analysis by removing 70% of the weakest edges.

FIGURE S3 | (A) Full networks representation of experiments with or without solid reactants—white means with solids and yellow means fluid only. Experiments with or without a specific solid reactant—white means without and yellow means with: **(B)** sodium bicarbonate; **(C)** NaCl; **(D)** other salts, including KCl, CaCl₂, MgCl₂, NH₄Cl, K₂HPO₄, KNO₃, Ca(OH)₂, CaSO₄·H₂O, Mg(SO₄)₂·7H₂O.

FIGURE S4 | In addition to **Figure 7**, it shows the distribution of the concentration of **(A)** H₂, **(B)** CH₄, **(C)** total other organics in mM, and **(D)** carbon ratio, across the experiments represented in individual community networks. Color coding consistent with **Figure 7**.

- Dong, W., and Pentland, A. (2009). “A network analysis of road traffic with vehicle tracking data,” in *AAAI Spring Symposium – Technical Report*, (Menlo Park, CA: Association for the Advancement of Artificial Intelligence), 7–12.
- Dufaud, F., Martinez, I., and Shilobreeva, S. (2009). Experimental study of Mg-rich silicates carbonation at 400 and 500 °C and 1 kbar. *Chem. Geol.* 265, 79–87. doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.01.026
- Ehlmann, B. L., Mustard, J. F., and Murchie, S. L. (2010). Geologic setting of serpentine deposits on Mars. *Geophys. Res. Lett.* 37:L06201. doi: 10.1029/2010gl042596
- Eslick, V. G. (2012). *Book Review: Understanding Social Networks: Theories, Concepts, and Findings*. Oxford: Oxford University Press, doi: 10.1177/136078041201700402
- Etiopie, G., Ifandi, E., Nazzari, M., Procesi, M., Tsikouras, B., Ventura, G., et al. (2018). Widespread abiotic methane in chromitites. *Sci. Rep.* 8:8728. doi: 10.1038/s41598-018-27082-0
- Etiopie, G., Schoell, M., and Hosgörmez, H. (2011). Abiotic methane flux from the Chimaera seep and Tekirova ophiolites (Turkey): understanding gas exhalation from low temperature serpentinization and implications for Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* 310, 96–104. doi: 10.1016/j.epsl.2011.08.001
- Etiopie, G., and Sherwood Lollar, B. (2013). Abiotic methane on earth. *Rev. Geophys.* 51, 276–299. doi: 10.1002/rog.20011
- Fouquet, Y., Cambon, P., Etoubleau, J., Charlou, J. L., Ondreas, H., Barriga, F. J. A. S., et al. (2013). Geodiversity of hydrothermal processes along the mid-atlantic ridge and ultramafic-hosted mineralization: a new type of oceanic Cu-Zn-Co-Au volcanogenic massive sulfide deposit. *Geophys. Monogr. Ser.* 188, 321–367. doi: 10.1029/2008GM000746
- Foustoukos, D. I., and Seyfried, W. E. (2004). Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: the role of chromium-bearing catalysts. *Science* 304, 1002–1005. doi: 10.1126/science.1096033
- Fowler, A. P. G., Scheuermann, P., Tan, C., and Seyfried, W. Jr. (2019). Titanium reactors for redox-sensitive hydrothermal experiments: an assessment of dissolved salt on H₂ activity-concentration relations. *Chem. Geol.* 515, 87–93.
- Fruchterman, T. M. J., and Reingold, E. M. (1991). Graph drawing by force—directed placement. *Softw. Pract. Exp.* 21, 1129–1164. doi: 10.1002/spe.4380211102
- Fu, Q., Foustoukos, D. I., and Seyfried, W. E. (2008). Mineral catalyzed organic synthesis in hydrothermal systems: an experimental study using time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *Geophys. Res. Lett.* 35:L033389. doi: 10.1029/2008GL033389
- Fu, Q., Sherwood Lollar, B., Horita, J., Lacrampe-Couloume, G., and Seyfried, W. E. (2007). Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: constraints from chemical and isotope data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1982–1998. doi: 10.1016/j.gca.2007.01.022
- Geem, Z. W. (2006). Optimal cost design of water distribution networks using harmony search. *Eng. Optim.* 38, 259–280. doi: 10.1080/03052150500467430
- Glein, C. R., Baross, J. A., and Waite, J. H. Jr. (2015). The pH of Enceladus’ ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 162, 202–219.

- Grozeva, N. G., Klein, F., Seewald, J. S., and Sylva, S. P. (2017). Experimental study of carbonate formation in oceanic peridotite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 199, 264–286. doi: 10.1016/j.gca.2016.10.052
- Grozeva, N. G., Klein, F., Seewald, J. S., and Sylva, S. P. (2020). Chemical and isotopic analyses of hydrocarbon-bearing fluid inclusions in olivine-rich rocks. *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* 378:20180431. doi: 10.1098/rsta.2018.0431
- Hagberg, A. A., Schult, D. A., and Swart, P. J. (2008). *Exploring Network Structure, Dynamics, and Function using NetworkX*. Los Alamos, NM: Los Alamos National Lab (LANL).
- Hansen, D. L., and Smith, M. A. (2014). *Social Network Analysis in HCI*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, doi: 10.1007/978-1-4939-0378-8_17
- Harel, A., Karkar, S., Cheng, S., Falkowski, P. G., and Bhattacharya, D. (2015). Deciphering primordial cyanobacterial genome functions from protein network analysis. *Curr. Biol.* 25, 628–634. doi: 10.1016/j.cub.2014.12.061
- Hellevang, H., Huang, S., and Thorseth, I. H. (2011). The potential for low-temperature abiotic hydrogen generation and a hydrogen-driven deep biosphere. *Astrobiology* 11, 711–724. doi: 10.1089/ast.2010.0559
- Holm, N. G., Oze, C., Mousis, O., Waite, J. H., and Guilbert-Lepoutre, A. (2015). Serpentinization and the formation of H₂ and CH₄ on celestial bodies (Planets, Moons, Comets). *Astrobiology* 15, 587–600. doi: 10.1089/ast.2014.1188
- Horita, J., and Berndt, M. E. (1999). Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science* 285, 1055–1057. doi: 10.1126/science.285.5430.1055
- Huang, R., Sun, W., Liu, J., Ding, X., Peng, S., and Zhan, W. (2016). The H₂/CH₄ ratio during serpentinization cannot reliably identify biological signatures. *Sci. Rep.* 6:33821. doi: 10.1038/srep33821
- Huang, R. F., Sun, W. D., Ding, X., Liu, J. Z., and Peng, S. B. (2015). Olivine versus peridotite during serpentinization: gas formation. *Sci. China Earth Sci.* 58, 2165–2174. doi: 10.1007/s11430-015-5222-3
- Janbandhu, M. R., and Karhade, M. (2015). Introduction to information retrieval systems. *Int. J. Recent Innov. Trends Comput. Commun.* 3, 2051–2054. doi: 10.17762/ijritcc.2321-8169.150462
- Ji, F., Zhou, H., and Yang, Q. (2008). The abiotic formation of hydrocarbons from dissolved CO₂ under hydrothermal conditions with cobalt-bearing magnetite. *Orig. Life Evol. Biosph.* 38, 117–125. doi: 10.1007/s11084-008-9124-7
- Jones, L. C., Rosenbauer, R., Goldsmith, J. I., and Oze, C. (2010). Carbonate control of H₂ and CH₄ production in serpentinization systems at elevated P-Ts. *Geophys. Res. Lett.* 37:L043769. doi: 10.1029/2010GL043769
- Kaszuba, J., Yardley, B., and Andreani, M. (2013). Experimental perspectives of mineral dissolution and precipitation due to carbon dioxide-water-rock interactions. *Rev. Mineral. Geochem.* 77, 153–188. doi: 10.2138/rmg.2013.77.5
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B., and Berquó, T. (2009). Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the mid-atlantic ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6868–6893. doi: 10.1016/j.gca.2009.08.021
- Klein, F., Bach, W., and McCollom, T. M. (2013). Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Lithos* 178, 55–69. doi: 10.1016/j.lithos.2013.03.008
- Klein, F., Grozeva, N. G., Seewald, J. S., McCollom, T. M., Humphris, S. E., Moskowitz, B., et al. (2015). Fluids in the crust. Experimental constraints on fluid-rock reactions during incipient serpentinization of harzburgite. *Am. Mineral.* 100, 991–1002. doi: 10.2138/am-2015-5112
- Klein, F., and McCollom, T. M. (2013). From serpentinization to carbonation: new insights from a CO₂ injection experiment. *Earth Planet. Sci. Lett.* 379, 137–145. doi: 10.1016/j.epsl.2013.08.017
- Konn, C., Charlou, J. L., Donval, J. P., Holm, N. G., Dehairs, F., and Bouillon, S. (2009). Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents. *Chem. Geol.* 258, 299–314. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.10.034
- Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Janots, E., Chiriac, R., Findling, N., and Toche, F. (2012). Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions. *J. Cryst. Growth* 347, 62–72. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2012.02.040
- Lazar, C., Cody, G. D., and Davis, J. M. (2015). A kinetic pressure effect on the experimental abiotic reduction of aqueous CO₂ to methane from 1 to 3.5kbar at 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 151, 34–48. doi: 10.1016/j.gca.2014.11.010
- Lazar, C., McCollom, T. M., and Manning, C. E. (2012). Abiogenic methanogenesis during experimental komatiite serpentinization: implications for the evolution of the early Precambrian atmosphere. *Chem. Geol.* 326–327, 102–112. doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.07.019
- Lee Rodgers, J., and Alan Nice Wander, W. (1988). Thirteen ways to look at the correlation coefficient. *Am. Stat.* 42, 59–66. doi: 10.1080/00031305.1988.10475524
- Malvoisin, B., Brunet, F., Carlut, J., Rouméjon, S., and Cannat, M. (2012). Serpentinization of oceanic peridotites: 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 117:B04102. doi: 10.1029/2011JB008842
- Marcaillou, C., Muñoz, M., Vidal, O., Parra, T., and Harfouche, M. (2011). Mineralogical evidence for H₂ degassing during serpentinization at 300°C/300bar. *Earth Planet. Sci. Lett.* 303, 281–290. doi: 10.1016/j.epsl.2011.01.006
- Martin, B., and Fyfe, W. S. (1970). Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chem. Geol.* 6, 185–202. doi: 10.1016/0009-2541(70)90018-5
- Mayhew, L. E., Ellison, E. T., McCollom, T. M., Trainor, T. P., and Templeton, A. S. (2013). Hydrogen generation from low-temperature water-rock reactions. *Nat. Geosci.* 6, 478–484. doi: 10.1038/ngeo1825
- McCollom, T. M. (2003). Formation of meteorite hydrocarbons from thermal decomposition of siderite (FeCO₃). *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 311–317. doi: 10.1016/S0016-7037(02)00945-6
- McCollom, T. M. (2013). Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in earth's deep subsurface. *Rev. Mineral. Geochemistry* 75, 467–494. doi: 10.2138/rmg.2013.75.15
- McCollom, T. M. (2016). Abiotic methane formation during experimental serpentinization of olivine. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 113, 13965–13970. doi: 10.1073/pnas.1611843113
- McCollom, T. M., and Donaldson, C. (2016). Generation of hydrogen and methane during experimental low-temperature reaction of ultramafic rocks with water. *Astrobiology* 16, 389–406. doi: 10.1089/ast.2015.1382
- McCollom, T. M., Klein, F., Robbins, M., Moskowitz, B., Berquó, T. S., Jöns, N., et al. (2016). Temperature trends for reaction rates, hydrogen generation, and partitioning of iron during experimental serpentinization of olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta* 181, 175–200. doi: 10.1016/j.gca.2016.03.002
- McCollom, T. M., Lollar, B. S., Lacrampe-Couloume, G., and Seewald, J. S. (2010). The influence of carbon source on abiotic organic synthesis and carbon isotope fractionation under hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 2717–2740. doi: 10.1016/j.gca.2010.02.008
- McCollom, T. M., and Seewald, J. S. (2001). A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3769–3778. doi: 10.1016/S0016-7037(01)00655-X
- McCollom, T. M., and Seewald, J. S. (2003). Experimental constraints on the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: I. Formic acid and formate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3625–3644. doi: 10.1016/S0016-7037(03)00136-4
- McDermott, J. M., Seewald, J. S., German, C. R., and Sylva, S. P. (2015). Pathways for abiotic organic synthesis at submarine hydrothermal fields. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 112, 7668–7672. doi: 10.1073/pnas.1506295112
- Ménez, B., Pisapia, C., Andreani, M., Jamme, F., Vanbellingen, Q. P., Brunelle, A., et al. (2018). Abiotic synthesis of amino acids in the recesses of the oceanic lithosphere. *Nature* 564, 59–63. doi: 10.1038/s41586-018-0684-z
- Michiels, K., Haesen, A., Meynen, V., and Spooren, J. (2018). Applicability of fine industrial metallic iron-rich waste powders for hydrothermal production of hydrogen gas: the influence of non-ferrous contaminants. *J. Clean. Prod.* 195, 674–686.
- Milesi, V., Guyot, F., Brunet, F., Richard, L., Recham, N., Benedetti, M., et al. (2015). Formation of CO₂, H₂ and condensed carbon from siderite dissolution in the 200–300 C range and at 50 MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 154, 201–211.
- Miller, H. M., Mayhew, L. E., Ellison, E. T., Kelemen, P., Kubo, M., and Templeton, A. S. (2017). Low temperature hydrogen production during experimental hydration of partially-serpentinized dunite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 209, 161–183. doi: 10.1016/j.gca.2017.04.022

Chapitre II / Partie 2 : Études expérimentales de la production de H₂ ±CH₄ par serpentinisation

Barbier et al.

Network Analysis Abiotic Methane

- Monnin, C., Chavagnac, V., Boulart, C., Ménez, B., Gérard, M., Gérard, E., et al. (2014). Fluid chemistry of the low temperature hyperalkaline hydrothermal system of Prony bay (New Caledonia). *Biogeosciences* 11, 5687–5706. doi: 10.5194/bg-11-5687-2014
- Muscante, A. D., Bykova, N., Boag, T. H., Buatois, L. A., Mángano, M. G., Eleish, A., et al. (2019). Ediacaran biozones identified with network analysis provide evidence for pulsed extinctions of early complex life. *Nat. Commun.* 10:911. doi: 10.1038/s41467-019-08837-3
- Muscante, A. D., Prabhu, A., Zhong, H., Eleish, A., Meyer, M. B., Fox, P., et al. (2018). Quantifying ecological impacts of mass extinctions with network analysis of fossil communities. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 115, 5217–5222. doi: 10.1073/pnas.1719976115
- Neubeck, A., Duc, N. T., Bastviken, D., Crill, P., and Holm, N. G. (2011). Formation of H₂ and CH₄ by weathering of olivine at temperatures between 30 and 70°C. *Geochem. Trans.* 12:6. doi: 10.1186/1467-4866-12-6
- Neubeck, A., Duc, N. T., Hellevang, H., Oze, C., Bastviken, D., Bacsik, Z., et al. (2014). Olivine alteration and H₂ production in carbonate-rich, low temperature aqueous environments. *Planet. Space Sci.* 96, 51–61. doi: 10.1016/j.pss.2014.02.014
- Oelkers, E. H. (1999). “A comparison of forsterite and enstatite dissolution rates and mechanisms,” in *Growth, Dissolution and Pattern Formation in Geosystems*, eds B. Jamtveit, P. Meakin, and P. Meakin, (Berlin: Springer), 253–267. doi: 10.1007/978-94-015-9179-9_12
- Okland, I., Huang, S., Thorseth, I. H., and Pedersen, R. B. (2014). Formation of H₂, CH₄ and N-species during low-temperature experimental alteration of ultramafic rocks. *Chem. Geol.* 387, 22–34. doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.08.003
- Otte, E., and Rousseau, R. (2002). Social network analysis: a powerful strategy, also for the information sciences. *J. Inf. Sci.* 28, 441–453. doi: 10.1177/01655150202800601
- Oze, C., and Sharma, M. (2007). Serpentinization and the inorganic synthesis of H₂ in planetary surfaces. *Icarus* 186, 557–561. doi: 10.1016/j.icarus.2006.09.012
- Pagani, G. A., and Aiello, M. (2013). The power grid as a complex network: a survey. *Phys. A Stat. Mech. Appl.* 392, 2688–2700. doi: 10.1016/j.physa.2013.01.023
- Pearson, K. (1895). VII. Note on regression and inheritance in the case of two parents. *Proc. R. Soc. London* 58, 240–242. doi: 10.1098/rspl.1895.0041
- Proskurowski, G., Lilley, M. D., Kelley, D. S., and Olson, E. J. (2006). Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chem. Geol.* 229, 331–343. doi: 10.1016/j.chemgeo.2005.11.005
- Proskurowski, G., Lilley, M. D., Seewald, J. S., Früh-Green, G. L., Olson, E. J., Lupton, J. E., et al. (2008). Abiogenic hydrocarbon production at lost city hydrothermal field. *Science* 319, 604–607. doi: 10.1126/science.1151194
- Russell, M. J., Hall, A. J., and Martin, W. (2010). Serpentinization as a source of energy at the origin of life. *Geobiology* 8, 355–371. doi: 10.1111/j.1472-4669.2010.00249.x
- Schulte, M., Blake, D., Hoehler, T., and McCollom, T. (2006). Serpentinization and its implications for life on the early Earth and Mars. *Astrobiology* 6, 364–376. doi: 10.1089/ast.2006.6.364
- Scott, J., and Carrington, P. (2015). *The SAGE Handbook of Social Network Analysis*. Thousand Oaks, CA: SAGE publications, doi: 10.4135/9781446294413
- Seewald, J. S., Zolotov, M. Y., and McCollom, T. (2006). Experimental investigation of single carbon compounds under hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 446–460. doi: 10.1016/j.gca.2005.09.002
- Seyfried, W. E., Foustoukos, D. I., and Fu, Q. (2007). Redox evolution and mass transfer during serpentinization: an experimental and theoretical study at 200°C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3872–3886. doi: 10.1016/j.gca.2007.05.015
- Shock, E. L. (1992). “Chapter 5 chemical environments of submarine hydrothermal systems,” in *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, ed. A. W. Schwartz, (Berlin: Springer), 67–107. doi: 10.1007/BF01808019
- Sleep, N. H., Meibom, A., Fridriksson, T., Coleman, R. G., and Bird, D. K. (2004). H₂-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 101, 12818–12823. doi: 10.1073/pnas.0405289101
- Szatmari, P. (1989). Petroleum formation by Fischer-Tropsch synthesis in plate tectonics. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 73, 989–998. doi: 10.1306/44b4a2cb-170a-11d7-8645000102c1865d
- Thayer, T. P. (1966). Serpentinization considered as a constant-volume metasomatic process. *Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater.* 51, 685–710.
- Tingle, T. N., Hochella, M. F. Jr., Becker, C. H., and Malhotra, R. (1990). Organic compounds on crack surfaces in olivine from San Carlos, Arizona and Hualalai Volcano, Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 477–485.
- Van Haasterecht, T., Ludding, C. C. I., De Jong, K. P., and Bitter, J. H. (2014). Toward stable nickel catalysts for aqueous phase reforming of biomass-derived feedstock under reducing and alkaline conditions. *J. Catal.* 319, 27–35.
- Vilhena, D. A., Harris, E. B., Bergstrom, C. T., Maliska, M. E., Ward, P. D., Sidor, C. A., et al. (2013). Bivalve network reveals latitudinal selectivity gradient at the end-Cretaceous mass extinction. *Sci. Rep.* 3:1790. doi: 10.1038/srep01790
- Vitale Brovarone, A., Martinez, I., Elmaleh, A., Compagnoni, R., Chaduteau, C., Ferraris, C., et al. (2017). Massive production of abiotic methane during subduction evidenced in metamorphosed ophiocarbonates from the Italian Alps. *Nat. Commun.* 8:14134. doi: 10.1038/ncomms14134
- Wang, D. T., Reeves, E. P., McDermott, J. M., Seewald, J. S., and Ono, S. (2018). Clumped isotopologue constraints on the origin of methane at seafloor hot springs. *Geochim. Cosmochim. Acta* 223, 141–158. doi: 10.1016/j.gca.2017.11.030
- Young, E. D. (2019). “A two-dimensional perspective on CH₄ isotope clumping,” in *Deep Carbon*, eds B. N. Orcutt, I. Daniel, and R. Dasgupta, (Cambridge: Cambridge University Press), 388–414. doi: 10.1017/9781108677950.013
- Zahnle, K., Freedman, R. S., and Catling, D. C. (2011). Is there methane on Mars? *Icarus* 212, 493–503. doi: 10.1016/j.icarus.2010.11.027
- Zolotov, M., and Shock, E. (1999). Abiotic synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons on Mars. *J. Geophys. Res. E Planets* 104, 14033–14049. doi: 10.1029/1998JE000627
- Zolotov, M. Y., and Shock, E. L. (2000). Abiotic origin for hydrocarbons in the Allan Hills 84001 martian meteorite through cooling of magmatic and impact-generated gases. *Meteorit. Planet. Sci.* 35, 629–638. doi: 10.1111/j.1945-5100.2000.tb01443.x

Conflict of Interest: The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

Copyright © 2020 Barbier, Huang, Andreani, Tao, Hao, Eleish, Prabhu, Minhas, Fontaine, Fox and Daniel. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC BY). The use, distribution or reproduction in other forums is permitted, provided the original author(s) and the copyright owner(s) are credited and that the original publication in this journal is cited, in accordance with accepted academic practice. No use, distribution or reproduction is permitted which does not comply with these terms.

Cette étude de l'état de l'art expérimental sur la production d'H₂ et de CH₄ a permis d'obtenir une vision globale des données sans a priori et d'orienter les axes de recherches développés dans ce travail de thèse. Il en ressort que :

- **Beaucoup d'expériences mesurant les gaz ne présentent pas d'études minéralogiques finales, ou d'analyse complète des liquides finaux.** Il manque notamment les données de la fraction organique dissoute, qui pourrait accommoder la réduction du carbone par la formation de composés organiques variés, métastables (cf. chapitre I.2). Nous nous sommes donc efforcés de caractériser les phases solides, gazeuses et liquides dans nos expériences. En plus de la composition cationique des liquides, nous avons recherché des informations sur leur charge organique dissoute (e.g. chapitre VI).

- **Le niveau de base de H₂ et CH₄ dans les réacteurs hydrothermaux est mal connu,** notamment à cause du faible nombre d'expériences de références sans minéraux (blanc), contrairement aux expériences réalisées à basse température. Une analyse systématique de 'blancs' permettrait d'estimer les niveaux de bases de chaque protocole et d'estimer les gammes de concentration en « bruits de fond » aussi bien pour H₂ que pour les hydrocarbures, facilitant ainsi l'interprétation des résultats. Nous avons choisi de réaliser des blancs systématiques pour chacun de nos autoclaves, et avons analysé la composition complète des gaz pour chaque expérience afin de disposer du niveau de référence des gaz. Les concentrations en CH₄ et autres composés organiques volatils ont été mesurées même dans les expériences sans ajout de carbone pour estimer les niveaux de référence de contamination.

- **La contamination en carbone organique mesurée dans les expériences peut provenir des solides, des liquides via les sels de laboratoire, ou du réacteur,** d'où la nécessité de travailler avec des réactifs isotopiquement marqués, même si la question d'éventuels effets cinétiques sur les réactions dus à l'utilisation de carbone « lourd » peut se poser. Si la libération de méthane piégé dans des d'inclusions fluides des minéraux de départ est classiquement invoquée pour expliquer les teneurs en méthane, l'étude de la base de données suggère surtout une contribution des réactifs, aux processus de fabrication complexe, dont la fraction organique résiduelle pourrait être dégradée à haute T.

- **La température et la pression sont les paramètres principaux** qui contrôlent la production d'H₂, tout comme la cinétique de serpentinisation (partie II.1). La température et la pression optimales sont situées aux alentours de 300 °C - 300 bars, sans surprise. Conditions que nous avons utilisées dans les expériences afin de comparer efficacement nos données à celles de la littérature. Le rôle du pH est difficilement identifié par manque de donnée (cf. pH initial figure 6, *Barbier et al., 2020*). La taille de grain quant à elle n'explique pas les différences (cf. figure 4 article *Barbier et al., 2020*).

- **La variabilité de la chimie des fluides est peu représentée,** avec seulement quelques expériences portant sur le pH, la présence de carbonates, et certains cations (Al, Cr). Il serait intéressant d'évaluer l'impact sur la réaction d'autres cations bi/trivalents et/ou sensibles au redox typiques des environnements naturels ultrabasiques. Leurs présences abaisseraient-elle l'énergie de nucléation de la serpentine comme le fait l'aluminium ? Ou

alors vont-ils rapidement précipiter sous une autre forme minérale ? Quels seront les impacts sur la production d'H₂ ? Entreraient-ils en compétition avec le fer, lui permettant de rester en solution plus longtemps et donc d'avoir plus de chance d'être oxydé ? A partir de ces observations, le nickel, a été sélectionné et fait l'objet de l'étude proposée au chapitre IV.

- **La présence de phases minérales secondaires** initialement testées pour la catalyse de la réduction du CO₂ montre des effets positifs sur la production d'H₂. Les phases les plus efficaces sont celles contenant du Fer et du Nickel. La quantification et l'origine de ces effets positifs restent à déterminer ; il peut s'agir d'un effet catalytique *sensu stricto* (qui permet le déclenchement ou l'accélération d'une réaction chimique sans toutefois participer au bilan réactionnel) ou réactionnel (participe à la réaction, n'est plus présent à la fin). Nous traitons cette question dans le chapitre V.

- **Les données sur le carbone ne montrent pas de production de méthane dans les expériences** ; la teneur en CH₄ est toujours deux ordres de grandeurs inférieures à celle en H₂. L'analyse des données montre que parmi les réactifs de la réaction FTT, c'est-à-dire H₂ et les sources de carbone inorganique (CO₂ ou ions (bi-)carbonates), CO₂ est légèrement corrélé à la concentration en CH₄ mais présente un rendement de conversion très faible < 1 %, et aucune corrélation n'est observée entre les concentrations en CH₄ et HC. Aucun catalyseur potentiel n'a clairement été identifié pour la formation de CH₄ en conditions hydrothermales pour toutes les conditions testées jusqu'à présent, en accord avec le nombre limité d'expériences marquées en ¹³C. Dans ce type de système riche en H₂, le devenir du carbone reste mal compris, et pourrait être réduit sous la forme de composés intermédiaires rarement analysés, car dans la roche ou la phase aqueuse. Ainsi avons-nous réalisé une série d'expériences de serpentinisation en présence de formate marqué ¹³C (chapitre VI). Le formate abiotique est présent dans les systèmes naturels et à 300 °C - 300 bars et se décompose partiellement en H₂ et CO₂, fournissant ainsi un environnement initialement enrichi en H₂ et CO₂ dans lequel nous avons tenté de suivre son évolution en parallèle de celle de H₂.

- Enfin, nous avons vu qu'il y avait **peu de données à basse température** (< 100 °C), et aucune donnée à basse température et haute pression représentative des environnements ophiolitiques. Nous avons initié une série d'expériences à 80 °C et 1000 bars dans laquelle la production d'H₂ devait être estimée à partir du Fe³⁺ total. Par manque de temps, cette partie ne fait pas l'objet d'un chapitre ; elle est mentionnée en perspectives.

III. : Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

haute température et haute pression (réactions chimiques, recherches pétrolières, pharmaceutiques, microbiologiques, géologiques, processus de traitement du bois...).

La pression interne dans un autoclave peut provenir d'origines diverses et souvent multiples :

- Elle peut être induite par injection d'un fluide (liquide ou gazeux) sous pression. Cette capacité nécessite une ouverture, et permet aussi d'échantillonner les fluides expérimentaux, entraînant alors une chute de la pression interne.

- Elle peut être mécanique, à la suite des changements de volume des phases présentes en augmentant la température. La pression est alors contrôlée par la composition et le volume des fluides présents, du volume de l'autoclave, et de l'inertie thermique de celui-ci. Peu visible à moyenne et haute pression, cet équilibre dans le cas d'un faible volume est sensible aux changements de pression atmosphérique (par exemple : cycle diurne/nocturne, changement de météorologie). Dans certains cas, comme pour les systèmes utilisés pour ce travail, lorsque l'on atteint de fortes températures et pressions, la relation entre ces deux grandeurs est une isochore quasi exponentielle (*Annexe 3*) : à chaque degré, la variation de pression peut atteindre plusieurs bars voire quelques dizaines de bars. L'écart entre la pression interne (régulée par la consigne) et externe (liée au temps) est d'autant plus important à quantifier.

- Enfin elle peut être réactionnelle lorsqu'un fluide de l'expérience a un volume significativement différent en fonction de la température, selon que la réaction est exo- ou hypo-volumique.

Tous les autoclaves modernes doivent être équipés d'un disque de rupture ou autre système de sécurité (e.g., soupape), qui en cas de dysfonctionnement permet d'évacuer la pression interne avant qu'elle ne dépasse la résistance maximum de l'autoclave, prévenant ainsi son explosion. Le disque de rupture est calibré pour une pression donnée ; il est fixé de manière à ne pas mettre en danger l'utilisateur, l'autoclave et les appareils alentour. Ils doivent aussi être équipés d'un manomètre de lecture directe de la pression interne et d'un thermomètre (thermocouple), ainsi que d'une vanne pour briser le vide afin de pouvoir le démonter. Pour la sécurité, chaque autoclave doit pouvoir supporter une pression supérieure de 1/3 de sa pression maximale d'utilisation. Au-delà d'un certain volume, il doit être régulièrement éprouvé par une organisation certifiée (une fois par décennie, ou après chaque amélioration, accident, changement de place et de configuration).

Dans la suite de ce manuscrit, nous ne parlerons pas des autoclaves de stérilisation.

Le LGL-TPE est équipé de deux types de réacteurs hydrothermaux de type Parr (*Figure III-2 ; Figure III-3*) avec système d'échantillonnage des fluides et qui fonctionnent jusqu'à 400 °C et 400 bars. Ces deux systèmes ont été utilisés pendant cette thèse pour les expériences des chapitres IV et V, d'une part, puis du chapitre VI d'autre part.

- Un premier réacteur hydrothermal de 5 litres (Autoclave France®), qui accueille 3 cellules expérimentales flexibles et indépendantes, analysables dans le temps sans induire une chute de la pression de l'autoclave (*Figure III-2*), permettant ainsi un suivi régulier du fluide.

Les cellules flexibles sont en Titane (grade 2, T40) et offrent un volume réactionnel de 175 (\pm 10) ml. Chaque cellule est préalablement oxydée par un rinçage avec une solution d' HNO_3 (5 N) à froid pendant une heure, puis 5-10 avec une solution d' H_2O_2 (H_2O_2 de laboratoire 30 % diluée à 50 %) à 25 °C pendant une durée totale d'environ 2 heures, protocole similaire à *Fowler et al.*, (2019). Le milieu transmetteur de pression est l'eau dans le réacteur principal qui est aussi équipé d'un serpentin de refroidissement pour accélérer la trempe en température.

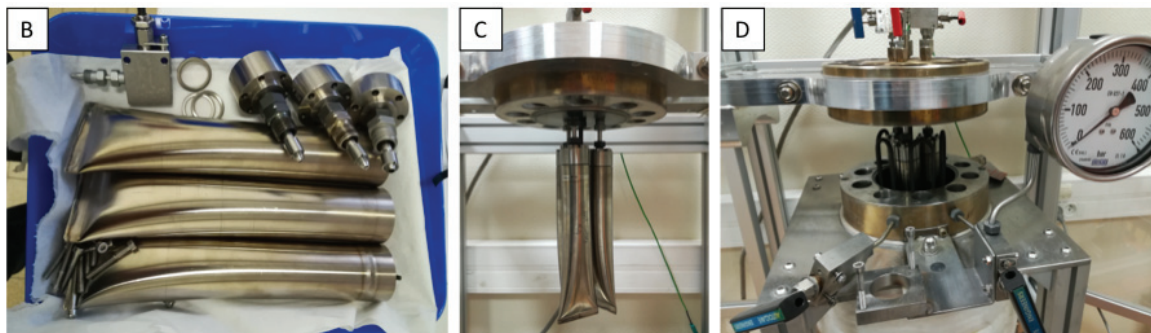
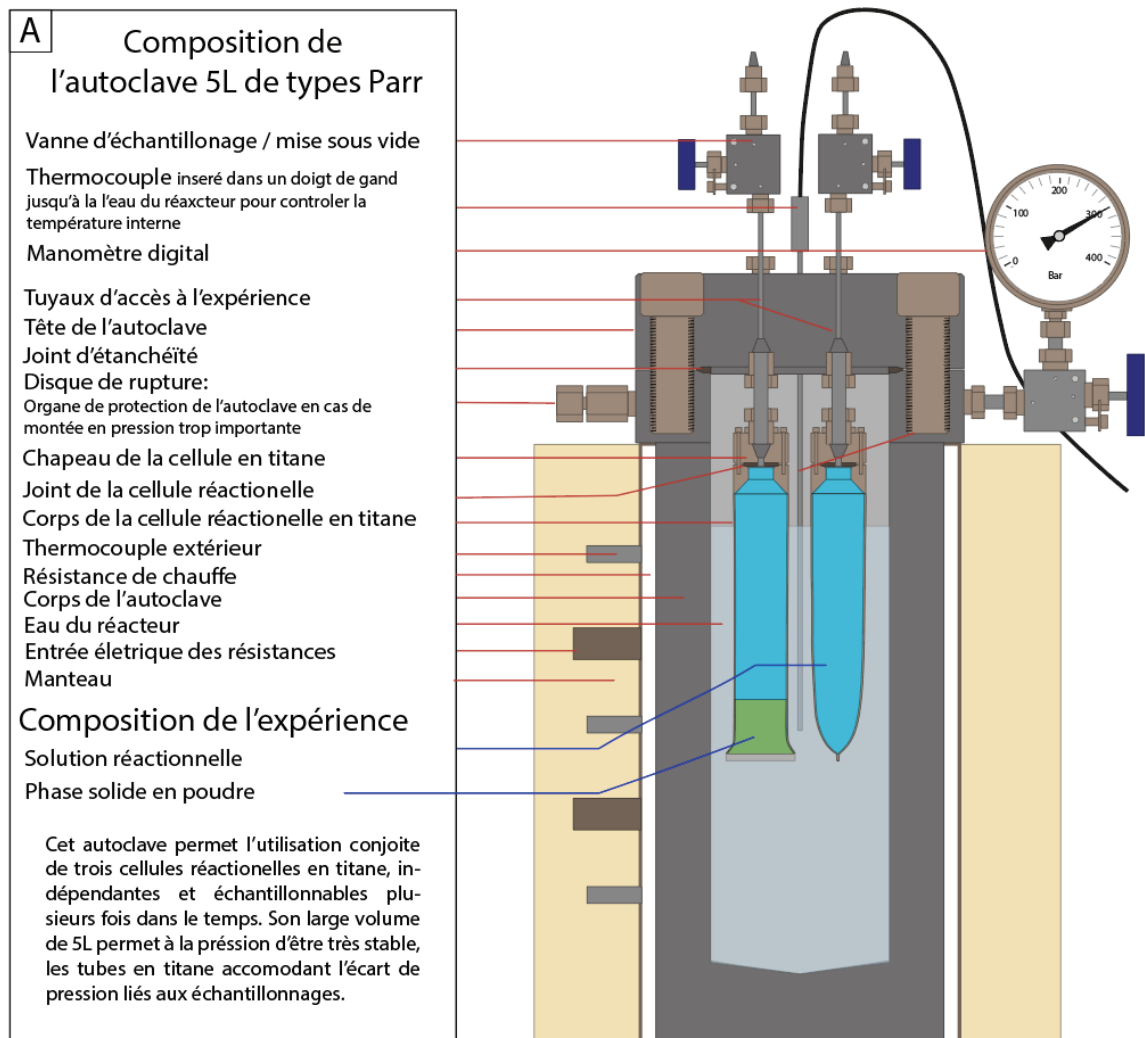


Figure III-2 A) Schéma légendé de l'autoclave de 5 litres de type Parr adapté pour recevoir trois cellules en titane. Les photographies sont celles des tubes en titanes neufs et de leurs joints et chapeaux (B), de leurs fixations dans l'autoclave une fois remplies (C) et de la fermeture de l'autoclave pour l'expérience (D).

- Deux réacteurs commerciaux (TopIndustrie®) d'une capacité de 100 ml dont l'ensemble du volume est destiné à l'expérience (Figure III-3). Cela implique de limiter les échantillonnages, sous peine de faire chuter drastiquement la pression, et de changer les conditions réactionnelles. Durant cette thèse, les expériences réalisées dans ces réacteurs ne sont échantillonnées et analysées qu'après une durée déterminée, puis stoppées. Une fin d'expérience se déroule comme suit : un duplicata d'échantillonnage pour les gaz est réalisé, puis l'expérience arrêtée, le liquide est échantillonné, et la phase minérale séchée avant d'être extraite.

L'ensemble est complété par une seringue de prélèvement de 2,5 ml. (cf. paragraphe échantillonnage Figure III-6).

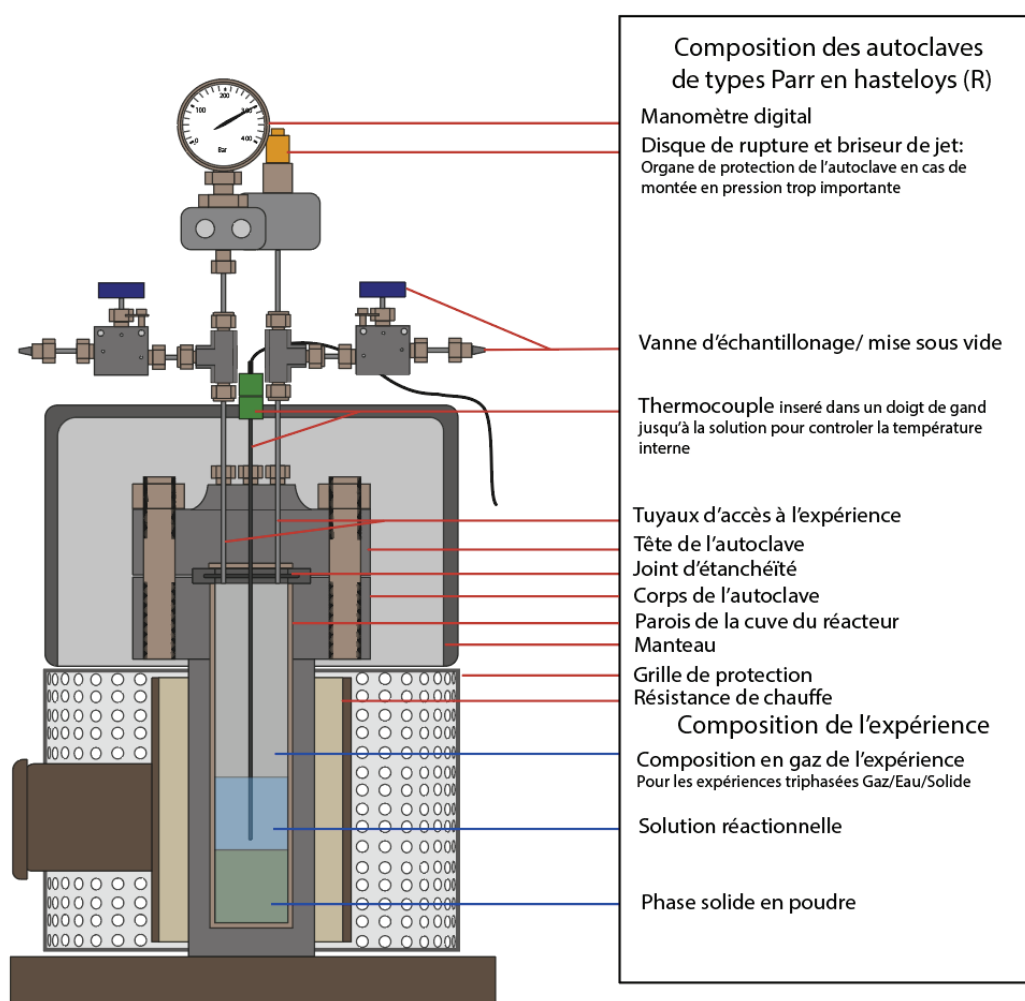


Figure III-3 Schéma en coupe légendé de l'un des autoclaves commerciaux de 100 ml. Le réacteur est composé de 3 parties : le réacteur en lui-même qui sert de contenant pour l'expérience, le système de chauffage et de contrôle de la température ce qui permet de contrôler les conditions PT (P est étalonnée à partir de test de calibration de la pression en fonction du volume de solution ou la pression de gaz initial). Et le système de plomberie permettant de mesurer la pression interne, échantillonner l'expérience sous pression et aussi de porter le disque de rupture.

III.1.2 Sélection et préparation des poudres initiales

La péridotite provient du Maar de Borée (Massif central, France, *Figure III-4*). C'est une lherzolite de type granulaire (G) composée de grains, souvent de taille millimétrique à pluri-millimétrique (*Figure III-4 A et C*), sans déformation ductile apparente. Les variations texturales observées sur le terrain pour les péridotites de type G vont de protogranulaire, porphyroclastique à équi-granulaire. Afin de supprimer la couche d'altération (*Figure III-4 A et C*), et les contaminations et impuretés liées à l'oxydation de surface, la partie extérieure de chaque péridotite est supprimée sur 1 cm. La section interne de la péridotite est ensuite broyée. La composition moyenne est de 67.0-85.6 % olivine (Ol), 10.9-29.3 % orthopyroxène (Opx), 2.2-5.0 % clinopyroxène (Cpx) and 0.1-2.2 % spinelle (Sp) (*Berger, 1981, 1978; Xu et al., 1998*). Les analyses par DRX indiquent une composition similaire à celle observée dans la littérature : 78,5 % forstérite (Ol), 13 % enstatite (Opx), 6,2 % diopside (Cpx), et 2,3 % de spinelle avec une incertitude sur la quantification de l'ordre de 5 %.



Figure III-4 Photos des enclaves de péridotites échantillonnées au Maar de Borée. A, morceaux d'enclaves, B croûte volcanique basaltique, et C, section d'une des péridotites.

Les autres minéraux utilisés dans la thèse au chapitre V (magnétite, hématite, chalcopryrite, pyrite, spinelle rouge, spinelle noir, sphalérite, diopside, malachite et météorite sidérite) ont été sélectionnés visuellement pour leur pureté. Après un tri minutieux à l'aide d'une loupe binoculaire, ils ont été broyés, tamisés et lavés. Voir chapitre V pour les détails.

Les minéraux et roches ont été broyés dans un broyeur planétaire Retch PM-400 (*Figure III-5 F*) avec un bol et des billes en carbure de tungstène (WC 92 % et Co 8 %). De nombreux cycles courts sont réalisés (en moyenne 3 à 4 min à 390 tours par minute) afin

d'éviter une ségrégation en taille des grains, et une perte des minéraux trop fragiles (*Figure III-5 F-G*). La poudre est extraite, et tamisée manuellement avec des tamis successivement de 150, 100 et 40 microns entre chaque broyage (*Figure III-5 H*). Les poudres utilisées pour les expériences des chapitres IV et V ont une taille de grain de $40 \mu\text{m} < \text{Ø} < 150 \mu\text{m}$, et celles du chapitre VI sont $< 40 \mu\text{m}$.

Le protocole de lavage des poudres est le suivant :

- Une première série de 3 à 4 rinçages avec de l'eau milli-Q en agitant la poudre avec une spatule pour qu'elle soit entièrement en suspension, suivie d'une décantation de 5 min afin de supprimer la partie principale de surnageant. Le rinçage est répété 4 à 5 fois en plaçant le bécher aux ultrasons pendant 15 minutes. S'ensuit une décantation plus longue. Le nombre de rinçages est ajusté jusqu'à obtenir une eau limpide.

- Une seconde série de rinçages avec une solution à 20 % de peroxyde d'Hydrogène (H_2O_2 de laboratoire 30 %) diluée dans l'eau Milli-Q afin d'ôter d'éventuels résidus organiques. Le bécher est de nouveau soniqué pendant 15 minutes dans le noir. Le rinçage est répété 4 à 5 fois jusqu'à obtenir une solution limpide.

- La poudre est ensuite placée à l'étuve à 150 °C pendant 24 h pour stérilisation.

Pour la magnétite et la chalcopryrite utilisées dans les expériences sur la catalyse (Chapitre V), les poudres ne sont évidemment pas lavées avec H_2O_2 afin de ne pas les oxyder, ni détériorer leurs surfaces.



Figure III-5 Résumé des différentes étapes de préparation de la poudre de péridotite de Borée. La péridotite initiale (A) est coupée en tranches (B), les parties extérieures sont coupées pour supprimer les parties oxydées et les impuretés (B-C). La partie interne de la péridotite est coupée en tranches et petits blocs (C). Les blocs sont ensuite brisés avec un marteau (D), puis placés dans le bol en carbure de tungstène du broyeur avec 2 billes (E). Le bol dans le broyeur planétaire réalise plusieurs séries de broyage de 3 à 4 min à 390 TPM (F). La poudre obtenue (G) est tamisée avec des tamis de 150 et 40 microns (H). L'ensemble de la section est broyé afin d'avoir toute la poudre à la taille de grain souhaité.

III.1.3 Protocole expérimental

Les solutions sont préparées à partir d'eau MilliQ et de différents sels : NaCl (Aldrich™ 99,99 %), NaHCO₃ (Aldrich™ 99,7 %), NiCl₂.6H₂O (Alfa Aesar™ 99,25 %), NaH¹³CO₃ (Aldrich™ (98 atomes % ¹³C, 99 %), NaH¹³CO₂ (Aldrich™ 99 atomes % ¹³C). Le pH des solutions est mesuré avec un pH-mètre Mettler Toledo Five Easy FE20 (gamme d'étalonnage 4,01-7-9).

Les réacteurs sont nettoyés à l'eau milli-Q et éthanol, puis séchés à 25 °C avant chaque expérience. La poudre est chargée dans les cellules flexibles ou bien dans le réacteur, puis on ajoute la moitié de la solution. L'ensemble est homogénéisé à l'aide d'une spatule ou d'un agitateur externe. Le reste de la solution est ensuite ajouté. Les réacteurs sont fermés. Le vide est fait durant 3 minutes dans chaque réacteur/cellule pour supprimer l'atmosphère résiduelle et parfois compléter par de l'azote (voir chapitre VI). Pour le réacteur de 5 litres, le volume d'eau calibré est ajouté dans la cuve (*Annexe 3*).

Les réacteurs sont mis en chauffe, et la pression augmente selon une isochore préalablement définie par des calibrations (exemple *Annexe 3*). On laisse l'autoclave se stabiliser à 110 °C une demi-journée/ nuit. Ensuite la température est augmentée par paliers de 20 puis 10 puis 5 puis 3 puis 2 et enfin 1 °C / 15 minutes jusqu'à obtenir les conditions de température et de pression ciblées.

Les expériences durent entre quelques dizaines de jours et plusieurs mois. L'échantillonnage des fluides est réalisé grâce à un préleveur résistant à la haute pression (TopIndustrie©), qui est rincé 3 fois à l'eau milli-Q avant chaque utilisation. Le préleveur est fixé sur la vanne de prélèvement (*Figure III-6 A*) ; le vide est fait dans les connectiques et le préleveur avant échantillonnage du fluide (liquide et gaz). Plusieurs aliquotes sont prélevées : 2 x 1 ml pour l'analyse des cations, 2 x 5 ml pour celle du carbone organique et s'il reste du fluide, une partie est réservée, dans la limite de 50 ml.

Une fois déconnecté de l'autoclave, le contenu du préleveur transféré dans un flacon à incubation via un tube et une aiguille en verre plantée dans le septum. Le vide est fait dans les connectiques et le flacon, puis l'échantillon est décomprimé dans le flacon (*Figure III-6 B*). A l'aide d'azote, on évalue le volume de gaz dégazant de la solution, puis on complète le flacon à une pression de 1,1 bar (relatif). Cette pression, identique pour toutes les analyses et l'étalonnage permet une mesure très précise et reproductible des concentrations de H₂, CH₄, CO, CO₂, Éthane, Propane contenus dans l'échantillon par le Micro-GC. La valeur réelle est obtenue à l'aide de la droite d'étalonnage préalablement établie avec des standards (*Figure III-10*). Le micro-GC est systématiquement réétalonné avec du gaz étalon puis purgé avec du gaz vecteur avant chaque série d'analyse. A minima, un duplicata, est réalisé. Il est analysé par micro-GC puis par GC-MS (cf. partie III.2). La partie liquide est séparée pour l'analyse des cations, et des composés organiques le cas échéant.

A la fin de l'expérience, le chauffage est stoppé, et le réacteur démonté ($T < 50\text{ °C}$). La solution restante est prélevée pour les analyses (cations, composés organiques, isotopie). Le reste est gardé en réserve. La poudre est séchée puis extraite pour les analyses en microtomographie, microscopie électronique à balayage et microanalyse par énergie dispersive de rayons X (MEB-EDX), spectrométrie Raman, diffraction des rayons X (DRX), ... Le réacteur est finalement entièrement démonté et nettoyé.

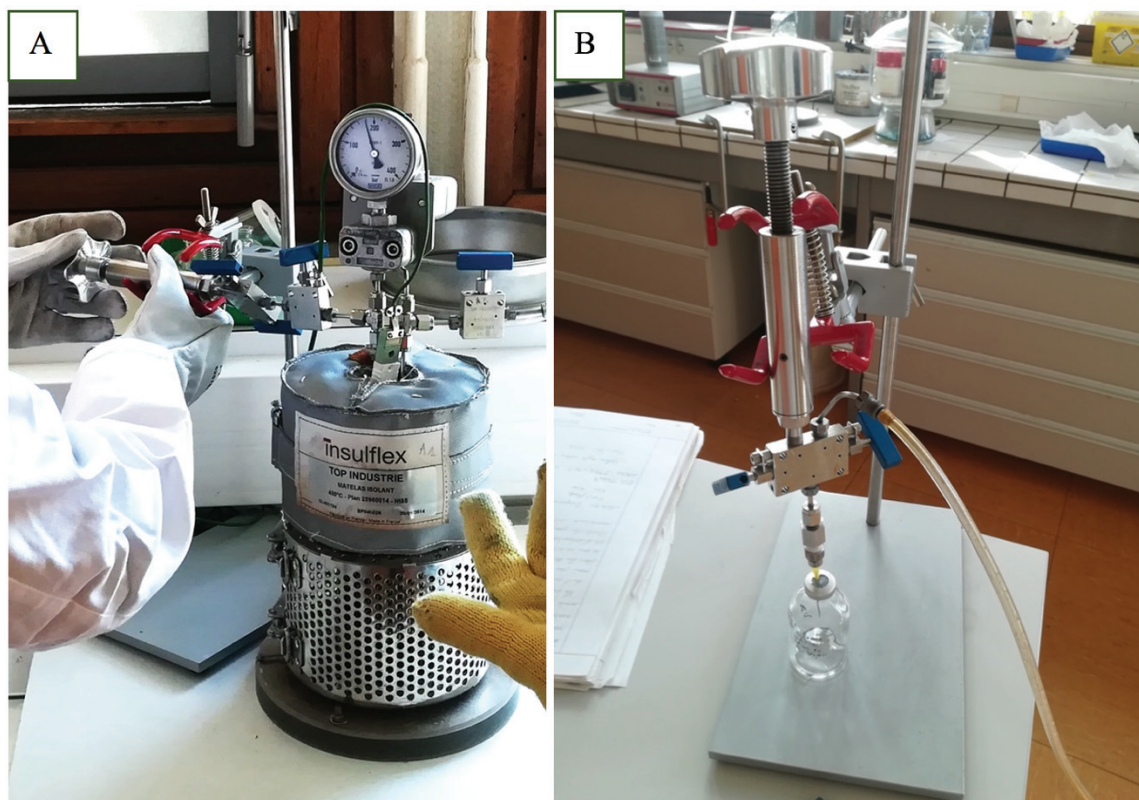


Figure III-6 exemple d'échantillonnage (A) d'un des petits autoclaves, ici lors d'un prélèvement à 180 bars. Le préleveur est directement relié à l'autoclave, le vide est fait dans le préleveur et la ligne de connexion. La vanne du réacteur est ouverte, puis celle du préleveur, un volume de 0,5 - 2,5 ml est prélevé et isolé dans le réservoir du préleveur. (B) le préleveur est équipé d'un support aiguille et de son aiguille, planté dans un flacon de prélèvement en verre borosilicaté de 50 ml. Le vide est fait dans le flacon et la partie connectique du préleveur, le système est isolé, puis le réservoir est ouvert. C'est l'étape de dégazage de l'échantillon.

III.2 Partie 2 : Méthodes analytiques

Cette partie expose les analyses réalisées sur les phases gazeuses, liquides et solides. J'ai eu l'opportunité d'aborder de nombreuses méthodes d'analyses. J'ai globalement acquis une autonomie sur l'essentiel des méthodes analytiques utilisés pour l'analyse des gaz (micro-GC, GC-MS) et des solides (MEB-EDX, Spectrométrie Raman, Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), DRX), après formation auprès des personnels dédiés au LGL-TPE (I. Antheaume, H. Cardon, C. Fellah, G. Montagnac). J'ai développé des protocoles spécifiques pour les analyses en micro-GC, GC-MS, et pour la préparation d'échantillons pour le MEB.

Pour d'autres, les analyses ont été réalisées avec l'assistance d'ingénieurs et techniciens du laboratoire ou en collaborations externes (Microscopie électronique à transmission (MET) – coll. C. Fellah, LGL), microtomographie des rayons X (coll. H. Derluyn, P. Moonen, P. Sénéchal, DMEX Univ. Pau), ICP-MS et ICP-AES (coll. E. Albalat, LGL), TOC-IC, chromatographie liquide (ICS) – coll. N. Dumont de l'INSA et P. Jame de l'ISA), isotopie du carbone condensé sur la phase minérale (coll. T. Rigaudier CRPG Nancy), isotopie du carbone de la phase gaz (GCCIRMS/Picarro coll. O. Sissmann, IFPEN). Quelques analyses spécifiques ont été réalisées en prestation (analyses roches totale réalisées par le SARM, Nancy : analyse multi-élémentaire/mono-élémentaire par dosage des oxydes et perte au feu), μ spectroscopie XANES (*X-ray absorption near edge structure*, shift SOLEIL, coll. B. Debret), isotopie de la phase liquide (H et O par C. Flehoc au BRGM).

Ci-dessous, je ne présente que les techniques auxquelles j'ai contribué.

III.2.1 Analyses des gaz

L'analyse des gaz est réalisée à l'aide d'un micro-chromatographe en phase gazeuse (micro-GC) situé à proximité des réacteurs, et avec un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS) - coll. Vincent Grossi (LGL-TPE). Ils permettent d'avoir une vision complète des composés organiques gazeux présents dans les échantillons et de quantifier les plus légers d'entre eux grâce à des gaz étalons : H₂, CH₄, CO et CO₂. Certains composés allant de C₂ à C₅ sont mesurables en faibles concentrations.

Ces deux techniques d'analyses reposent sur la séparation des molécules présentes dans un mélange gazeux ou dans un échantillon pouvant être vaporisé par chauffage sans dénaturation des composés. Après injection, le gaz est mélangé à un gaz vecteur qui l'entraîne dans une colonne capillaire chromatographique. Selon les colonnes, certains composés vont être plus ou moins retenus, modifiant ainsi leur temps de parcours avant d'atteindre la fin de la colonne et l'analyseur. Leur temps de rétention peut être ajusté et optimisé en fonction du flux du gaz vecteur, qui dépend du diamètre interne de la colonne, de sa longueur, de la rampe de température et aussi de sa pression interne. On retrouve ainsi une série de composés qui arrivent par étapes successives au niveau des détecteurs, permettant ainsi leur identification. Les détecteurs et analyseurs permettent de mesurer l'intensité des composés présents, et de les représenter sous la forme d'un chromatogramme. Leur identification et quantification est également possible, soit avec un analyseur élémentaire (par exemple un spectromètre de masse), soit par comparaison avec des gaz étalons dans des conditions similaires.

Les produits des expériences avec marquage isotopique du carbone ont été analysés par GCC-IRMS et Picarro en partenariat avec Olivier Sissmann de l'Institut Français du Pétrole et des Énergie nouvelles (IFPEN).

III.2.1.1 Micro-chromatographe en phase gazeuse μ -GC

Le micro-chromatographe en phase gazeuse (micro-GC) utilisé au LGL-TPE est le SRA R3000 de SRA instruments (*Figure III-7*). Il est spécifiquement adapté à l'analyse des produits des expériences hydrothermales :

- Les échantillons de gaz sont prélevés en faible quantité et de manière automatique (entre 1-10 μ l suivant la pression). L'appareil redistribue lui-même le volume adéquat de gaz pour permettre l'analyse du gaz sur les différents modules.

- Contrairement au GC classique, il est composé de 4 modules indépendants (A, B, C et D) qui analysent en parallèle l'échantillon. Ces modules fonctionnent séparément avec leur propre détecteur, et sont configurables en fonction des attentes de l'utilisateur (*Figure III-8*). Ils peuvent ainsi être composés de différentes colonnes, et utiliser différents gaz vecteurs, ainsi que différents protocoles analytiques en fonction des spécificités de leur colonne. Notre configuration est la suivante : le module A est constitué d'une colonne MS5A avec l'argon comme gaz vecteur, elle quantifie H_2 . Les autres modules utilisent tous l'hélium comme gaz vecteur, le module B utilise aussi une colonne MS5A qui quantifie CH_4 et CO , le module C a une colonne Pora PLOT U qui quantifie CO_2 et identifie la présence de composés C1 à C6. Le module D constituée d'une colonne OV-1 identifie les composés organiques plus lourds.

- Chaque module d'analyse sépare les constituants de l'échantillon gazeux en trois minutes, et permet avec une interface du logiciel Soprane, de quantifier les constituants observés à l'aide d'étalonnages préalables (*Figure III-9*). La limite de détection est de l'ordre du ppm, et la limite de quantification inférieure à la dizaine de ppm.

- Ses caractéristiques sont renforcées par une interface semi-automatique du logiciel Soprane qui permet de lancer plusieurs analyses consécutives sur un même échantillon. Il suffit pour cela de laisser l'échantillon connecté à la pompe. Nous avons ainsi multiplié les analyses pour préciser la quantification des composés gazeux présents.

Quatre « règles d'or » selon SRA permettent une bonne utilisation du micro-GC : (1) une pression stable des gaz vecteurs (5,6 bars), (2) une pureté scientifique de minimum 99,99996 % des gaz vecteurs, (3) des échantillons uniquement gazeux et (4) une pression initiale au maximum de 2 bars (entre 1 et 2 bars réels, soit 0-1 bars relatifs). Les échantillons peuvent être présentés sans conditionnement pour l'analyse de l'air ambiant, dans un contenant rigide de type flacon borosilicaté, ou souple de type sac Tedlar®. Pour des raisons pratiques, d'étanchéité et de contamination, les sacs de Tedlar® n'ont pas été utilisés.



Figure III-7 photographie du SRA R3000, micro-GC utilisé durant ma thèse et présent au laboratoire de géologie de Lyon.

Trois gaz étalons ont été utilisés : (1) une matrice d'azote avec 500 ppm d'H₂, 10 ppm de CH₄, 1000 ppm de CO et CO₂ et 1 ppm d'éthane et de propane (**Figure III-10**), (2) une matrice d'azote avec 500 ppm d'H₂, 100 ppm de CH₄, 500 ppm de CO et CO₂ et 50 ppm d'éthane, de propane, de n-butane et de pentane, (3) une matrice d'azote avec 1000 ppm d'H₂, CH₄, CO, CO₂ et d'éthane.

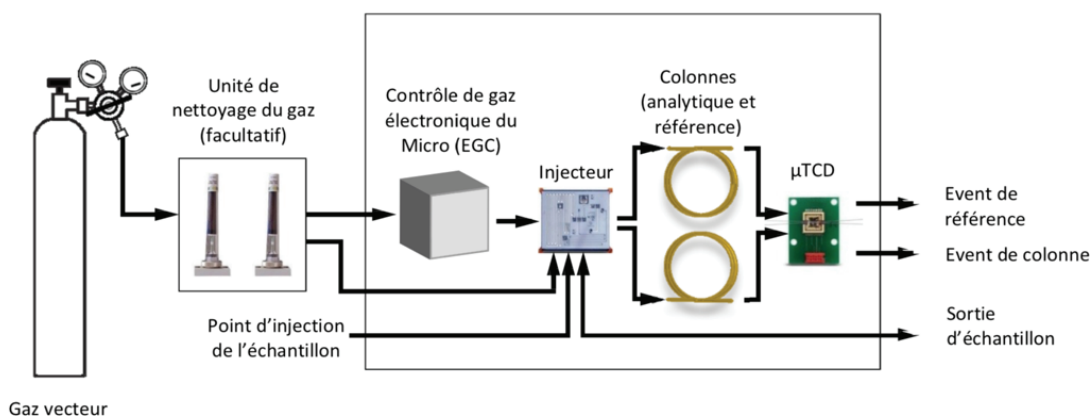


Figure III-8 Schéma du fonctionnement d'un des modules d'analyses du micro-GC. Extrait du manuel d'utilisation du SRA R490 semblable à celui utilisé.

Aussi pour des analyses reproductibles et avec une sensibilité adéquate, j'ai réalisé un ensemble de tests (pressions et estimations des dilutions) afin d'optimiser les analyses.

- Le premier test a évalué l'impact du volume des flacons sur les mesures et leur reproductibilité. Ces tests ont mis en avant la très grande sensibilité des analyses suivant la pression et le volume des flacons (*Annexe 5*).

- La seconde série de tests a permis de sélectionner la pression optimale d'analyses, et de réaliser une gamme d'étalonnage de dilution. Le micro-GC tolérant une pression allant de 0 à 2 bars absolus, et les répétitions des analyses ayant un impact sur la mesure lors des pompages, nous nous sommes placés à 2,1 bars absolus, soit 1,1 bar relatif (le volume du circuit d'analyse, et le système de pompage permettent de passer à 2 bars absolus ou 1 bar relatif).

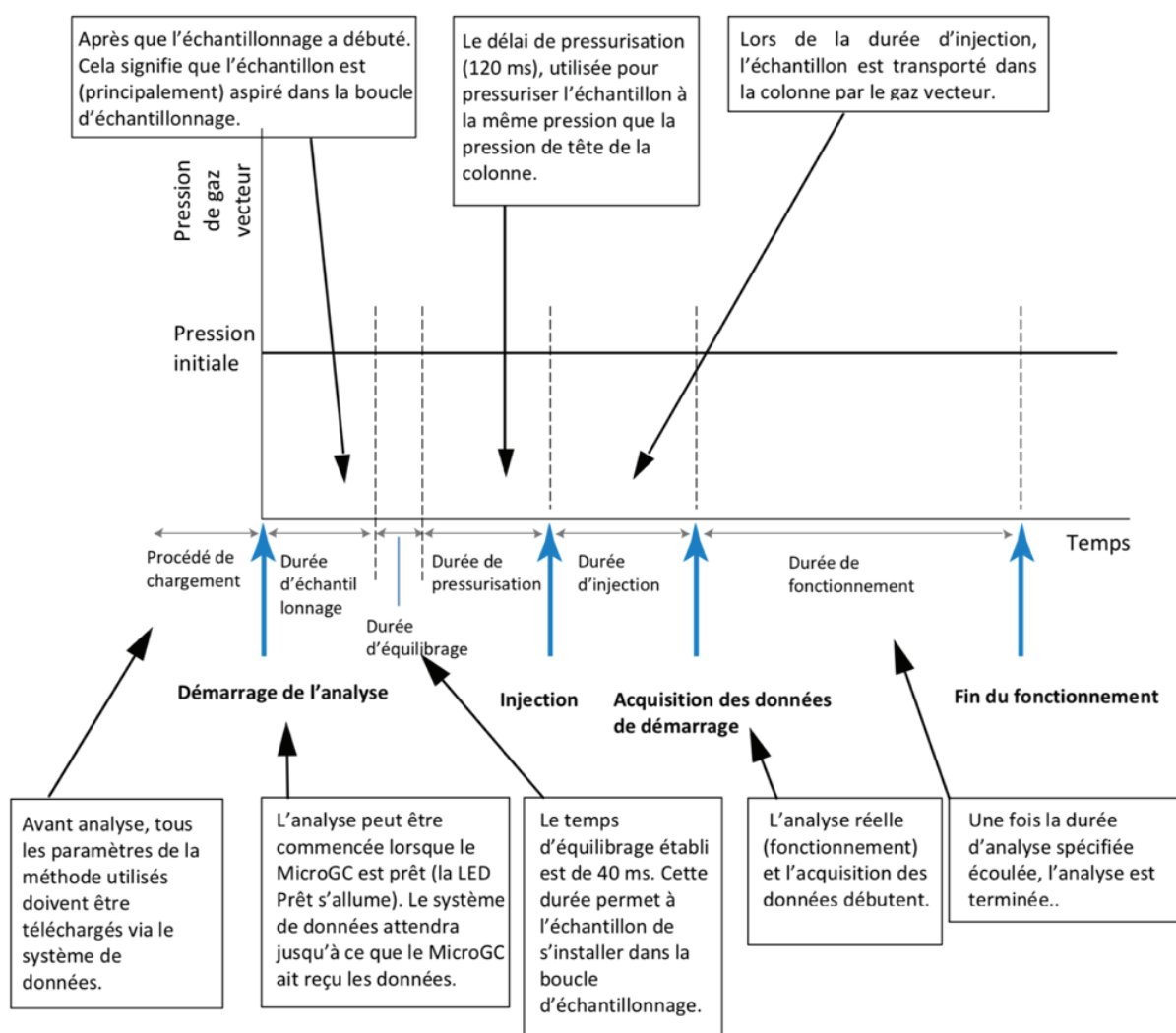


Figure III-9 Schéma représentant la ligne chronologique d'analyse faite par le micro-GC. D'après le manuel d'utilisation du SRA R490.

- La troisième série de tests a établi les droites d'étalonnages propres au volume de dégazé dans le flacon par l'échantillon, et a permis de corriger la valeur quantifiée en fonction de ce volume. Le protocole consiste à diluer une proportion connue de gaz étalon dans un

flacon de 50 ml (*Annexe 4*). A l'aide d'une seringue, on mesure le volume d'azote qu'il est possible d'injecter dans le flacon à pression atmosphérique, puis on comprime le flacon avec 2,1 bars absolus d'azote pour obtenir une pression optimale pour les analyses (*Annexe 6*). Les concentrations sont ensuite corrigées à l'aide des droites d'étalonnages (*Annexe 7*). La sensibilité de la mesure est autour de 1 ppmv, et l'erreur sur la reproductibilité des mesures est inférieure à 2 % (si > 50 ppmv). L'incertitude estimée sur l'ensemble du processus est inférieure à 5 % pour la mesure de concentrations supérieures à 10 ppmv, et inférieures à 10 % pour les valeurs converties en mmol/kg de solution.

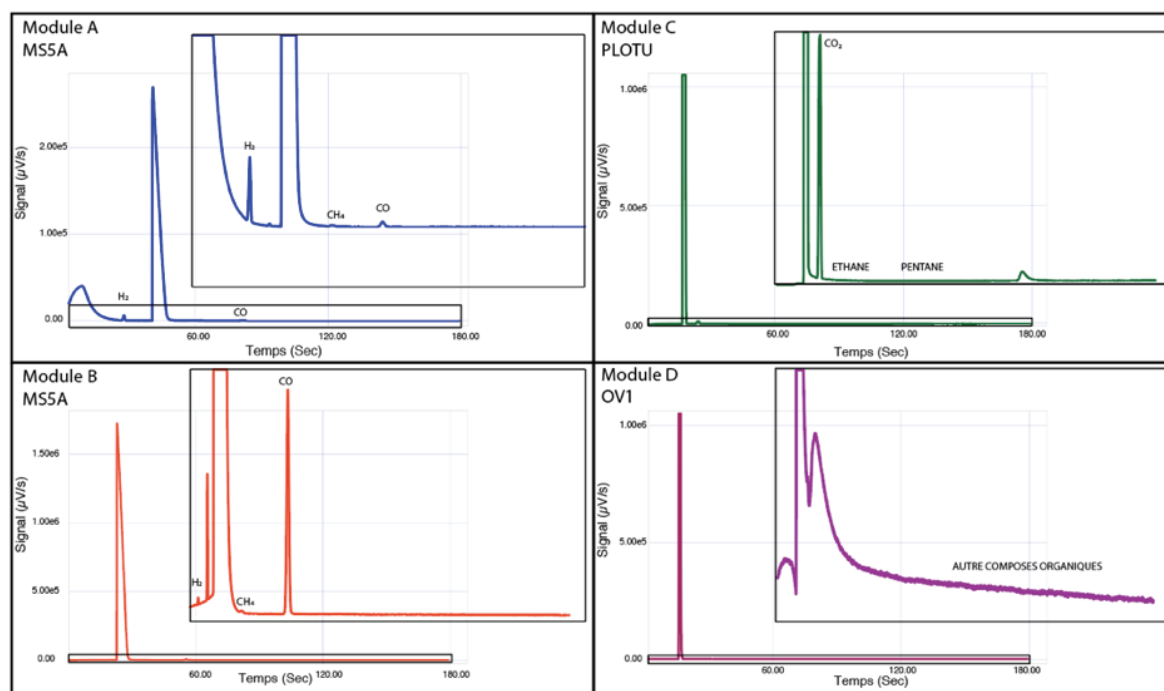


Figure III-10 Chromatographe et indexation de composés gazeux analysés et quantifiés par le micro-GC. L'éthane et le propane sont quantifiés à partir d'un second gaz étalon plus concentré. Les autres composés organiques sont seulement observables, mais l'analyse complémentaire par GC-MS permet de les identifier.

III.2.1.2 GC-MS

L'analyse des composés plus lourds C2 à C10 est réalisée avec un chromatographe gazeux HP6890 Agilent Technologies couplé à un spectromètre de masse MD800 Voyager (*Figure III-11*) - plateforme Molecular Organic Geochemistry of Lyon (MOGLY), LGL-TPE. Les échantillons sont injectés en mode split, avec un ratio de 5. Les molécules sont alors séparées sur une colonne Poraplot Q (25 m ; 0,32 Mm ; 10 µm) suivant la programmation de température : 40 °C – 0,5 min, 10 °C/min jusqu'à 200 °C - 10 min, avec un débit constant d'hélium de 2 ml/min. La pression interne initiale est de 0,33 bar. Le logiciel Masslab, permet de contrôler le GC-MS et d'acquérir les données. Les chromatogrammes sont analysés avec le logiciel interne du GC-MS et avec le logiciel Masslynx. Pour chaque pic du chromatogramme, un spectre en masse (m/z) exprimé en pourcent permet d'identifier les molécules présentes, par comparaison à une banque de données interne. La sensibilité de l'appareil est confirmée par le passage régulier de gaz étalon (min 100 ppmv).

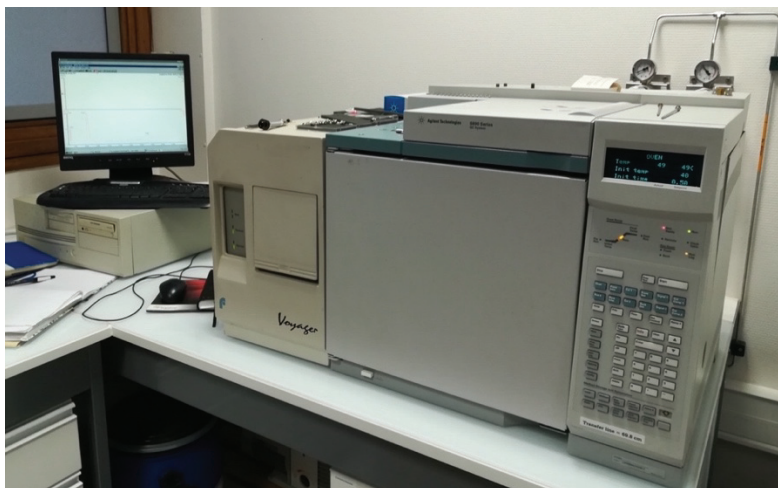


Figure III-11 Photographie du GC-MS utilisé sur la plateforme MOGLY. Il est composé d'un chromatographe gazeux HP6890 Agilent, et d'un spectromètre de masse MD800 Voyager. Il possède une colonne Poraplot Q (25 m ; 0.32. mm ; 10 µm), et permet l'identification des composés allant de C2 à C10.

Avec Ingrid Antheaume et avec les conseils de Guy Raffin de l'Institut des Sciences Analytiques de Lyon (ISA), nous avons optimisé les analyses afin d'observer le méthane jusqu'alors confondu avec l'azote (**Figure III-12**). Cette nouvelle méthode utilise une colonne Poraplot Q (60 m ; 0,32 Mm ; 10 µm) plus longue. Les échantillons sont injectés en mode split avec un ratio de 5, avec la programmation de température suivante : 35 °C – 0,5 min, 15 °C/min jusqu'à 240 °C et un débit constant d'hélium à 1,5 ml/min. La pression interne initiale est de 0,89 bar. Cette nouvelle approche mieux résolue permet également d'observer un méthane marqué ¹³C, le cas échéant.

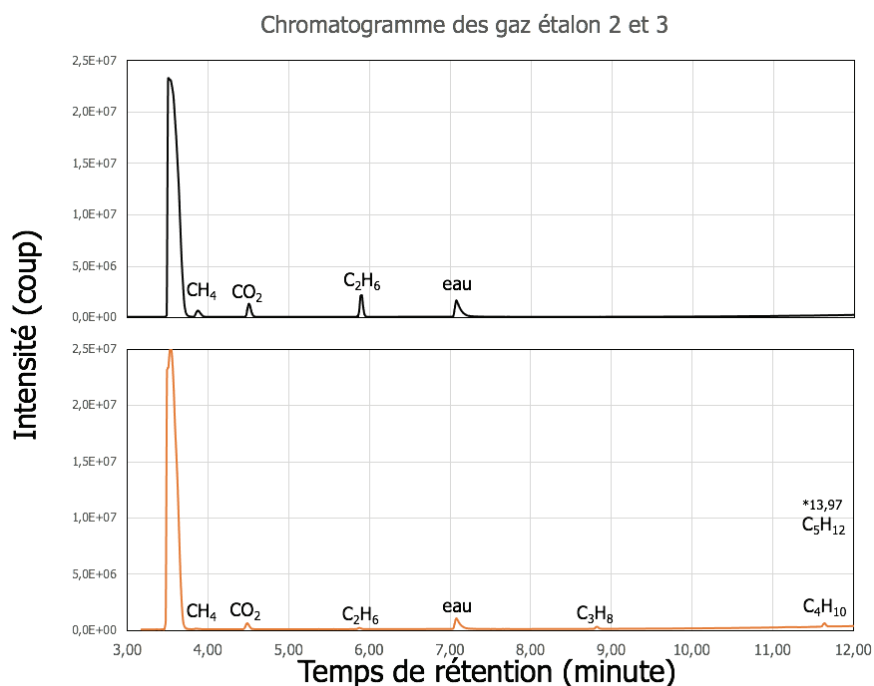


Figure III-12 Chromatogrammes des étalons utilisés durant ma thèse. En haut l'étalon 3 comprenant 1000 ppm d'H₂, CH₄, CO, CO₂ et éthane. En bas, l'étalon 2, avec 500 ppm d'H₂, 100 ppm de CH₄, 500 ppm CO et CO₂ et 50 ppm d'éthane, de méthane, de propane, de n-butane et pentane.

III.2.2 Analyses des liquides

Les liquides aqueux résultant des expériences sont prélevés, et séparés en deux aliquotes de 2 à 4 ml.

- L'un est réservé pour l'analyse par Chromatographie en phase liquide, et la mesure du TOC du liquide. Il est stocké au congélateur.

- L'autre est réservé pour l'analyse des cations dissouts. Les solutions sont stabilisées à l'aide d'un fixateur ionique, et conservées au réfrigérateur.

III.2.2.1 Chromatographie liquide et analyse du carbone organique total

Ces analyses sont réalisées en collaboration avec l'ISA – coll. Patrick Jame, et avec laboratoire DEEP (Déchets Eaux Environnement Pollutions) de l'INSA, coll. Nathalie Dumont. L'identification et la quantification des espèces organiques dissoutes sont obtenues par chromatographie liquide à l'aide d'un ICS 5000 (Thermo Scientific mesures réalisées par Xavier Saupin), puis d'un ICS5000+ (Thermo Scientific de l'INSA) équipé d'une colonne et pré-colonne AS11-HC 4 µm (2 x 250 mm), avec un débit de 0,38 ml/min, une température de four de 35 °C, et une phase mobile composée d'un gradient de KOH de 1 à 40 mM. La détection se fait par conductimétrie après surpression. Le volume injecté est de 2,5 µl à une pression de 3450 Psi. L'analyse dure 45 minutes, pour 10 répétitions d'analyses et de quantifications. La limite de détection est déterminée selon la procédure DR-12-VMC-2009 du CEA de Québec : $LD_{calculée} = 3 \times \text{écart-type de 10 mesures d'une faible concentration}$. La limite de quantification (LQ) est la valeur minimale d'analyse suivant un seuil de confiance de 20 % : $X = 3,3 \times LD_{calculée}$ ou alors la LQ peut être recherchée expérimentalement (écarts de 20 % entre les mesures et les concentrations attendues).

Tableau III-1 Temps de rétention de différents acides par ICS5000+ (Thermo Scientific) – INSA, sur colonne et pré-colonne AS11-HC 4µm (2*250 mm), avec un débit de 0,38 ml/min, une température de four de 35 °C, et une phase mobile composée d'un gradient de KOH de 1 - 40 mM.

Par ordre d'éluion :	Tr (min)
Acide lactique : C ₃ H ₆ O ₈	9,5
Acide acétique : C ₂ H ₄ O ₂	10,1
Acide propionique : C ₃ H ₆ O ₂	12
Acide formique : HCOOH	12,7
Acide iso-butyrique : C ₄ H ₈ O ₂	13
Acide butyrique : C ₄ H ₈ O ₂	13,47
Acide iso-valérique : C ₅ H ₁₀ O ₂	14,6
Acide valérique : C ₅ H ₁₀ O ₂	16
Acide caproïque : C ₆ H ₁₂ O ₂	20

L'analyse est couplée à une détermination de la composition organique et inorganique du carbone. Elle est réalisée avec un Analyzer TOC 5050 (Shimadzu) – coll. Erik Bonjour (ISA), ou avec un TOCL (Shimadzu) à l'INSA – coll. Nathalie Dumont. Ces deux techniques

complémentaires sont très sensibles à la présence de chlore, et ont nécessité des développements, étalonnages et tests. Les outils analytiques des deux laboratoires offrent la même précision avec une incertitude de 5 à 10 % pour les quantifications des acides, et de 5 % pour le TOC. Un étalonnage interne est effectué avec une solution d'acide formique de 200 mg/l et mesuré avec une erreur de 1 %.

III.2.2.2 ICP-AES

Les cations dissouts sont analysés par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma with Atomic Emission Spectrometry) grâce à un iCAP 6000 Series (*Figure III-13*), Thermo Scientific Corporation disponible au LGL-TPE – coll. Emmanuelle Albalat. L'analyse se déroule en plusieurs étapes :

- 1 à 2 ml de solution est stabilisée avec 1 à 2 gouttes d' HNO_3 analytique concentré (15 M) pour stockage au réfrigérateur.

- L'échantillon est dilué avec une solution d' HNO_3 , et des solutions standards avec des concentrations proches, sont analysées en même temps afin de corriger la variation de la sensibilité des mesures.

- Les échantillons ainsi préparés sont rassemblés sur un passeur automatique, et un volume est prélevé pour l'analyse.

- Le volume est vaporisé par un plasma inductif à très haute température (6000-8000 K). Les atomes et ions sont excités et émettent en retour un rayonnement électromagnétique avec une longueur d'onde caractéristique pour chaque élément chimique analysée par un AES (Atomic Emission Spectrometer).

Les avantages de cette méthode d'analyse sont une très grande sensibilité des détecteurs qui permettent une détection multi-élémentaire des éléments majeurs et mineurs jusqu'à 1mg/L. L'incertitude des concentrations mesurées est de +/- 3 %.

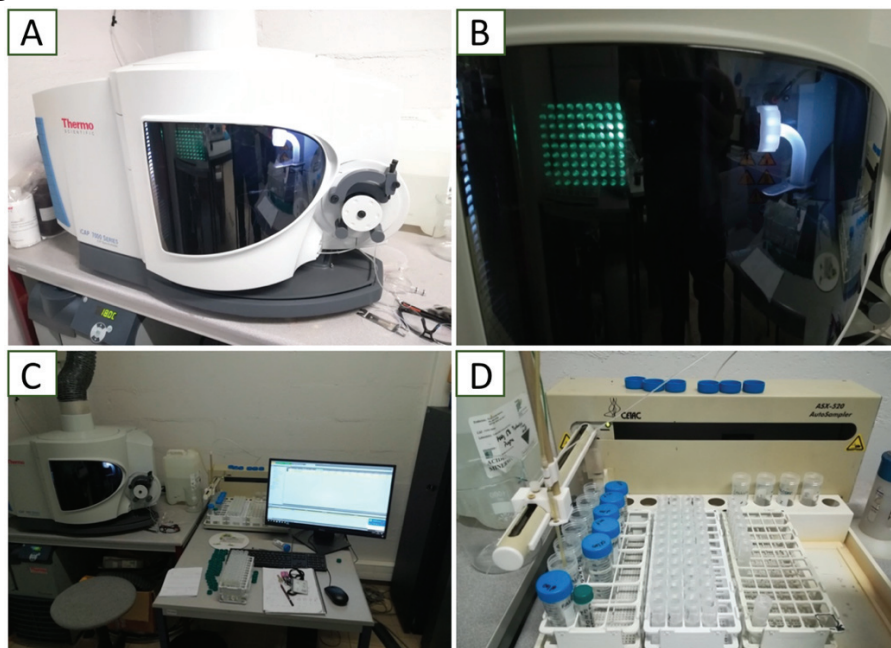


Figure III-13 ICP-AES iCAP 6000 Series, Thermo Scientific (LGL-TPE). Il est composé d'une torche à plasma d'argon (B) qui vaporise l'échantillon avant de l'envoyer vers l'analyseur élémentaire (AES), l'ensemble est piloté avec un ordinateur dédié (C) et les échantillons sont placés dans un passeur automatique (D), avec des références de concentration (flacons du passeur à gauche).

III.2.3 Analyses des solides

III.2.3.1 Microscope Électronique à Balayage (MEB)-Analyse par Énergie Dispersive des Rayons X (EDX)

La microscopie électronique à balayage MEB est basée sur les interactions électrons-matière et permet d'obtenir des images d'un échantillon avec une résolution spatiale de quelques centaines à dizaines de nanomètres (*Figure III-14*). Les interactions électrons - matière échantillonnent un volume communément appelé poire d'interaction (*Figure III-14*) qui dépend du numéro atomique moyen de la zone analysée. Les électrons rétrodiffusés élastiquement (backscattered electrons) sont détectés avec le détecteur ASB (Angular selective Backscattered) et permettent d'obtenir une image en nuance de gris dépendante de la masse atomique des atomes. Plus la couleur est claire, plus la zone d'analyse est riche en atomes de numéros atomiques élevés.

L'interaction inélastique entre les électrons primaires et les électrons de valence des atomes provoque une ionisation et l'émission d'électrons dit secondaires. Ces électrons de plus faible énergie proviennent uniquement de la partie la plus superficielle du matériau. Cette faible énergie d'interaction avec le milieu environnant permet d'obtenir une image en relief très précise de la surface de l'échantillon, grâce à un détecteur SE2 (détecte les électrons secondaire issue de l'interaction électron-matière), Inlens (dans la lentille d'objectifs, directement dans l'axe du faisceau d'électron primaire, capte les électrons secondaires d'énergie faible) ou VPSE (détecteur SE2 sous vide partiel).

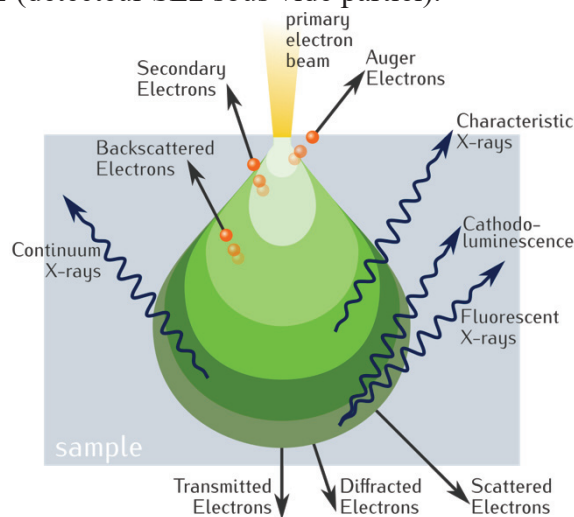


Figure III-14 schéma d'une poire d'interaction matière électron d'après By Ponor - Own work, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=93635964>

En complément des images, des microanalyses par Énergie Dispersive des Rayons X (EDX), permet d'obtenir la composition élémentaire en mode ponctuel ou cartographique. En effet, l'interaction inélastique des électrons avec les électrons de cœur des atomes induit une

émission de photons X par désexcitation radiative, caractéristique de l'élément chimique, et ainsi d'avoir une analyse chimique semi-quantitative de surface.

Le MEB utilisé est un SupraZeiss 55 VP (université de Lyon-CLYM-ENS de Lyon) équipé d'un détecteur EDX Oxford instrument (*Figure III-15*). Il est équipé d'une colonne électronique GEMINI. L'utilisation de ce MEB environnemental (Very large pressure VP) permet l'analyse d'échantillons non métallisés en injectant dans la chambre de l'azote (VP) ce qui réduit les effets de charges liés au vide. La tension d'accélération est variable entre 1 et 30 kV, le grandissement de 12 à 800000 X, et la résolution de 1 nm à 15 kV à 2 nm à 30 kV en VP, et un mode de vide partiel avec une pression d'azote de 2 à 133 Pa. Les conditions d'utilisation pour cette étude sont une distance de travail de 8-9 mm, une tension d'accélération de 10-15 kV pour les échantillons métallisés ou parfois 5-10 kV si l'échantillon charge et/ou n'est pas métallisé.

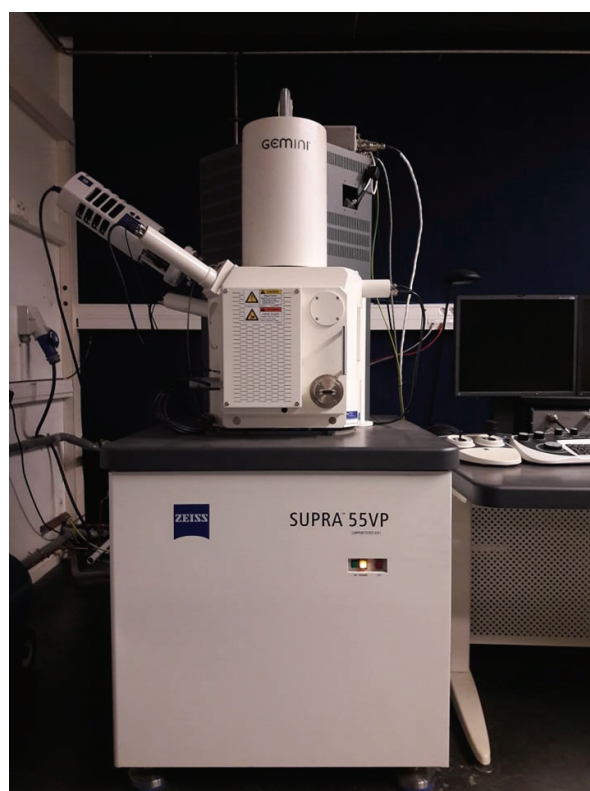


Figure III-15 Photographie du MEB SupraZeiss 55 VP équipé d'un EDX Oxford Instrument présent au LGL-TPE

L'analyse et la caractérisation des poudres initiales et finales par MEB permettent d'observer à très petite échelle les figures de dissolution et les produits minéraux précipités. La précision de l'analyse qualitative des éléments majeurs est de 0,1 à 1 %, et permet d'évaluer la distribution des éléments clés majeurs et mineurs dans les minéraux des poudres initiales et finales.

III.2.3.2 Sonde Ionique Focalisée (Focused Ion Beam FIB) et Microscope Électronique à Transmission (MET)

Les préparations de lames ultrafines des échantillons pour des analyses par MET ont été réalisées par Clémentine Fellah, avec un FIB au CLYM (Consortium Lyon Saint-Etienne de Microscopie) dont fait partie le LGL-TPE. Un canon à ions gallium arrache les atomes de l'échantillon afin de creuser autour de la zone d'intérêt. Les lames ultrafines ont une dimension de 20 microns en longueur long, 10 - 15 microns en largeur (ou profondeur) et 1 - 2 microns d'épaisseur. L'épaisseur optimale dépend du matériau ; la lame doit être suffisamment fine pour être traversée par un faisceau d'électrons.

Le FIB utilisé est un microscope électronique Zeiss NVision 40, à deux colonnes, l'une électronique (Gemini), l'autre ionique (*Figure III-16* et *Figure III-17 A*). La source est un FEG, un filament de tungstène, et la source ionique est une pointe de gallium. La tension électronique utilisée pour la préparation des lames est de 1,5 keV, avec un diaphragme de 60 microns pour la partie électrons, et 20 keV avec un courant de 80 microA pour la partie ionique.

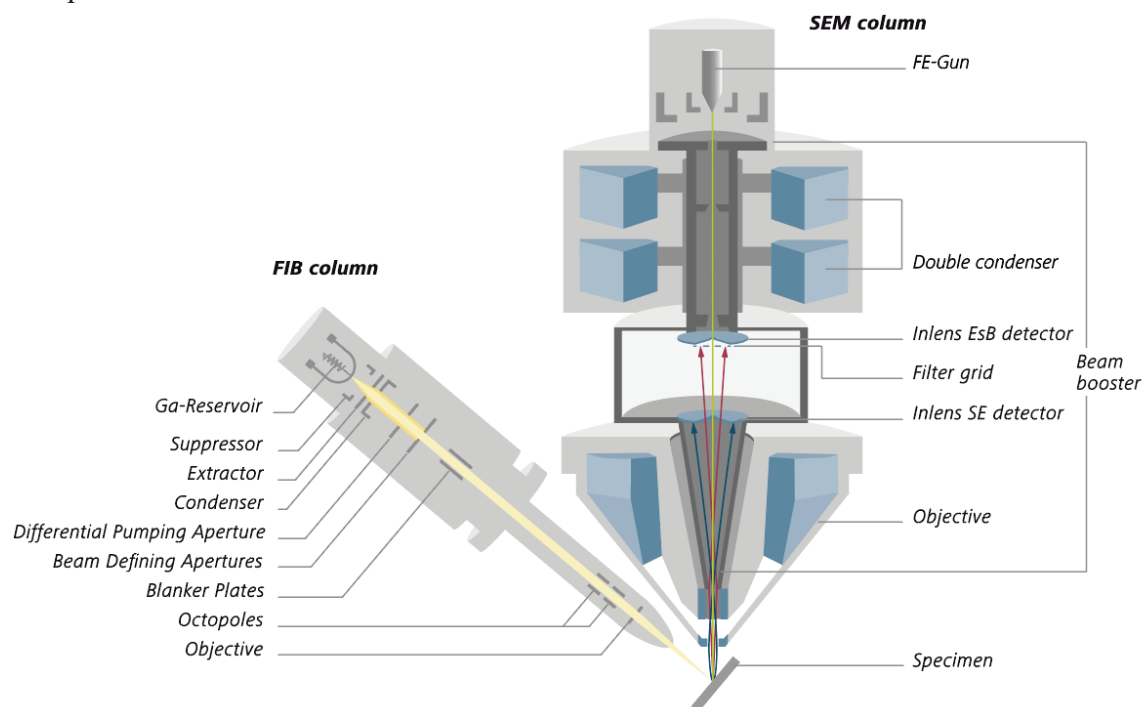


Figure III-16 Schéma de l'organisation interne du SEM-FIB Zeiss NVision 40
<https://www.zeiss.de/content/dam/Microscopy-/Products/electron-microscopes/FIB-SEM/Crossbeam/crossbeam-550-with-gemini-ii-column-and-double-condenser-and-two-inlens-detectors.svg>.

La première étape consiste à déposer du carbone ou du tungstène à l'aide d'un gaz qui permet un dépôt progressif et cohésif (*Figure III-17 B*), afin de protéger la surface d'intérêt des ions qui vont abraser de part et d'autre. Dans cette configuration, les ions permettent à la fois de creuser la matière, et de l'observer à l'aide des ions secondaires (détecteur SESI). Le faisceau ionique est incliné de 54° pour être en face de la colonne.

Ensuite des trapèzes sont creusés autour de la zone d'intérêt, de manière à l'exposer, la rendre accessible et éviter des effets de bord évasés (*Figure III-17 C*). Les échantillons ont été dégagés sur une profondeur de 20 microns avec une intensité de 30 keV et un courant de 13 nanoA. L'étape suivante consiste à nettoyer la surface avec un courant de 3 nanoA.

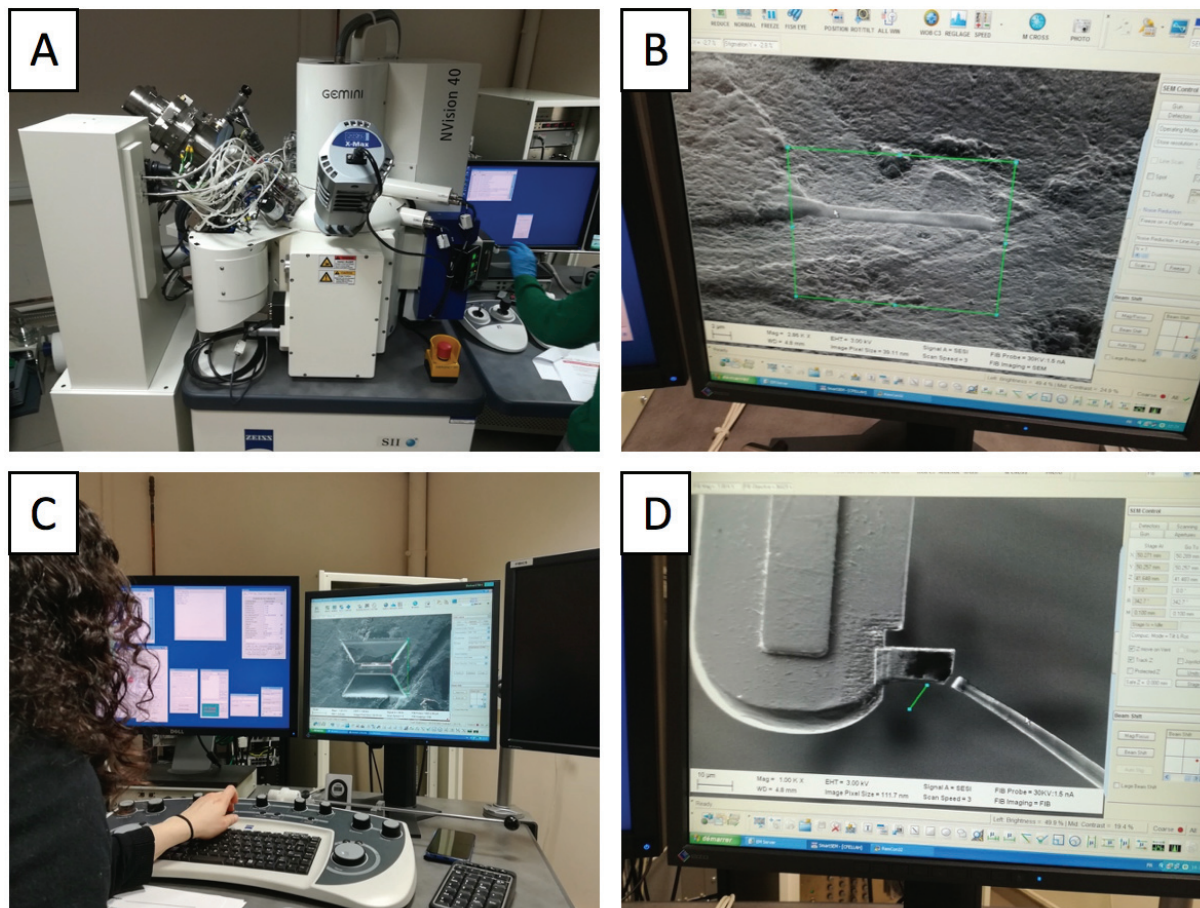


Figure III-17 Mosaïque d'illustration du FIB pour la fabrication d'une lame ultrafine. (A) FIB Zeiss NVision 40 ; (B) photo du dépôt de tungstène sur la zone d'intérêt ; (C) étape de creusement des trapèzes autour de la future lame ; (D) dépôt de la lame sur le support adapté, avant amincissement, nettoyage et analyse.

Ensuite avec un angle de 10° , le bord inférieur de la lame est découpé afin de la libérer. Elle est collée via un dépôt de carbone ou de tungstène à l'aide d'un micromanipulateur. Enfin on termine par une découpe latérale pour libérer la lame.

Une fois libérée, la lame est collée sur un support en cuivre à l'aide d'un dépôt de tungstène. La zone centrale est ensuite amincie avec des passages abrasifs successifs de moins en moins énergétiques, afin de nettoyer la surface de la lame.

Les lames ultrafines réalisées pendant ma thèse ont été analysées avec un MET JEOL 2100 du CLYM (*Figure III-18*) aligné à 80 kV, 120 kV et 200 kV et utilisé à 200 kV. Il est équipé d'une pièce polaire High Tilt de résolution 0,25 nm, La taille de sonde minimale est de l'ordre de 1 nm. Un dispositif de Scanning Transmission Electron Microscopy 'STEM' permet

l'acquisition d'images en champ clair BF (Bright Field) et champ sombre DF (Dark Field) avec un grand angle annulaire (HAADF High Angle Annular Dark Field Detector). Il permet aussi les analyses EDX (cartes ou spectres ponctuels). Quelques clichés de diffractions ont aussi été réalisés.

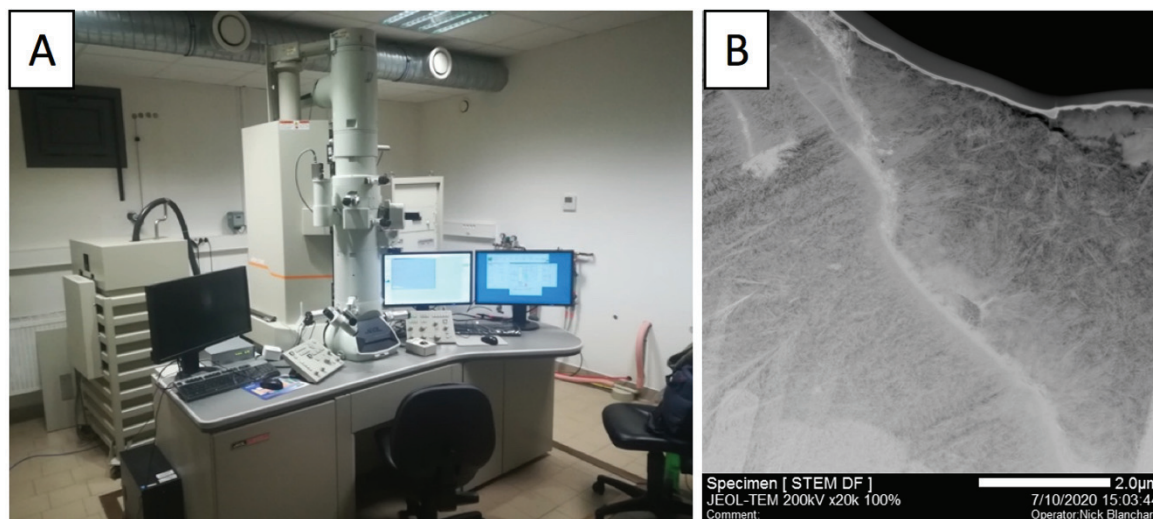


Figure III-18 Photographie du MET JEOL 2100 du CLYM, et exemple d'une lame mince observée en mode STEM à fond noir

III.2.3.3 Spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman repose sur l'interaction inélastique entre une source monochromatique de lumière et les liaisons interatomiques du matériau. Cette spectrométrie vibrationnelle permet d'identifier rapidement les phases minérales présentes grâce à aux différents modes de vibrations de leurs liaisons atomiques avec une résolution spatiale pouvant aller jusqu'au μm . Dans la grande majorité des cas, la technique est non-destructive : seuls certains minéraux (e.g. magnétite), ou certains composés organiques (e.g. graphite) peuvent être altérés par absorption de l'énergie du laser incident.

Le logiciel d'acquisition LabSpec d'Horiba permet aussi le traitement des données et la gestion automatique d'analyses ponctuelles ou des cartographies. Trois spectromètres Raman disponibles au LGL-TPE ont été utilisés selon les besoins.

Le spectromètre Raman que j'ai le plus utilisé est un spectromètre dit de table XploRA (Horiba Jobin-Yvon™) équipé d'une diode laser Nd : YAG de longueur d'onde 532 nm pour une puissance de 25 mW. Il est équipé de 3 réseaux à 2400, 1800, 1200 et 600 tr/mm, le plus utilisé étant le 1800 tr/mm.

Pour une meilleure résolution spectrale, ou pour des configurations plus complexes (taille imposant une distance support point focale important, ou zone d'analyse large automatisable), le spectromètre Raman LaRAM HR800 imageur (Horiba Jobin-Yvon) a été utilisé (*Figure III-19*). Il possède une géométrie confocale Czerny-Turner avec une focale de

800 mm. Il est équipé d'une diode laser Nd : YAG de longueur d'onde de 532 nm pour une puissance de 300 mW et de réseaux à 1800 et 600 tr/mm. Une platine motorisée de haute précision permet l'acquisition automatique de cartographies sur des champs de plusieurs millimètres selon le grandissement, les paramètres d'acquisitions, la résolution souhaitée. Enfin, pour l'analyse des échantillons contenant des composés organiques, le spectromètre LabRAM HR800 UV du LGL-TPE a été utilisé (chapitre VI). Il possède une géométrie pseudo-confocal- Czerny-Turner avec une focale de 800 mm. Il est équipé d'un laser UV WaveTrain Spectra Physics à 244 nm (dans l'UV) et de réseaux à 3600 et 1800 tr/mm. L'utilisation d'une source UV permet l'exaltation des modes de vibrations des molécules organiques, parfois peu visibles avec les longueurs visibles (cf. Thèse de Gilles Montagnac : *Montagnac, (2012)*).

De manière générale, la résolution spatiale des spectromètres est de l'ordre du micron, la résolution spectrale et de l'ordre du cm^{-1} . L'acquisition des spectres dure entre 20 à 60 s selon le minéral, moins s'il s'agit d'une cartographie (5-10 secondes et 2-5 répétitions). La gamme de nombre d'onde analysée s'étend de 200 cm^{-1} à 4200 cm^{-1} . Elle recouvre les modes de vibrations internes et externes du réseau cristallin, jusqu'à l'eau (mode d'étirement symétrique O—H des phases hydratées entre 3600 et 3800 cm^{-1}), des composés organiques, et des gaz. Les autres paramètres d'acquisition utilisés sont : un trou confocal de $300 \mu\text{m}$, une fente d'entrée de $100 \mu\text{m}$, un réseau de 600-1200-1800 tr/mm.

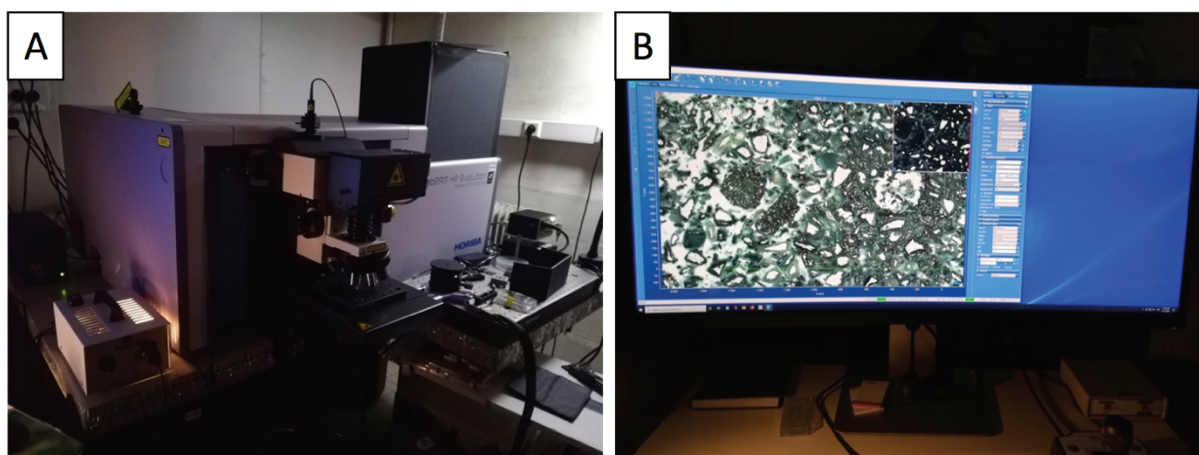


Figure III-19 Photographie du spectromètre Raman LabRAM HR800 imageur Horiba Jobin-Yvon™ à l'ENS de Lyon utilisé pour les cartographies automatiques.

III.2.3.4 Microtomographie

La microtomographie de rayons X est une technique d'imagerie 3D non destructive (*Figure III-20*). Elle utilise les contrastes d'absorption des différentes phases, afin d'obtenir une image 2D, puis 3D des échantillons. La reconstruction à 360° de l'échantillon permet de reconstituer le volume avec pour informations le coefficient d'absorption du matériau en chaque voxel, sa géométrie d'ensemble, et son volume et ainsi visualiser sa structure interne. L'image obtenue en nuance de gris correspond aux variations d'absorption des rayons X (loi de Beer-Lambert), dépendante de l'épaisseur de l'échantillon, de sa densité, et de la composition chimique des différentes parties traversées par les rayons X. Plus un atome a un

numéro atomique Z élevé, plus il sera absorbé. La reconstitution en 3D est faite à l'aide d'un algorithme de reconstitution à partir des images 2D et de leur angle. Le traitement des données se fait avec le logiciel propriétaire, puis à l'aide de Dragonfly®, ImageJ®, ou Avizo®.

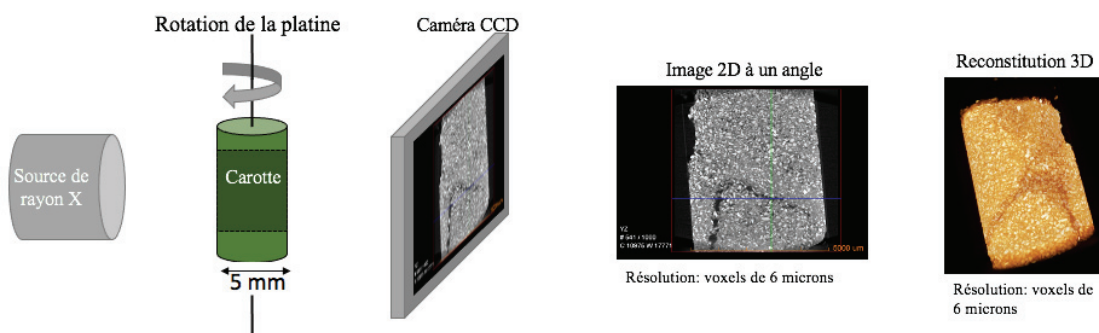


Figure III-20 Représentation schématique du principe d'acquisition des données de microtomographie de rayons X. La source de rayons X est à gauche, elle illumine l'échantillon. En fonction de leur absorption, les rayons X sont détectés par un CCD. La platine pivote alors très légèrement, une seconde image est acquise, et ainsi de suite jusqu'à 360°. Les images 3D sont ensuite reconstruites en volume par un algorithme.

Certains de nos échantillons (chapitre V) ont été imagés par microtomographie de rayon X à l'aide d'un micro-tomographe Zeiss Xradia Versa 510 (*Figure III-21D*) au centre de diffraction des rayons X du DMEX de l'université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) - coll. H. Derluyn, P. Moonen, et P. Sénéchal. Cet appareil dispose d'un générateur de rayon X de 10 W pour des niveaux d'énergie allant de 30 à 160 kV. Le détecteur CCD possède une résolution de 4 MP (16 bits) et s'appuie sur un ensemble d'optiques permettant des grossissements de 0,4 X à 40 X, et d'un grossissement géométrique par rapport à la distance entre la source, l'échantillon, et le capteur. La grande capacité interne permet l'étude d'échantillons jusqu'à 50 mm de diamètre pour une hauteur max de 100 mm.

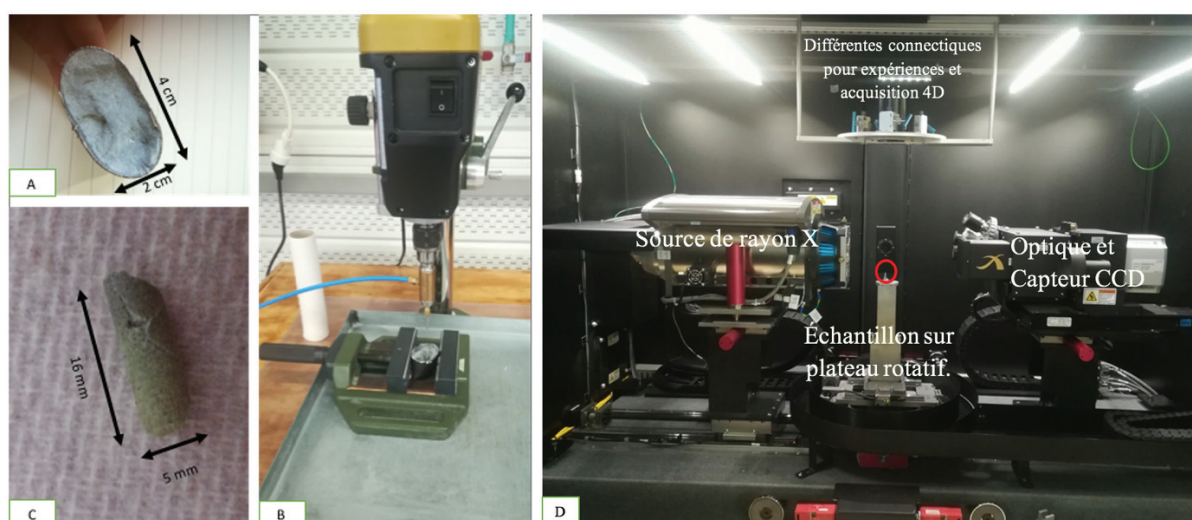


Figure III-21 (A) photographie de l'un de nos échantillons après expérience, le tube en titane a été coupé quelques millimètres au dessus de la roche. (B) photographie de la foreuse utilisée, et (C) une

des carottes extraites. (D) photographie de l'intérieur de la chambre du microtomographe Zeiss Xradia Versa 51.

Nous avons imagé l'intégralité des produits solides des réactions indurés au fond des tubes en Ti à faible grandissement (voxels de 18 microns) puis de petits carottages à plus haute résolution (voxels de 6 et 1,75-1,25 microns) (*Figure III-21 A, B et C*). Les données ont été analysées à la fois sur place à l'aide du logiciel Dragonfly®, puis Avizo® au LGL-TPE.

Pour l'acquisition avec une taille de voxels de 1,75 µm, la tension d'accélération utilisée est de 40 kV avec un filtre LE3 (HE4 si présence de l'enveloppe en titane), la puissance est de 3 W, pour un temps d'exposition de 20 s. Le nombre total de projections est de 1601 avec un binning de 2 (recouvrement) pour une taille d'image finale de 1024 x 1024 pixels, le grandissement optique est de X 4 (cf. *Figure V-26*).

III.2.3.5 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode souvent non destructive qui permet de caractériser et quantifier les phases cristallines d'un matériau. Pour un angle d'incidence donné θ , le faisceau de rayon X incident de longueur d'onde λ est diffracté par les plans inter réticulaires (hkl) des cristaux en présence. Les pics de diffraction issus des interférences constructives entre les rayons X déviés suivent la loi de Bragg qui permet de déterminer les paramètres de maille des phases (avec n entier) :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n \cdot \lambda$$

La position angulaire 2θ des pics de diffraction est caractéristique d'une structure cristalline, et leur intensité est proportionnelle à la proportion relative de cette phase dans l'échantillon. La cristallinité peut être évaluée par la finesse des pics.

Les échantillons ont été analysés sur un diffractomètre polyvalent Bruker D8 advance équipé d'un détecteur Vântec 1 au Centre de Diffractométrie Henry Longchambon (Université Lyon 1, Resp. R. Vera). La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre (Cu- α 40,0 kV, 1,54 Å), et la taille du faisceau est de 4-20 mm. L'acquisition est effectuée entre 5 et 70°.

Les échantillons analysés durant cette thèse sont réduits sous forme de poudre fine (< 40 microns) à l'aide d'un mortier en agate, puis déposés sur un support dédié et aplanis à l'aide d'un verre dépoli (*Figure III-22*) pour garantir une orientation aléatoire des cristaux. Cela permet d'obtenir un diffractogramme moyen de l'échantillon. L'analyse de chaque échantillon dure environ 1 heure.

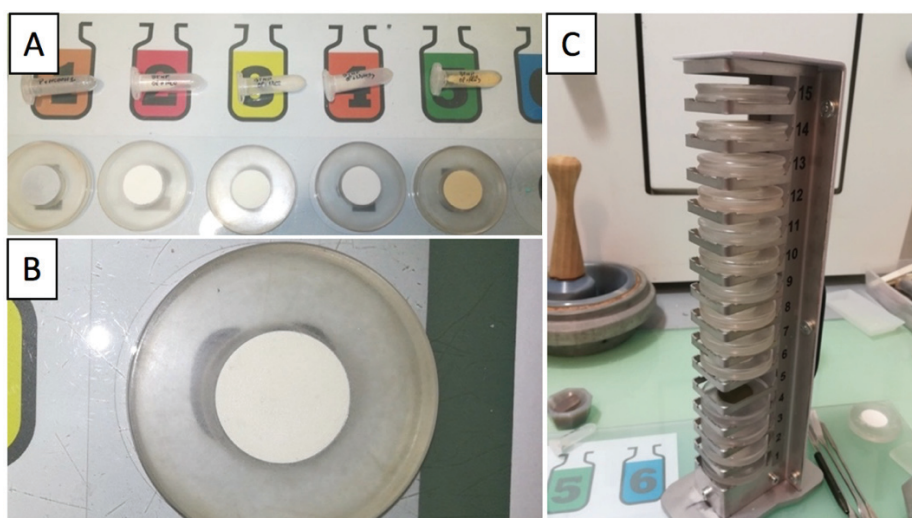


Figure III-22 Préparation des échantillons pour les analyses DRX. (A) dépôt et aplanissement des poudres dans des coupelles spécifiques. (B) Zoom sur une des coupelles contenant un échantillon, (C) ensemble des échantillons disposés sur un passeur. La capacité maximale est de 15 échantillons par passeur, soit 60 échantillons programmables en une série d'analyse sur le Bruker D8 advance du centre de diffractométrie Henry Longchambon

Le logiciel de traitement des données est DIFFRACT.EVA qui est interfacé avec une base de données ; il permet de quantifier les proportions relatives des différentes phases identifiées avec une précision moyenne de l'ordre de 5 %.

III.2.3.6 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

Afin de caractériser les dépôts de matière organique sur la phase solide (chapitre VI), nous avons analysé et cartographié nos échantillons en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IPG Paris, coll. B. Ménez). Cette méthode non destructive permet d'obtenir pour un échantillon son spectre d'absorption, d'émission, de photoconductivité ou même de diffusion Raman dans le domaine de l'infrarouge.

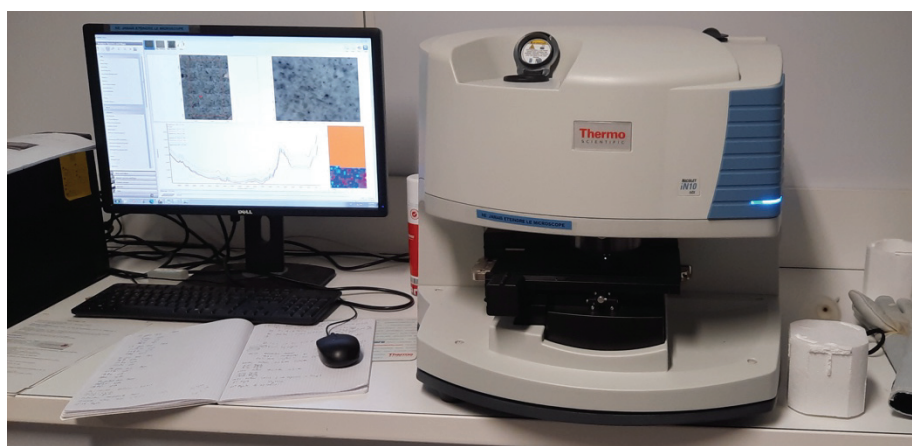


Figure III-23 Photographie du Nicolet Ni10mx de Thermo Scientific de l'IPGP

L'échantillon est illuminé par un faisceau polychromatique pour mesurer l'absorption de l'échantillon. L'absorption est ensuite mesurée pour différentes fréquences. Il est

nécessaire de passer par une transformée de Fourier pour convertir les données acquises en un spectre interprétable. Le logiciel utilisé pour l'acquisition des données est Omnic™ de Thermo Fischer Scientific™. L'appareil utilisé est un spectromètre Nicolet Ni10mx de Thermo Scientific équipé d'une source polychromatique (Figure III-23). Une fenêtre en BaF₂ est utilisée puisque transparente au rayon infrarouge entre 700 et 4000 cm⁻¹. Les cartographies sont réalisées avec deux tailles de faisceaux (20 x 20 et 100 x 100 microns) et deux résolutions (64 et 128) par spot d'analyse (Figure III-24). Les spectres sont acquis entre 700 et 4000 cm⁻¹. L'avantage de cet outil est la rapidité de l'analyse et la modularité de la taille du faisceau. Il permet ainsi d'avoir une première analyse rapide sur une zone importante (64 analyses sur des zones de 100 x 100 microns), et une seconde analyse plus précise sur une zone d'intérêt (128 analyses sur des zones de 20 x 20 microns).

Avant analyse, une fraction de nos échantillons expérimentaux est amincie à une épaisseur de quelques dizaines de micromètres avec du papier abrasif de carbure de silicium (taille décroissante) et de l'éthanol absolu. Les échantillons sont baignés dans de l'éthanol absolue et mis 3 minutes au bain à ultrasons pour supprimer la boue formée par le polissage. Pour chaque échantillon, des cartographies sont réalisées (ex Figure III-24) avec plusieurs centaines de spectres acquis. Les spectres sont triés, et ceux des zones d'intérêts sont sélectionnés. Une analyse en composantes principales (PCA) teste la présence potentielle de différents types de matière carbonée ou de minéraux ; des méthodes de résolution multivariées (MCR) à l'aide du logiciel UnscramblerX®, identifient et quantifient les composantes qui structurent les spectres (e.g, couplage minéral-organique) s'ils ne constituent qu'une seule composante. Cette étape longue est pour l'heure en cours ; elle permettra d'identifier plus finement les espèces organiques et minérales présentes.

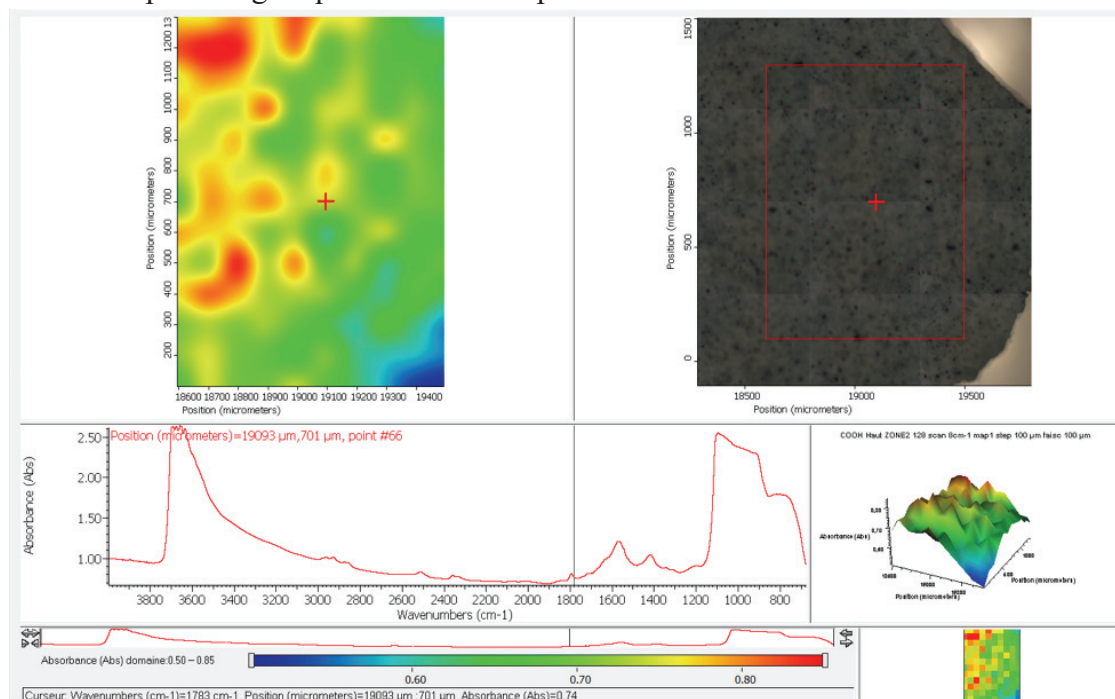


Figure III-24 Exemple de cartographie réalisée avec le spectromètre Nicolet Ni10mx. 128 scans avec un pas de 100 μm et un faisceau colmaté de 100 μm.

IV.: Effet du Ni²⁺ sur la production d'H₂ et sur la serpentinisation à 300 °C - 300 bars

Article en préparation

IV.1 Résumé en Français

Le nickel est un élément commun dans la formation des roches ultramafiques, mais son implication sur la réaction de serpentinisation n'a pas encore été étudiée en laboratoire. Dans ce chapitre, une série de 4 expériences sur le nickel à 300 °C -300 bars, a été réalisée afin d'étudier l'effet des cations Ni^{2+} sur la serpentinisation et sa production associée de H_2 pendant 218-228 jours (env. 7 mois).

La péridotite utilisée est de lherzolite du massif de Borée (France) en poudre, de granulométrie comprise entre 40 et 150 microns. La solution est composée de 0,55 m NaCl et 80-800 mg/l Ni^{2+} . L'ensemble des phases ont été analysées suivant les protocoles décrit dans le chapitre précédent (chapitre III). Deux expériences sont réalisées à partir de la concentration en Ni naturel (80 mg/l), une avec péridotite (P&NaCl-Ni80) et une sans phase minérale (NaCl-Ni80). Une troisième expérience a testé l'effet d'une solution dix fois enrichies (P&NaCl-Ni800), et enfin, une dernière sans nickel, utilisée comme référence (eau + NaCl :P&NaCl).

Ces expériences ont montré qu'en présence de Ni^{2+} , la réaction démarre plus rapidement, et est dopée par la précipitation rapide de Ni-serpentine et Ni-magnétite. La présence de phases intermédiaires telles que la brucite Mg/Fe enrichie en Ni a pu améliorer l'oxydation précoce du fer et la production de H_2 .

Après une durée d'environ 80 jours, leurs évolutions ont identifiées deux effets antagonistes sur la production d' H_2 : Pour une concentration modérée de Ni^{2+} en solution (Ni-80 : 80 mg/kg la production de H_2 est presque doublée par rapport à l'expérience de référence (P&NaCl), avec 26,8 mmol/kg_{sol} d' H_2 produits contre 15,4 mmol/kg_{sol} pour des durées et un taux de serpentinisation proche (57-67 % respectivement). Ce qui indique une oxydation plus efficace du Fe^{2+} pour une même cinétique de serpentinisation. Pour une plus forte concentration de Ni^{2+} (Ni-800 : 800 mg/kg) l' H_2 final ne dépasse pas le niveau de base défini par les blancs (NaCl-Ni80) malgré une quantité de serpentinisation supérieure (env. 80 %). Le rôle de Ni^{2+} dans l'accélération de la réaction de serpentinisation par l'augmentation de la formation de Ni-serpentine et de Ni-magnétite est confirmé. Cependant, la quantité élevée de fer oxydé n'était pas corrélée à la concentration négligeable de H_2 final mesurée. La diminution de la production de H_2 après environ 100 jours, est attribuée à sa consommation par la réduction du Ni^{2+} en Ni^0 . En effet, cette Ni-magnétite est préférentiellement localisée en bordure de larges zones de lizardites nickélicifères au sein desquelles des particules de Ni métalliques sont observées.

Ces expériences nous apprennent que le Ni^{2+} en solution peut avoir deux effets contrastés, et particulièrement intéressants pour une exploitation de la réaction de serpentinisation : dans un cas il peut optimiser l'oxydation du fer des roches ultrabasiques pour une production accrue d' H_2 ; dans un second cas, à partir d'une concentration en Ni^{2+} qui reste à déterminer, il va permettre la réduction du Ni^{2+} sous une forme valorisable (Ni métal), ouvrant ainsi des voies de remédiation de métaux en solution.

IV.2 DRAFT ARTICLE 3: Enhanced H₂ production versus Ni metal formation during peridotite serpentinization by Ni²⁺-bearing fluids (300 °C - 300 bars)

Enhanced H₂ production *versus* Ni metal formation during peridotite serpentinization by Ni²⁺-bearing fluids (300 °C - 300 bars)

Samuel BARBIER^{1,2}, Muriel ANDREANI¹, Éric GAUCHER^{2,3}, Isabelle DANIEL¹, Vincent GROSSI¹, Ingrid ANTHEAUME¹, Emmanuelle ALBALAT¹, Clémentine FELLAH¹, Hervé CARDON¹

¹ Univ Lyon, Univ. Lyon 1, ENS de Lyon, CNRS, Laboratoire de Géologie de Lyon, France

² Total CSTJF, France

³ Rock-Water Interaction Group, Institute of Geological Sciences, University of Bern, CH-3012 Bern, Switzerland

IV.3 Abstract

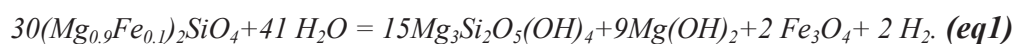
Nickel is a common element in ultramafic rocks formation, but its implication for the serpentinization reaction has not been reproduced yet in laboratory. Here a series of 4 experiments at 300 °C 30 MPa was performed to investigate the effect of Ni²⁺ cations on the serpentinization and its H₂ associate production during 218-228 days (approx. 7 months). They are conducted in flexibles titanium cells placed in a parr-type reactor allowing multi-sampling throughout the duration. The peridotite used is lherzolite powder from the Borée massif (France), with a grain size between 40 and 150 microns. The solution is composed of 0.55 M NaCl and 80-800 mg/l Ni²⁺. Two experiments used the natural Ni concentration (80 mg/kg), one with peridotite (P&NaCl-Ni80) and one without mineral phase (NaCl-Ni80). A third experiment tested the effect of a ten times enriched solution (P&NaCl-Ni800), and finally, a last one without nickel, was used as a reference (water + NaCl: P&NaCl). These experiments showed that in the presence of Ni²⁺, the reaction starts faster, and is boosted by the rapid precipitation of Ni-serpentine and Ni-magnetite. The presence of intermediate phases such as Ni-enriched Mg/Fe brucite may have enhanced early iron oxidation and H₂ production. After 80 days, their evolution identified two antagonistic effects on the production of H₂: For a moderate concentration of Ni²⁺ in solution (Ni-80: 80 mg/kg, the production of H₂ is almost doubled compared to the reference experiment (P&NaCl), with 26.8 mmol/kg_{sol} of H₂ produced against 15.4 mmol/kg_{sol} for durations and a close rate of serpentinization (57-67 % respectively). Indicating thus a more efficient oxidation of Fe²⁺ for the same

serpentinization kinetics. For a higher concentration of Ni²⁺ (Ni-800: 800 mg/kg) the final H₂ does not exceed the base level defined by the blanks (NaCl-Ni80) despite a higher amount of serpentinization (approx. 80 %). Confirming the role of Ni²⁺ in accelerating the serpentinization reaction by increasing the formation of Ni-serpentine and Ni-magnetite. However, the high amount of oxidized iron was not correlated with the negligible H₂ concentration measured at the end. The decrease in H₂ production after about 100 days is attributed to its consumption by reduction of Ni²⁺ to Ni⁰. Texturally, this Ni-magnetite is preferentially located at the edge of large zones of nickel-bearing lizardites within which metallic Ni particles are observed.

These experiments teach us that Ni²⁺ in the solution can have two contrasting effects, which are particularly interesting for the exploitation of the serpentinization reaction: in one case, it can optimize the oxidation of iron in ultrabasic rocks and so the H₂ production; in a second case, from a Ni²⁺ concentration that remains to be determined, it will allow the reduction of Ni²⁺ in a recoverable form (Ni metal), thus opening up remediation routes for metals in solution.

IV.4 Introduction

Native hydrogen production by geological processes is increasingly described worldwide (Klein *et al.*, 2020; Prinzhofer and Deville, 2015; Truche *et al.*, 2020; Zgonnik, 2020). It is often related to locations where ultramafic rocks are hydrothermally altered, like mid-ocean ridges (Andreani *et al.*, 2014; Baronnet *et al.*, 2006; Charlou *et al.*, 2002, 1996; Fouquet, 1997) or ophiolites (Chavagnac *et al.*, 2013b; Chuzel *et al.*, 2020; Monnin *et al.*, 2014). In these environments, H₂ production is attributed to the serpentinization reaction (eq1). This process hydrates anhydrous ferromagnesian minerals (e.g., olivine and pyroxene) into phyllosilicates (serpentine +/- brucite) and iron oxides (Mével, 2003; Thayer, 1966). Synchronously, the ferrous iron initially contained in the ferromagnesian minerals is oxidized by water that is, in turn, reduced to H₂. For this reason, the ferric iron content of serpentinized peridotites is often used as an indirect indicator of the total H₂ produced by the reaction. Ferric iron can be accommodated by both phyllosilicates and magnetite (Munoz *et al.*, 2006) in the serpentinite rocks.



Decades of experimental serpentinization have shown that the optimal temperature of the reaction is between 250 and 300 °C (Malvoisin *et al.*, 2012; Martin and Fyfe, 1970; McCollom *et al.*, 2016) despite the scarcity of data for T < 200 °C and T > 400 °C. It fits well with predicted conditions of peak H₂ production in a simple chemical system (olivine or

peridotite in pure water +/- seawater-NaCl concentration). But measured H₂ concentrations in experiments (*Barbier et al.* 2020) and in nature (*Charlou et al.*, 2002; *Gaucher*, 2020; *Lefevre et al.*, 2021; *Moretti et al.*, 2021; *Prinzhofer et al.*, 2019; *Truche et al.*, 2020) are highly variable and below the predicted ones (*Klein et al.*, 2013, 2009; *McCollom and Bach*, 2009). Recent reviews also highlight the positive effect of the pressure and of the fluid chemistry on serpentinization rates, correlated to H₂ production when measured *Barbier et al.*, 2020; *Lamadrid et al.*, 2021; *McCollom et al.*, 2010; *Wegner and Ernst*, 1983. The role of fluid chemistry has been limited so far to the role of trivalent cations in solutions (Al³⁺, Cr³⁺) at high pressure (100-300 MPa: *Andreani et al.*, 2013a; *Huang et al.*, 2015, 2019; *Pens et al.*, 2016) or of basic pH at lower T and P (200-230 °C, 1-30 MPa; *Lafay et al.*, 2012; *McCollom et al.*, 2020b) that both increase the reaction rates. The effect of redox-sensitive elements such as metals, that can be part of the initial rock system or brought by the fluid, is not well constrained. They may impact hydrogen production and fluxes as well as metal speciation and distribution in natural hydrothermal systems. Such information is also of interest for the optimization of in-situ or ex-situ hydrogen production or metal remediation strategies.

Nickel is a common element of peridotites. Their Ni content usually ranges between 1500-3000 ppm and depends on peridotite fertility and local metasomatism (*Bodinier et Godard*, 2007). Under the hydrothermal conditions typical of serpentinization, Ni can be mobilized in fluids (e.g. *Tian et al.*, 2012) and precipitate as alloys or sulfides (e.g., Awaruite, Pentlandite, Souesite, Josephinite) in response to high H₂ concentration (e.g. *Hahn-Weinheimer and Rost*, 1961; *Klein et al.*, 2013; *Klein and Bach*, 2009; *Krishnarao*, 1964). Otherwise, Ni can precipitates in serpentine formed after olivine (NiO < 1 wt% *O'Hanley*, 1996). It can reach much higher content in serpentines forming saprock horizons of the weathered ophiolites that host large Ni ore deposits (e.g. New Caledonia; up to 5 wt% NiO in lizardite to nepouite series, or in polygonal serpentine: *Muñoz et al.*, 2019; *Pelletier*, 1983). Ni has also been observed in some springs water surrounding peridotite bodies in various settings (e.g. Reine Jeanne Source, Pyrenees, France, BRGM report RP-50176-FR), close to natural H₂ hotspots *Lefevre et al.*, (2021). Ni and other metals issuing from ultramafic bodies are also studied for their environmental impact on soils, flora, and health (e.g. *Kierczak et al.*, 2021; *Pędziwiatr et al.*, 2020; *Vithanage et al.*, 2014, 2019).

In the present study, we investigate experimentally the effect of Ni²⁺ in solution on the serpentinization reaction of a peridotite and the resulting hydrogen production at 300 °C- 30 MPa. These conditions were chosen to reach the previously identified optimum P-T conditions for serpentinization and to obtain data most comparable to the literature (*Barbier et al.*, 2020; *Malvoisin et al.*, 2012; *McCollom et al.*, 2016; *Wegner and Ernst*, 1983). Two Ni²⁺ concentrations were tested: 80 mg/kg, by analogy with natural concentrations measured in nickel-bearing spring (Reine Jeanne source), and 800 mg/kg to test the effect of a substantial increase of concentration. Results are compared to a reference experiment run with peridotite in a NaCl-bearing solution (0.55 mol/kg), and to a control (mineral-free) experiment to check background levels of gas. The evolution of gas and liquid compositions was measured with time, and solids were characterized at the end of the experiments.

IV.5 Materials and Methods

Experiments were run in a Parr-type reactor, equipped with three flexible titanium cells fixed to the cover (*Figure IV-1*) to reproduce serpentinization of peridotite at 300 °C, 30 MPa. A high-pressure sampling device allows multiple sampling of the fluid through time within each flexible cell that holds the reactive system. Before first utilization, the Ti cells were previously oxidized with 3-5 rinsing with an HNO₃ (5 N) solution and 5-7 others with an H₂O₂ (15 %) solution at 25 °C during 2 hours for surface passivation and limit background H₂ production *Fowler et al., 2019*. A control experiment with fluid only was run to test residual contamination. In the main reactor, pressure is controlled by the heating temperature along an isochore previously established to reach the desired P-T conditions.

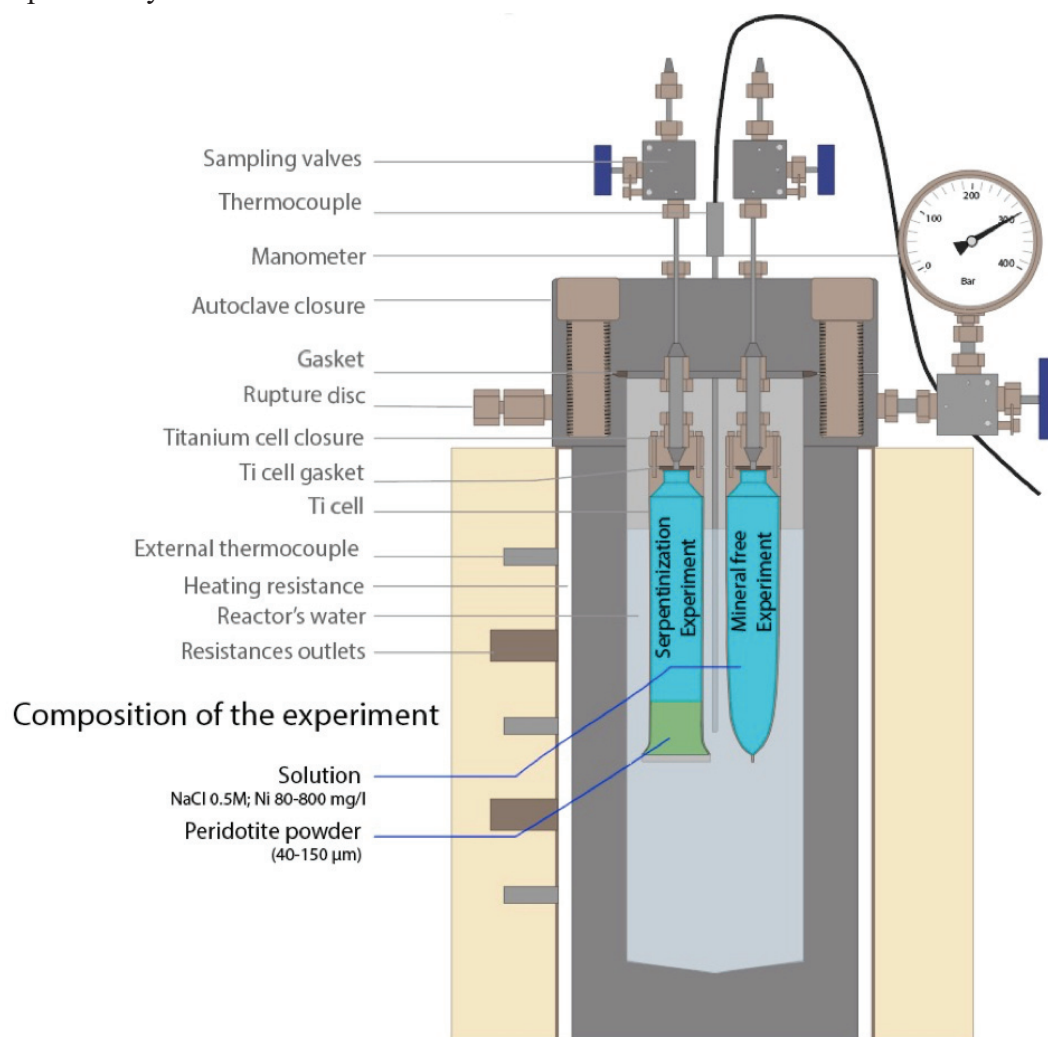


Figure IV-1 Schematic representation of the hydrothermal reactor used in this study. It is a 5 l parr-type reactor composed of 1 to 3 titanium reactive cells allowing multisampling of the fluid through time.

The starting material is a fresh natural lherzolite-type peridotite from the Borée massif (France) well described by *Xu et al., 1998* and composed here of 78.5 % of olivine, 13 % of orthopyroxene, 6.2 % of clinopyroxene and 2.3 % of spinel according to X-ray diffraction

measurements (XRD). The peridotite powder was grounded to obtain a grain size between 40-150 μm . Then it was washed first with milli-Q water to remove all supernatants, and with a diluted solution of H_2O_2 (6 %) to remove organic residues. It was finally dried during one day at 150 °C to prevent micro-organism development.

Compositions of all the solutions (*Tab IV-1*) were based on a seawater NaCl concentration (0.55 mol/kg) to which we added a Ni^{2+} concentration of 80 mg/kg (i.e. 1.36 mmol/kg named Ni80 hereafter) or of 800 mg/kg (i.e. 13.6 mmol/kg named Ni800 hereafter) using analytical-grade nickel chloride hexahydrate salt from Alfa Aesar (99.25 %).

One experiment was run with peridotite+NaCl+Ni80 and another with peridotite+NaCl+Ni800 named respectively P&NaCl-Ni80 and P&NaCl-Ni800 (*Tab IV-1*). A third one was run with peridotite + NaCl only and was named P&NaCl. These three experiments were run for a duration similar enough to consider them directly comparable (218-228 days). An additional run was done without peridotite, using a solution of NaCl and Ni80 only to control the potential background levels of gas H_2 (mineral-free experiment, named NaCl-Ni80). Before launching the experiments, the cells were vacuumed for 10 minutes to reduce dissolved gas.

At different durations, a volume of 2.5 ml of fluids was sampled in duplicate using the dedicated high-pressure syringe. Fluids are collected under pressure, and then depressurized into a 50 ml borosilicate glass flask preliminary vacuumed allowing liquids-gas phase separation. The released gas volume is estimated using ultra-high purity N_2 addition, before filling up the bottle to 1.1 bar for optimum gas analysis by μGC .

The gas was analyzed using a μGC R3000 (SRA instruments). The analysis sequence lasts 3 min and comprises 5 small gas volume sampling (between 1-10 μL), which are sent to four analytical modules. The final value is the average of the 5 analyses compared to the duplicate series. The different modules are optimized for the identification of H_2 (A-B), CH_4 (A-B), CO (A-B), CO_2 (C), C_2 (C-D), and C_3 (C-D). They are composed of two carrier gas (He for modules A and Argon for modules B, C, and D), and different chromatographic columns (MS5A for modules A and B, PLOTU for modules C and OV1 for the module D) that have their own detector. Compounds' identification and quantification on the chromatographs are done using the Soprane software (SRA Instrument). Gas quantification is made possible by an internal calibration using a standard gas (H_2 , CH_4 , CO, CO_2 , C_2H_6 , and C_3H_8). The sensitivity is around 1 ppmv, and the reproducibility error is less than 2 % (if >50 ppmv). Incertitude of the whole process from sampling to quantification is estimated to 10 % maximum.

After gas analysis, the solution is removed from the flask and acidified with HNO_3 before cations analysis (Si, Al, Mg, Fe, Ca, Ni and Ti) using an inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy (ICP-AES) ICAP 7000 (Thermo Fisher Scientist). Internal calibration was done with reference solutions. The incertitude is below 5 %. Initial and final pH were measured at 25 °C using a pHmeter Mettler Toledo Five Easy FE20.

Tab IV-1 Experimental conditions of serpentinization reactions with (NaCl-Ni80, P&NaCl-Ni80, P&NaCl-Ni800) or without nickel (P&NaCl).

Experiment name	Duration Days	Experiment composition				
		Solution	Powder	Solution (g)	mineral (g)	W/R
NaCl-Ni80	79	NaCl 550 mmol/kg	Peridotite de Borée	174.963	0	
	105					
	138	NiCl ₂ .6H ₂ O 1.36 mmol/kg (=80 mg/kg)	grain size 40-150 µm			
	218					
P&NaCl	86	NaCl 550 mmol/kg	Peridotite de Borée	157.000	40.0002	3.92
	100					
	148		grain size 40-150 µm			
	181					
	228					
P&NaCl-Ni80	79	NaCl 550 mmol/kg	Peridotite de Borée	142.828	40.0057	3.57
	105					
	138	NiCl ₂ .6H ₂ O 1.36 mmol/kg (=80 mg/kg)	grain size 40-150 µm			
	218					
P&NaCl-Ni800	86	NaCl 550 mmol/kg	Peridotite de Borée	154.000	40.0001	3.85
	100					
	148		grain size 40-150 µm			
	181					
	228					

At end of the experiments, after 218-228 days, solids and liquids were removed from the cell and stored for further analysis. The rock powder was totally solidified. Rock pieces of 5-8 grams were sampled away from the Ti-cell inner surface at different depths from the top to the lower middle part of the cells. Pieces were crushed to a grain size < 40 µm and mixed to obtain an averaged sample, more representative of the global reaction for bulk rock characterization and analysis.

Bulk-rock mineral analysis was performed by XRD at the Centre de Diffraction Henry Longchambon (University Lyon 1 Claude Bernard) with a Bruker D8 advance diffractometer. It is equipped with a Vântec 1 detector and uses Cu- α 40,0 kV wavelength (1.54 Å) for 4-20 mm beam size. Acquisitions were run between 5-70 °. Diffractograms are analyzed with Diffract.Eva software for modal quantification with an error of 5 %.

Elementary bulk rock analysis of the same averaged powder was performed at the SARM (Nancy) with a fusion method LiBO_2 and analyzed with an ICP-MS iCapQ (Ni, Cr) and ICP-OES iCap 6500 (Si, Al, Mg, Fe, Ca, Ti). LOI analysis is performed by calcination (1020 °C), and gravimetry analytical method (*Carignan et al., 2001*).

Rock sections of the solidified sample were prepared for textural and mineralogical characterization as well as elementary analysis by scanning electron microscopy (SEM) performed on a SupraZeiss 55 VP with an Oxford EDS instrument (X-ray energy dispersive spectroscopy) allowing identification (backscattered Asb mode) and semi-quantitative analysis of elements (relative precision of 0.1-1 %). We use an AsB detector at 15-20 kV at an optimal distance indicated by the constructor varying from 8 to 8.5 mm. Focused ion beam (FIB) thin foils of 20 x 20 μm have been prepared with a Zeiss NVision 40 at the CLYM (Consortium Lyon Saint-Etienne de Microscopie) equipped with a field emission gun (FEG) source, a tungsten filament, and a gallium tip as the ionic source. The protective deposit is a tungsten coating. Transmission electron microscopy (TEM) investigations of the foils were performed on a JEOL 2100 equipped with a LaB6 filament at the CLYM. A 200 kV acceleration voltage is used for a 1 nm-resolution image. Punctual EDS analyses were done on sample surfaces (resolution of 30 nm in diameter).

IV.6 Results

IV.6.1 Gas analysis

Figure IV-2 shows the evolution of H₂ concentration with time for all experiments. H₂ concentration progressively increased in peridotite-bearing experiments, while it remained stable at a much lower concentration < 1.5 mmol/kg within the mineral-free one. This background level of H₂ is comparable to the one measured in Fowler *et al.*, (2019) without their passivation protocols. It confirms that H₂ has been significantly produced by peridotite reaction with the three different solutions. H₂ production started earlier and increased more rapidly in Ni-bearing experiments (at $t \sim 30$ to 50 days), compared to the reference one (P&NaCl) in which a delay of ~ 70 days was required. The highest level of H₂ (27 mmol/kg) was reached for P&NaCl-Ni80 and was about twice the one of P&NaCl (14.9 mmol/kg) after a similar duration (218-228 days). Increasing ten times the Ni²⁺ concentration (P&NaCl-Ni800) lead to a different evolution of H₂ concentration that decreased to background level after having reached a peak production of 8 mmol/kg at $t=110$ days.

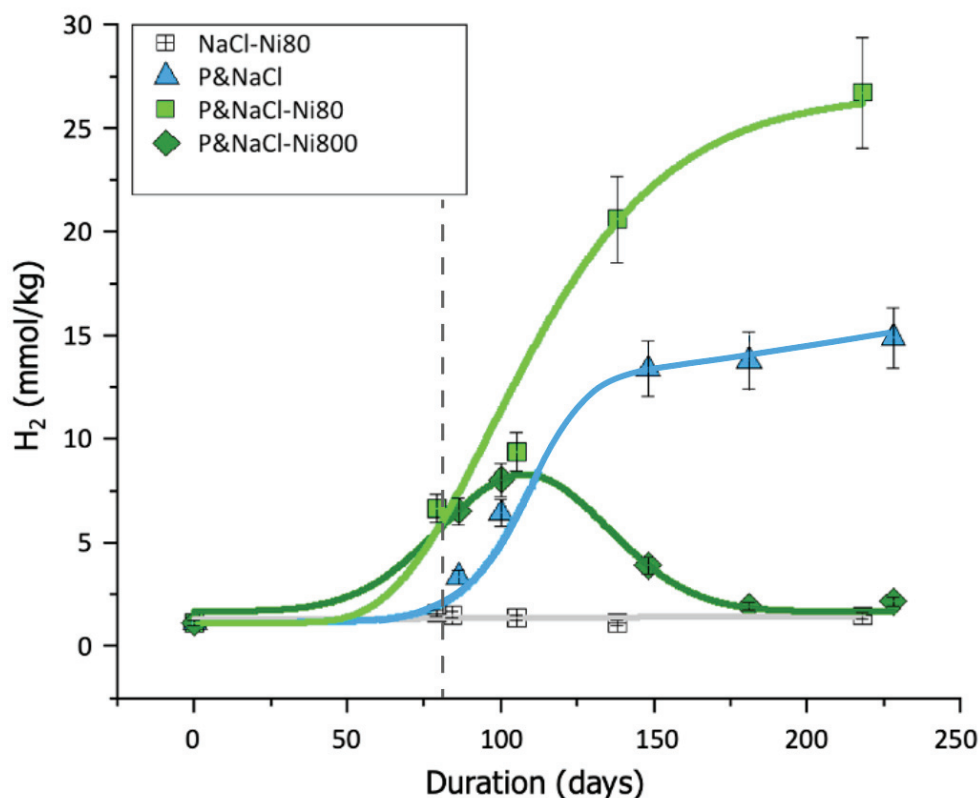


Figure IV-2 Evolution of H₂ concentration in fluid with time in the three experiments compared to the blank one (Ni-80).

Residual CO₂ (after initial vacuum procedure) progressively decreased with time in the three experiments, and more rapidly in P&NaCl-Ni80 and P&NaCl than in P&NaCl-Ni800 (Tab IV-2). Methane concentrations varied from one experiment to another but remained very low and nearly stable within a run. They cannot be correlated to CO₂ variations and are indicative of background levels, within ranges similar to the literature (Huang *et al.*, 2015; McCollom *et al.*, 2016; McCollom and Seewald, 2003, 2001).

Tab IV-2 μ GC analysis of gas composition during the 4 experiments

Experiment name	Duration Days	H2 mmol/kg	CO2 mmol/kg	CH4 mmol/kg
NaCl-Ni80	79	1.59	0.28	0.00
	105	1.40	0.79	0.01
	138	1.15	0.81	0.01
	218	1.49	1.23	0.02
P&NaCl	86	2.90	0.32	0.19
	100	5.54	0.26	0.21
	148	11.53	0.23	0.22
	181	14.28	0.11	0.25
	228	15.40	0.05	0.25
P&NaCl-Ni80	79.00	6.68	0.43	0.01
	105.00	9.39	0.32	0.02
	138.00	20.62	0.04	0.02
	218.00	26.75	0.00	0.03
P&NaCl-Ni800	86	6.54	0.21	0.22
	100	8.06	0.16	0.25
	148	3.92	0.15	0.23
	181	1.94	0.14	0.24
	228	2.17	0.14	0.26

IV.6.2 Liquids analysis

Evolutions of major cation concentrations with time are provided in *Tab IV-3* and *Figure IV-3* for the three experiments run with peridotite. The initial NaCl-bearing solution used for the 3 experiments has been analyzed for reference and is used in *Figure IV-3* as the starting composition (at $t = 0$) for all cations, but Ni in Ni-bearing experiments. For the latter, the initial Ni content was fixed at the concentration of the NiCl_2 added, i.e., 1.4 mmol/kg and 14 mmol/kg for P&NaCl-Ni80 and P&NaCl-Ni800, respectively. When the concentration was below detection limits (*Tab IV-3*), the point of analysis was plotted in dotted lines in *Figure IV-3* in order to qualitatively visualize the tendencies. The detection limit of Si was anomalously high in the analytical series of P&NaCl-Ni80, close to the values obtained for the other experiments, which precluded the quantification of Si for this run. Cation concentrations were below detection limits in the initial NaCl-bearing solution, that only displayed a negligible amount of Ca and Cr. In the three experiments, Mg concentration remained very low (<0.1 mmol/kg) compared to other cations. It increased slightly during the first 3 months before decreasing first in P&NaCl-Ni80, then in P&NaCl-Ni800, and finally in P&NaCl. Si (when available) displayed similar evolution and concentrations in the different experiments in which it increased to a constant value after 3 months before dropping after 6 months. In the two Ni-bearing experiments, Fe initially increased to a value that is 3 times

higher in P&Ni800 than in P&Ni80, and then rapidly decrease after 3 months. In the experiment richest in Ni, some Fe was present in the solution during the whole experiment, while Fe fell below detection limits very early after 3 months in P&NaCl-Ni80. The Ni-free run (P&NaCl) displayed a contrasting pattern, with a progressive increase of Fe with time, that initially followed the one of P&NaCl-Ni800 up to 3 months, and a continued increase up to 6 months, a time at which it doubled its value (0.4 mmol/kg), before decreasing at the end. Calcium showed the highest concentrations in solution, about 10 times the ones of other cations. It followed the same pattern in the three experiments with a peak value at 3 months and a progressive decrease until the end of the runs. Peaks values were the highest in P&Ni800, P&Ni80, and then in P&NaCl.

Tab IV-3 Chemical analysis of the liquids sampled through the duration of the experiments. The pH values were measured at ambient conditions.

Experience	Duration days	Ni mmol/kg	Al mmol/kg	Si mmol/kg	Fe mmol/kg	Mg mmol/kg	Ca mmol/kg	Cr mmol/kg	Ti mmol/kg	pH 25°C
NaCl	0	<0.002	<0.006	<0.184	<0.005	<0.010	0.011	0.003	<0.004	7.1
P&NaCl	100	0.031	<0.019	0.233	0.198	0.037	2.062	0.272	0.002	initial: 7.0
	148	0.032	0.026	0.236	0.320	0.043	1.031	0.267	0.002	
	180	<0.009	<0.019	0.212	0.351	0.057	0.614	0.521	0.001	final: 10.8
	228	<0.009	<0.019	<0.018	<0.009	<0.010	0.717	<0.003	0.002	
P&NaCl-Ni80	79	0.006	<0.006	<0.231	0.033	0.024	4.911	<0.003	<0.004	initial: 7.2
	105	<0.003	<0.006	<0.231	0.005	<0.024	4.457	<0.003	<0.004	
	135	<0.003	<0.006	<0.231	0.005	<0.024	3.629	<0.003	<0.004	final: 7.8
	218	<0.003	<0.006	<0.231	0.005	<0.024	1.150	<0.003	<0.004	
P&NaCl-Ni800	86	0.127	<0.019	0.146	0.177	0.099	6.651	0.133	0.002	initial: 7.2
	148	0.009	<0.019	0.145	0.036	0.025	3.111	0.072	0.001	
	180	0.017	<0.019	0.135	0.102	0.041	2.469	0.128	0.001	final: 11.1
	228	<0.009	<0.019	0.022	<0.009	0.021	2.949	<0.003	0.004	

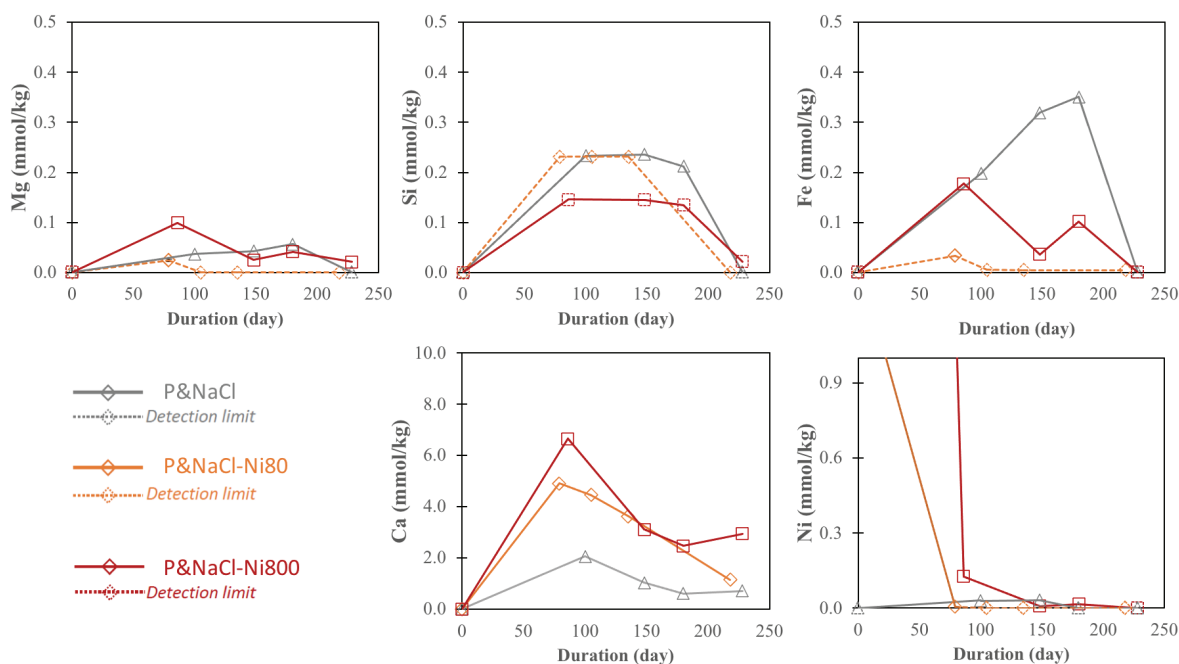


Figure IV-3 Evolution of the major dissolved cations through the duration of the experiments.

The Ni concentration, hardly detected in the P&NaCl reference experiment, decreased very rapidly in the two Ni-bearing experiments. The detection limit is reached soon after 3 months in P&NaCl-Ni80 while traces of Ni remained detectable in P&NaCl-Ni800 during the whole experiment duration. Some Cr is detected in the P&NaCl run (0.27-0.52 mmol/kg) and half less in the P&NaCl-Ni800 one (0.07-0.13 mmol/kg). The very low concentrations of Ti, close to detection limits, attest to the stability of the Ti cells. All experiments did not show a quantifiable amount of aluminum. The pH measured at 25 °C increased during experiments from an initial value of ~ 7 to 7.8 in P&NaCl-Ni80 and ~11 in the 2 others.

IV.6.3 Solids analysis

Bulk rock characterization and analysis

The mineralogical composition of initial and final powders has been investigated using XRD and results are reported in *Figure IV-4* and *Tab IV-4*. Quantifications in wt% are for information purposes only, since the detection limit of XRD for most minerals is above a few % and exact quantification of serpentine minerals would require specific sample preparation, acquisition, and data treatment that has not been used here. *Figure IV-4* shows the diffractograms of both powders. The starting material had a composition within the range of the ones reported by *Xu et al., 1998* on rocks from the same location (provided in brackets for reference): 79 % olivine (67 - 85.6 %), 19 % pyroxenes (13.1 - 34.3 %), and 2 % spinel (0.1 - 2.2 %).

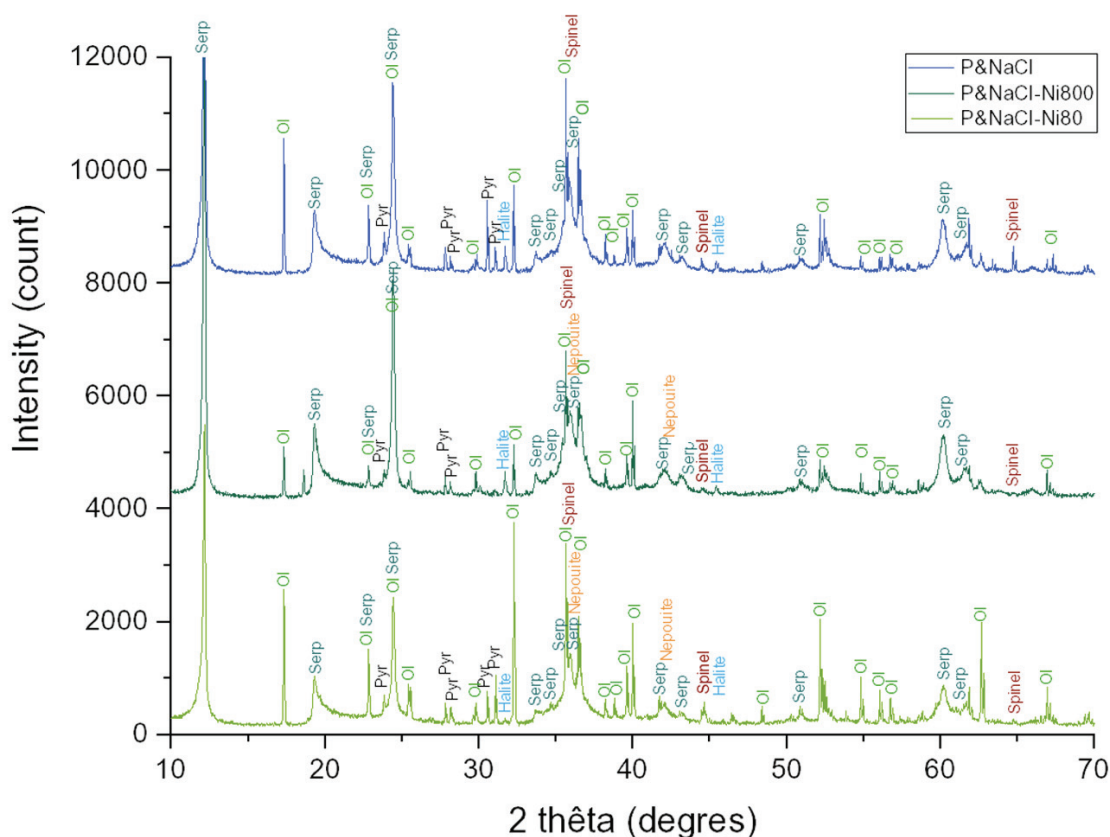


Figure IV-4 Final powder XRD diffractograms of each experiment (abbreviations: olivine: Ol, pyroxene: Pyr, serpentine: Serp).

Proportions of primary phases were variably lowered in final powders. Olivine contents were considerably reduced in all experiments, and more importantly in Ni-rich runs. Pyroxenes were also reduced in P&NaCl but remained close to the initial content in the two others (P&NaCl-Ni80 and P&NaCl-Ni800). Spinel remained constant in the three runs. Secondary phases, serpentine and magnetite were also detected in all runs, in addition to the Ni-rich serpentine type nepouite in P&NaCl-Ni800. Few percent of magnetite were measured, and they tend to increase with the Ni content.

Tab IV-4 Estimation of mineral occurrences in initial and final powder. Quantifications in wt% are for information purposes only since the detection limit of XRD for most minerals is above a few % and exact quantification of serpentine minerals requires specific sample preparation that has not been used here. Large errors are hence expected on serpentinized powders.

	P init	P&NaCl	P&NaCl-Ni80	P&NaCl-Ni800
Olivine	79	59	56	41
Pyroxenes	19	14	18	21
Spinel	2	3	2	2
Magnetite	-	1	2	3
Serpentine (Lz+Ctl)	-	23	22	27
Nepouite	-	-	traces	5
Bunsenite	-	-	traces	1
% of reacted rock	0	24	24	36

Elementary analyzes of initial and final rock is shown on *Tab IV-5*. Complementary analyzes of water content, Fe^{II}, and Ni have also been done (*Tab IV-6*). Major element contents are similar for the 3 runs, attesting that initial rock powders are comparable. Experiments with Ni²⁺ in solution showed higher Ni content in the final sample.

The water content has been converted to serpentinization % considering that serpentines bear theoretically 13 wt% of water and that this mineral is the only water carrier in the solid sample. Despite the possible occurrence of other classical hydrous products of this reaction, such as brucite that would lower the reaction extent, we consider that serpentinization % is better estimated this way than using XRD here. The highest serpentinization advancement is obtained for P&NaCl-Ni800 that reached 80 %. P&NaCl and P&NaCl-Ni80 reached 67 % and 57 %, respectively. Quantitative analyses of Fe^{II}O and of total iron as Fe₂O₃ allowed the calculation of Fe^{III}/Fe^{Tot} ratio, indicative of the amount of iron oxidized during the reaction that can then be converted to the amount of water theoretically reduced to H₂ during the redox reaction (*Tab IV-6*). Values of Fe^{III}/Fe^{Tot} (*Tab IV-6*) described an increase of Fe oxidation with Ni content that is not correlated to the serpentinization % for P&NaCl and P&NaCl-Ni80. The corresponding amounts of H₂ produced are close to the measured values for P&NaCl and P&NaCl-Ni80, i.e., 17.7 vs 15.4 mmol/kg, and 31.3 vs 26.7 mmol/kg, respectively. Conversely, the measured H₂ in P&NaCl-Ni80 is considerably lower than the expected one from the iron redox state: 57.7 vs 2.1 mmol/kg.

Tab IV-5 Total rock analysis of the initial and final powders, and their equivalent in anhydrous proportions.

Chemical composition	SiO ₂ wt%	Al ₂ O ₃ wt%	Fe ₂ O ₃ wt%	MnO wt%	MgO wt%	CaO wt%	Na ₂ O wt%	TiO ₂ wt%	LOI wt%
P init	44.0	2.6	9.1	0.1	43.0	1.1	0.1	0.1	0.0
P&NaCl	39.7	2.2	8.2	0.1	39.2	0.8	0.5	0.1	8.8
P&NaCl-Ni80	41.4	2.5	8.4	0.1	39.6	1.2	0.3	0.1	7.0
P&NaCl-Ni800	39.0	2.2	7.9	0.1	38.2	0.8	0.4	0.1	10.7

Anhydrous values	SiO ₂ wt%	Al ₂ O ₃ wt%	Fe ₂ O ₃ wt%	MnO wt%	MgO wt%	CaO wt%	Na ₂ O wt%	TiO ₂ wt%	Total wt%
P init	44.0	2.6	9.1	0.1	43.0	1.1	0.1	0.1	100.0
P&NaCl	43.7	2.5	9.1	0.1	43.2	0.9	0.5	0.1	100.0
P&NaCl-Ni80	44.2	2.7	9.0	0.1	42.4	1.3	0.3	0.1	100.0
P&NaCl-Ni800	43.9	2.5	8.9	0.1	43.1	0.9	0.5	0.1	100.0

Tab IV-6 Analysis of the constituents of the loss on ignition (loss on ignition: H₂O, S, and Fe^{II}O) of the initial (measured or calculated values) and final powders.

	H ₂ O wt%	Fe(II)O wt%	Ni µg/g	Fe(III)/FeTot	Serpentinization* wt%	Theoretical H ₂ ** mmol/kg
P init	0.1	7.7	2265.5	0.05	1	-
P&NaCl	8.8	6.5	2072.5	0.12	67	17.7
P&NaCl-Ni80	7.4	6.0	2281.5	0.21	57	31.3
P&NaCl-Ni800	10.5	4.4	6492.5	0.38	81	57.7

* based on the hypothesis that water content is only attributed to serpentine minerals and that full serpentinization corresponds to 13 wt% of H₂O. Hence this value is considered as a maximum value. If for instance some other hydrous minerals such as brucite are present, even in few (undetectable) wt%, the serpentinization percentage would be lowered by several wt%.

** H₂ theoretically produced according to the Fe(III) content.

SEM/EDS

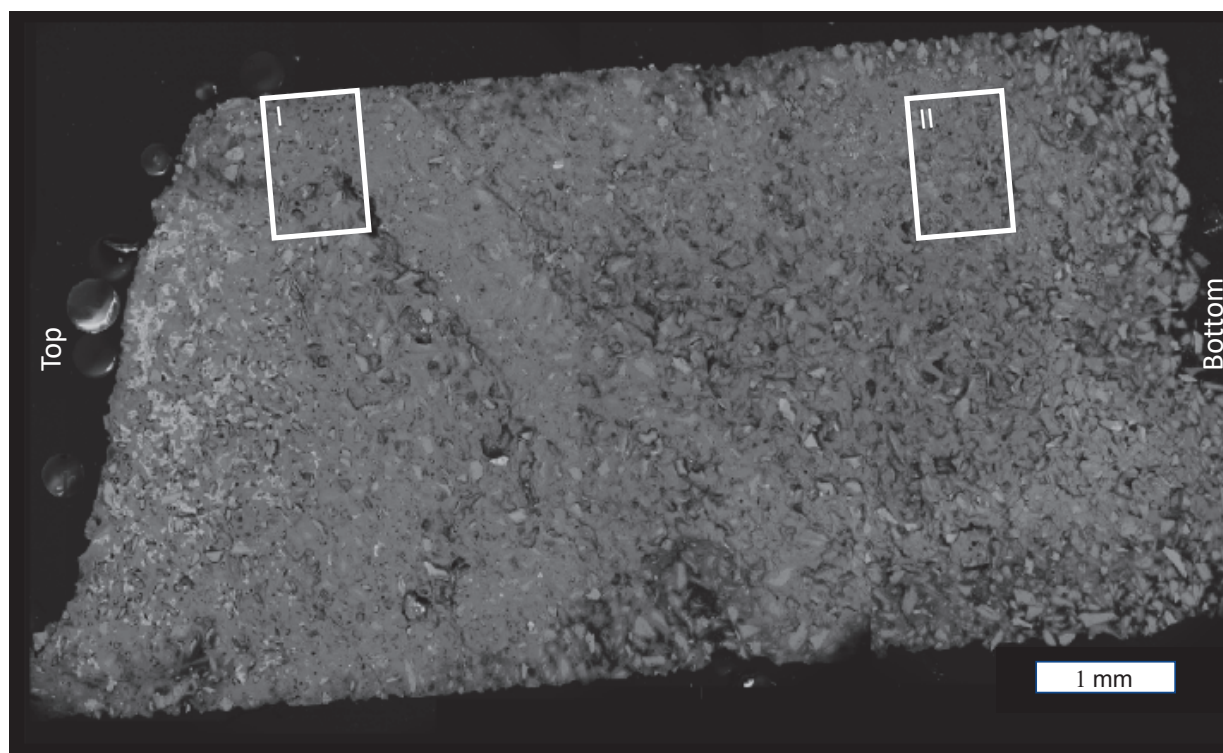


Figure IV-5 Backscattered SEM (AsB detector with a magnification X82 at 15 kV) image mosaic of the 5 mm core cross-section. In I and II, examples of localizations of the images are shown in Figure IV 6 (I=top, II=upper middle)

Figure IV-5 illustrates a core section ($\varnothing = 5$ mm) drilled perpendicular to the surface of the solidified sample of P&NaCl-Ni80 using backscattered electron mode under SEM. At this scale, samples P&NaCl, P&NaCl-Ni80, and P&NaCl-Ni800 were very similar. They all displayed an assemblage of primary minerals (lighter grey tints), altered phases (moderate to dark grey tints), porosity (in black), and late crystallization of NaCl (in white, on top). The areas preferentially altered are characterized by a decrease of porosity. Close-up images of P&NaCl-Ni80 and P&NaCl-Ni800 are provided in *Figure IV-6* for the top (area I) and the middle (area II) locations within the cored sections (see areas on *Figure IV-5*). An overall increase of primary phases content and size from the top to the bottom of the core was visible despite some lateral heterogeneities (*Figure IV-6 A-D*). Surface powder formed from the supernatant contained few traces of carbonate, mostly CaCO_3 .

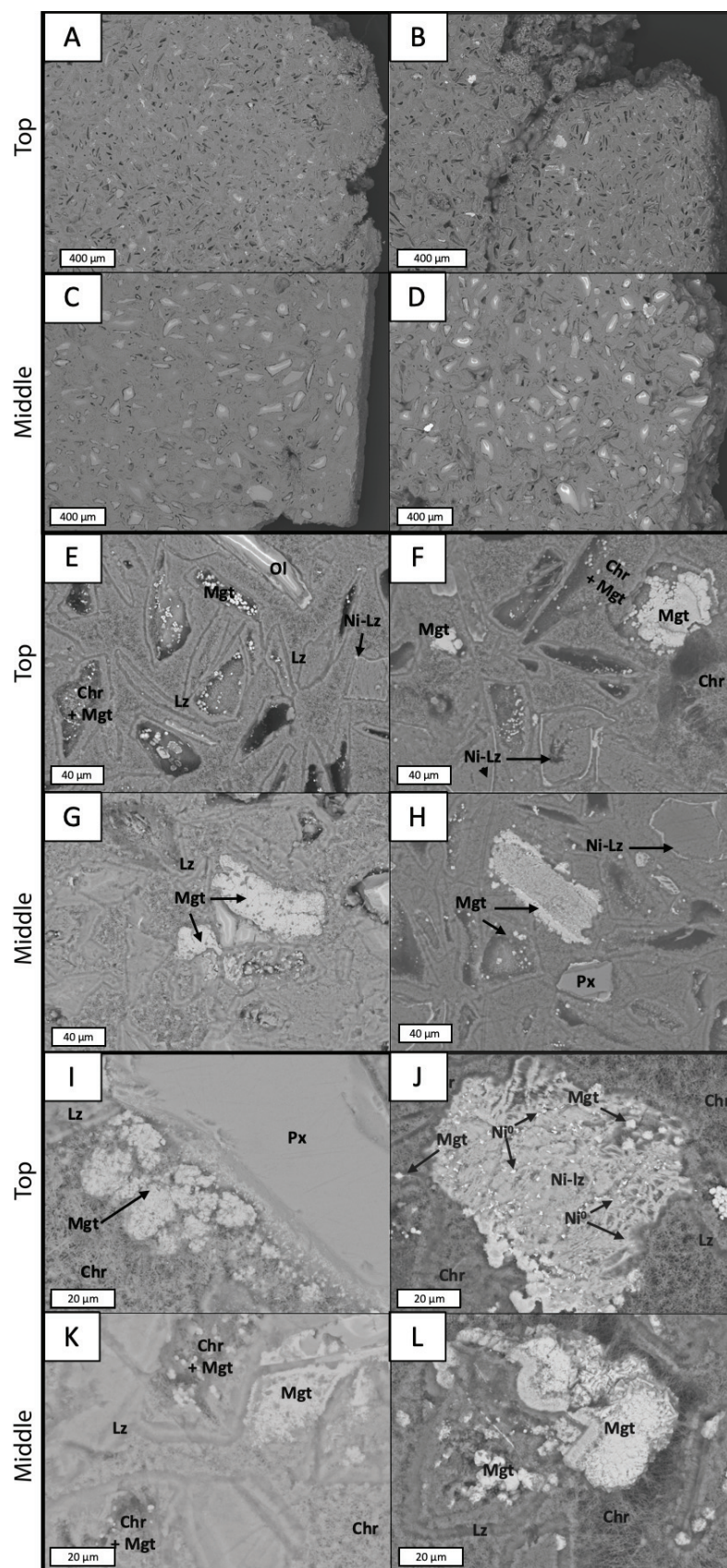


Figure IV-6 Backscattered SEM images of samples from the two Ni-bearing experiments, after a similar duration. Different scales are shown for both the top and middle parts of the cored sample. Abbreviations used; olivine: Ol; pyroxene: Px; magnetite: Mt; lizardite: Lz; chrysotile: Ctl; serpentine: srp; Ni metal: Ni⁰.

Classical textures of serpentinization with cores of primary minerals circled by mesh textures of serpentine were observed in all samples (e.g. *Figure IV-6 E-F* and *Figure IV-7A-B*). They were associated with a multi-scale porosity, ranging from large pores (hundreds of μm) or channels with a serpentine coating (*Figure IV-5*) to tens of μm cavities or porosities around some reactive grains (*Figure IV-6 E, F, H*, and *Figure IV-7 A, B*). Olivine was largely replaced by different serpentine types (*Figure IV-7*). Pyroxenes and spinels were much less altered and locally displayed borders of magnetite aggregates (e.g., *Figure IV-6 I*). Lizardite was observed at contact with olivines relicts and formed a compact mesh texture (*Figure IV-7 C*), while fibrous species filled in porosities and microcavities, where they were often associated with micrometric euhedral magnetites grains (*Figure IV-6 E-F*, and *Figure IV-7 A*). Fibrous serpentines were either thin chrysotiles (*Figure IV-7 D*), short polygonal serpentines (*Figure IV-7 E*), or conical chrysotiles (*Figure IV-7 F*).

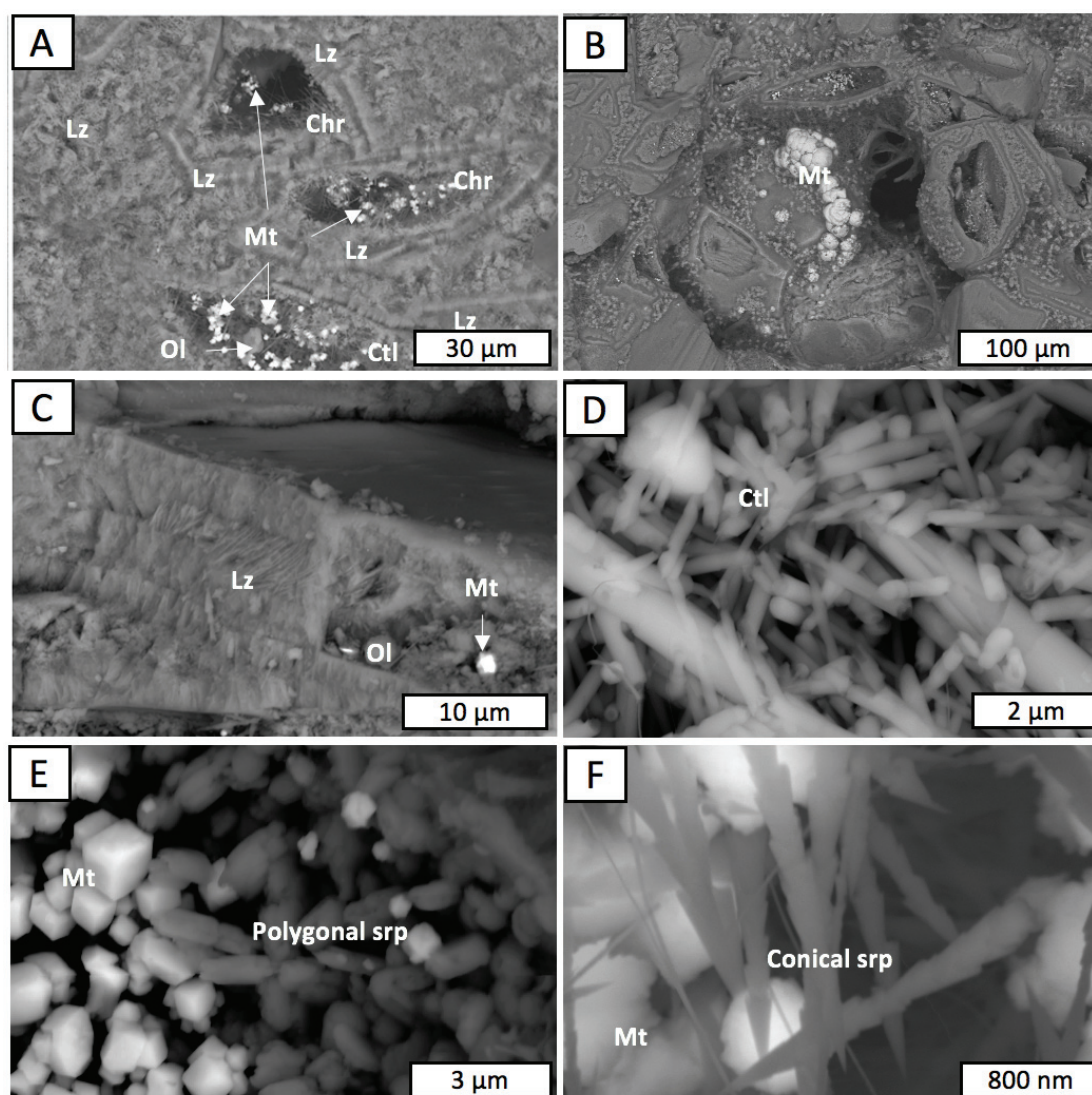


Figure IV-7 Backscattered SEM images of the different textures observed in P&NaCl-Ni80. Similar textures are observed in the P&NaCl but with less magnetite, and without conic chrysotiles and acicular magnetite. P&NaCl-Ni80 has a similar texture with additional ones shown in *Figure IV-6*, *Figure IV-9*, and *Figure IV-10*. Abbreviations used; olivine: Ol; pyroxene: Px; magnetite: Mt; lizardite: Lz; chrysotile: Ctl; serpentine: srp.

Overall, the two Ni-bearing experiments displayed more magnetite as massive aggregates (*Figure IV-6 F-L*, and *Figure IV-7 B*). The formation of a Ni-enriched phase was also observed in the Ni-bearing runs (*Figure IV-6 E, F, and H*), as illustrated by EDS-SEM elementary maps of *Figure IV-8*. The Ni-enriched phase was observed as thin lines along with initial mineral interfaces (*Figure IV-6 E*, and *Figure IV-8 E, G*) in both P&NaCl-Ni80 and P&NaCl-Ni800 (*Figure IV-6 E-F*, and *Figure IV-8 D, F, and H*). Large areas, surrounded by magnetite aggregates, are also observed in P&NaCl-Ni800 (*Figure IV-6 H, J, Figure IV-8 H*, and *Figure IV-9*). Close examination suggests that they represent thicker “coating” around more regular serpentine mesh textures that were cut in a favorable orientation so that they expose larger areas (geometric effect). The Ni-enriched phase had a lamellar texture with a composition that fit Ni-enriched serpentine (*Figure IV-9*). This was in agreement with XRD data that detected serpentine and a few % of the Ni-bearing endmember of serpentine: nepouite. It is worth noting that the different types of serpentines as well as their chemical variability were hardly distinguished by XRD. Micrometric phases, very enriched in Ni (*Figure IV-9 B -E*), and displaying a high contrast under SEM backscattered mode (*Figure IV-9 A*), were embedded in the Ni-rich lamellae...

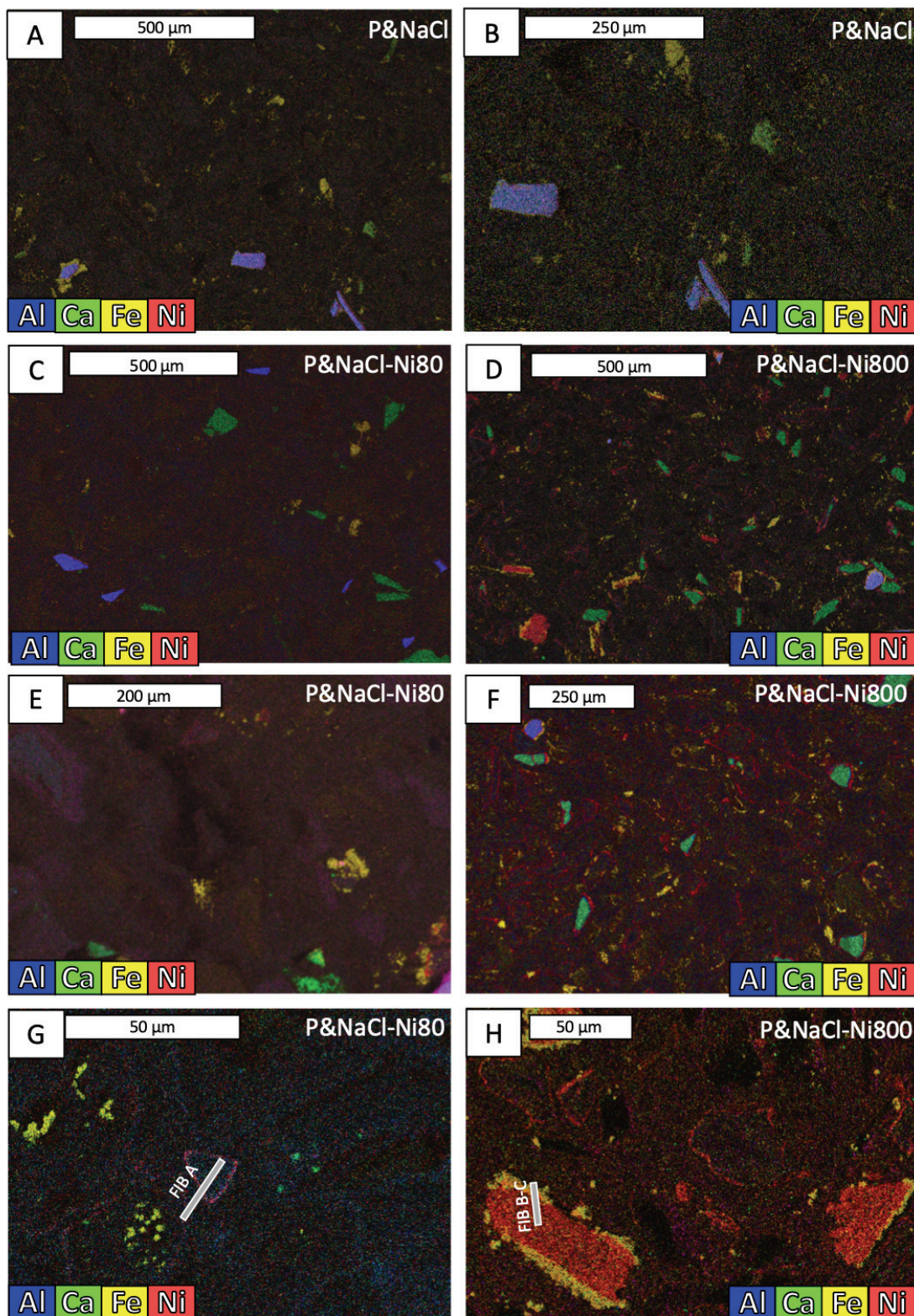


Figure IV-8 EDS-SEM map of various representative areas of samples from experiments P&NaCl, P&NaCl-Ni80, and P&NaCl-Ni800. White lines show the location of the FIB sections (Figure IV 10).

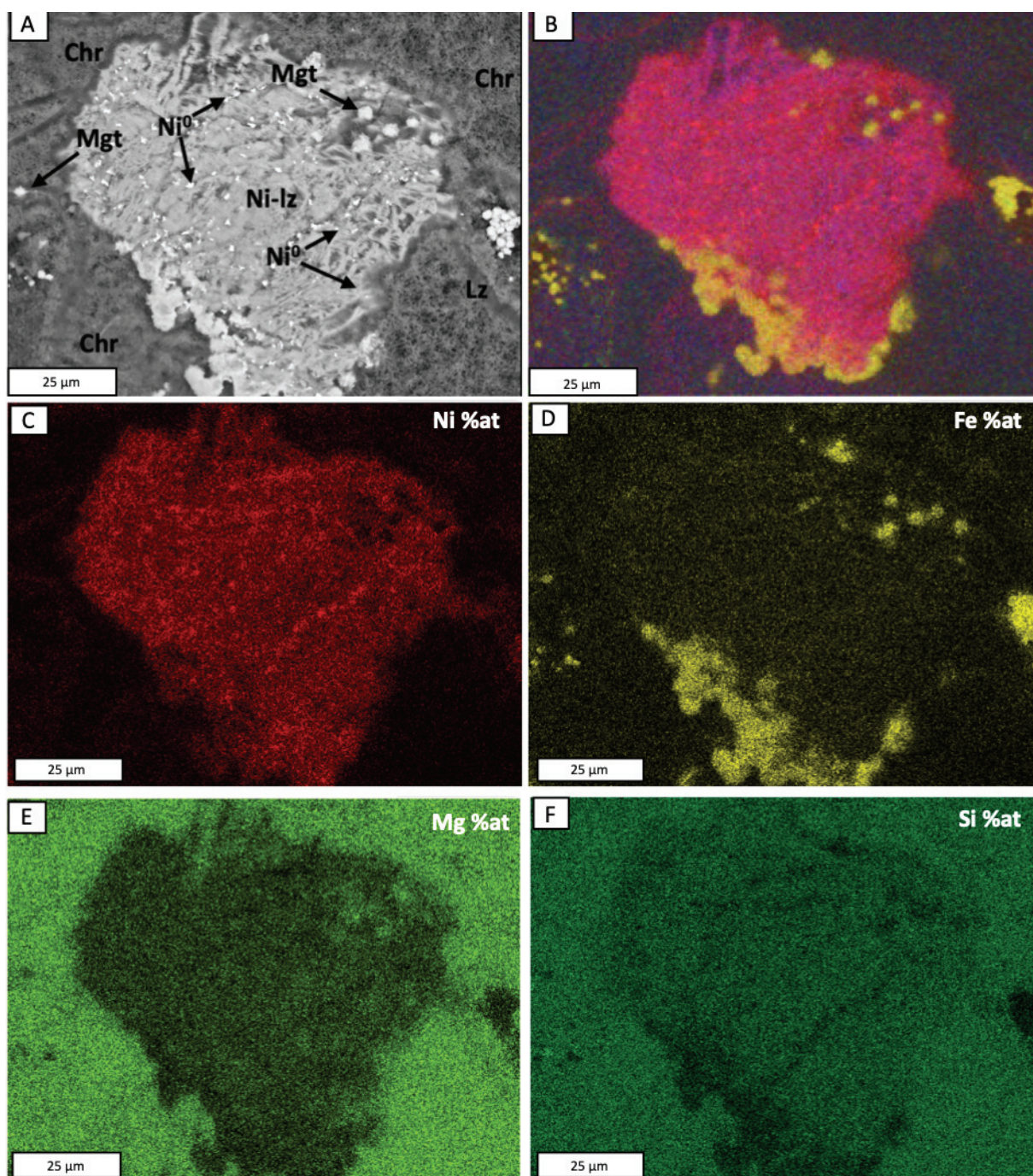


Figure IV-9 Backscattered SEM image and EDS-SEM map of one of the richest nickel places observed in the Ni-rich experiment. That place is similar to the FIB B-C (Figure IV 10). Abbreviations used; magnetite: Mt; lizardite: Lz; chrysotile: Ctl; serpentine: srp; Ni metal: Ni0.

Two FIB sections were crosscut within the two characteristic textures enriched in Ni (see location in *Figure IV-8 G and H*) for advanced characterization of the phases under TEM (*Figure IV-10 A-C* with characteristic EDS-TEM analyses of each phase). *Figure IV-10 A* illustrated the local formation of a Ni-enriched serpentine with a flat, lamellar structure, associated with magnetite. It formed thin penetrative lines within the regular Mg-lizardite that bear some Al and Fe. Images of the large Ni-enriched areas observed in P&NaCl-Ni800 (*Figure IV-10 B-C*) and EDS analysis (*Figure IV-10 D*) showed the development of larger Ni-lizardite areas that was sharply limited by chrysotile on one side (*Figure IV-10 B*) and by

xenomorphic magnetite on the other side (*Figure IV-10 C*). Micrometric phases, with the highest contrast corresponding to the highest Ni content in *Figure IV-10 B and C* (also in *Figure IV-9 A, B, and D*, and *Figure IV-8 H*), did not bear any oxygen. Hence, they were identified as Ni⁰ metal (*Figure IV-10 D*). Such phases were only observed within those textures, embedded both in the Ni-lizardite and in magnetite borders. The largest grains of Ni⁰ were circles by an increased porosity within the Ni-lizardite (*Figure IV-10 B*). It was worth noting that the magnetite grains also bear some Ni in their structure (*Figure IV-10 D*).

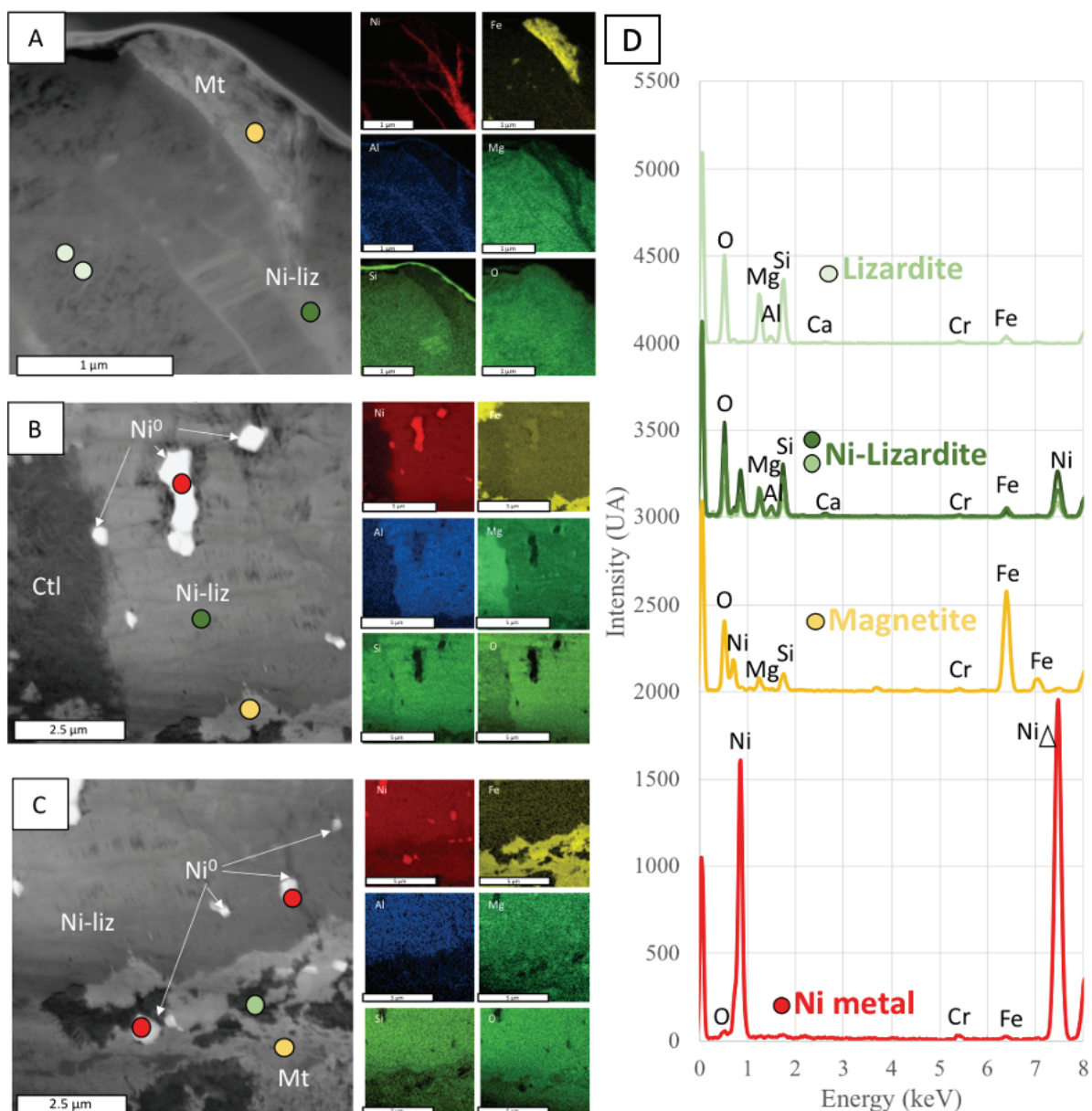


Figure IV-10 Two FIB sections imaged by EDS- TEM. In A, Section of P&NaCl-Ni80 displaying Ni-lizardite spatial organization and precipitation at contact with Mg-lizardite and magnetite. In B and C, two examples of a nickel-rich area in P&NaCl-Ni80 as the places observed in Figure IV 8, and Figure IV 9, which illustrates the close association of magnetite, Ni-lizardite, and Ni metal. On D, representative EDS analysis of Mg-lizardite, Ni-lizardite, magnetite and nickel metal particles observed in the sections

IV.7 Discussion

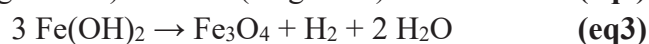
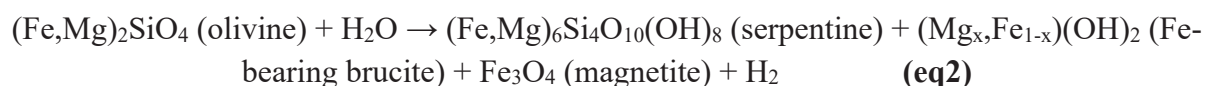
Our three serpentinization experiments, run with increasing amounts of Ni²⁺ in the fluid (0, 80, and 800 mg/kg), showed that the effect of Ni²⁺ on hydrogen production varies with the initial Ni²⁺ concentration. The Ni-free reference experiment showed classical textures of serpentinization, with mesh textures Mg-serpentine of different types, and magnetite. The H₂ concentration was very similar to the ones described in the literature under the most similar conditions (*McCollom et al., 2016*). The two Ni²⁺ - bearing experiments displayed similar behavior during an initial stage (*stage 1*: for t ≤ 80 days, *Figure IV-2*), that differed from the one of the Ni²⁺-free experiment. Then (*stage 2*, t > 80 days, *Figure IV-2*), with a moderate concentration of Ni²⁺ in the fluid (80 mg/kg), hydrogen production is enhanced by a factor of two while it falls within the background level when Ni²⁺ concentration is an order of magnitude higher (800 mg/kg). Below we discuss the common mechanisms that possibly operate during the first stage, and then the ones that can lead to the two divergent systems.

IV.7.1 Ni²⁺, an initiator of serpentinization and H₂ production

During serpentinization, H₂ production is classically attributed to iron oxidation coupled to water reduction. In our series of experiments, iron remains the best candidate for oxidation despite the presence of another metal. Even if Ni can rarely have an oxidation state higher than 2, it is thought to be divalent in hydrothermal fluids (*Tian et al., 2012*). The observed role of Ni²⁺ on H₂ production should be less direct.

All runs displayed a latency period before the initiation of H₂ production (*Figure IV-2*). This period of latency is reduced here in presence of Ni²⁺ in the fluid for the two concentrations tested, according to the shifted positions of the kinetic curves (*Figure IV-2*). H₂ production started about one month earlier in P&NaCl-Ni80 and P&NaCl-Ni800 compared to P&NaCl. After ~80 days, the measured H₂ concentration already reached 7 mmol/kg in Ni²⁺-bearing experiments, while this value was obtained at ~110 days in P&NaCl. Hence, the presence of Ni²⁺ in the initial fluid accelerated the initiation of H₂ formation, driven by iron oxidation, during the first stage of peridotite alteration.

Even if natural conditions can be very different from the one of our experiments, the initial delay of H₂ production reminds the one of magnetite formation during serpentinization as described in nature for high-temperature system (T > 200 °C), where serpentinization advancement is not linearly correlated with magnetite formation (*Andreani et al., 2013b; Oufi et al., 2002*). This phenomenon was attributed to the initial incorporation of iron in brucite (Mg_xFe_{1-x}(OH)₂) or Fe-enriched serpentine, mainly as Fe^{II}, before iron gets more oxidized and re-distributed into magnetites and Mg-serpentines (*Beard et al., 2009*) (eq2-3).



The oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (eq 3) has long been known to produce H_2 and magnetite (e.g. *Linnenbom, 1958*) and it was proposed as a main source of H_2 in low-temperature environments (*Ellison et al., 2021; Miller et al., 2017*) where it is more favorable.

Interestingly, experimental studies run at low T ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$) have shown that the presence of Ni^{2+} in solution enhanced the production of H_2 from $\text{Fe}(\text{OH})_2$ decomposition (*Schrauzer and Guth, 1976; Shipko and Douglas, 1956; Song et al., 2021*). The authors evoked the required co-precipitation of Ni^{II} and Fe^{II} hydroxides as a first step. The electronic environment of Ni^{II} in hydroxides would then facilitate both the adsorption and the dissociation of water on the (100) plane of Ni-“doped” $\text{Fe}(\text{OH})_2$ by reducing the free energy barriers, hence promoting water reduction and H_2 production (*Song et al., 2021*). The persistence of this property at higher temperature conditions closer to our experiments remained to be tested, but this provides a valuable mechanism to accelerate the initiation of H_2 production in our Ni-bearing runs. It is worth noting that Fe was more efficiently removed from the solution in these Ni-bearing runs compared to P&NaCl (*Figure IV-3*), suggesting a role of Ni^{2+} on the precipitation kinetics of Fe that fits well with the proposed mechanism. Mg/Ni/Fe-brucite was not observed on final samples of P&NaCl-Ni80 and P&NaCl-Ni800 but this phase should be ephemeral under our conditions and may not be preserved after 7 months of reaction. SEM observations showed the formation of a Ni-enriched serpentine during the first stage of reaction that mimics the ancient limits of peridotite grains (*Figure IV-6, Figure IV-8*) and we cannot rule out the possibility of residual interstratified hydroxide material among this phase (*Figure IV-10*). It also contains some Fe in its structure, and it is spatially associated with Ni-bearing magnetite (*Figure IV-10*), suggesting they are the final products of this early-stage reaction. Those phases should have formed when Ni^{2+} was available in solution, i.e., until $t \sim 80\text{-}100$ days, which coincides with the starting period of H_2 production in both experiments.

Ni-serpentine is also expected to form more rapidly than its magnesian endmember since Ni^{II} is known to have a strong affinity with serpentine structure. It is easily substituted to Mg^{II} in the octahedral layer (*Cervelle and Maquet, 1982; Wicks and Whittaker, 1975*), as observed here (*Figure IV-10*), because of its lower atomic radius under 6-fold coordination. It is worth noting that the Ni-enriched serpentine is also slightly richer in Al (*Figure IV-10*), an element already known to lower the activation energy barrier of nucleation and accelerate serpentine precipitation (*Andreani et al., 2013a; Huang et al., 2017; Pens et al., 2016*). This can contribute to the fast initiation of the reaction at the beginning of the experiment (stage 1), followed by the formation of Mg-ones after full consumption of Ni^{2+} .

Whether or not a hydroxide intermediate, or any other intermediate phase such as Ni oxides, effectively formed should be addressed in a shorter experiment in the future. A role of Ni^{II} in serpentine structure similar to the one proposed for water adsorption and dissociation on brucite may worth be considered with an appropriate approach, our data being sufficient to conclude on this aspect. Up to now, Ni-enriched serpentine and minerals from the serpentine

group in general, are not known for specific catalytic properties, as some oxides or (oxi-) hydroxide can be (e.g. *Silvester et al., 2005; Williams and Scherer, 2004*).

IV.7.2 Enhanced H₂ production by a moderate concentration of Ni²⁺

After the initiation stage discussed in the previous section, the presence of Ni²⁺ under moderate concentration in the initial fluid (P&NaCl-Ni80) also induced an increased hydrogen production compared to P&NaCl ($t > 80$ days, *Figure IV-2*). It cannot be correlated with the advancement of the serpentinization reaction *sensus stricto* (i.e., % of serpentine formed). P&NaCl-Ni80 displayed a serpentinization amount nearly similar to the reference experiment (P&NaCl) while both H₂ production and iron oxidation were doubled. In other words, for a given serpentinization extent, more ferrous iron was oxidized when Ni²⁺ was initially present in mmolal concentration. But, at this stage, Ni²⁺ in the solution was already exhausted (*Figure IV-3*), Mg-serpentine and magnetite formed, and similar behavior was expected for P&NaCl-Ni80 and P&NaCl. Hence, the doubling of H₂ production should rather be related to an unidentified role of some of the mineral products from the previous stage. As mentioned above, the capacity of Ni- enriched serpentines to catalyze redox reaction is not known, but the micrometric Ni-magnetite are very good candidates. Oxides, and notably iron oxides, have already been used for their catalytic properties in various applications involving redox reactions because they can accelerate electrons transfer between species adsorbed on their surface (e.g. *Tronc et al., 1989; Yanina and Rosso, 2008*). This is particularly true for magnetite that has a Fe^{II} - Fe^{III} doubled valence that allows an enhanced mobility of electrons in its structure (e.g. *Sherman, 1987; Verwey et al., 1947; Williams and Scherer, 2004*). It has been proposed as a catalyzer of H₂ formation during low-temperature serpentinization (*Mayhew et al., 2013*) by accelerating electron transfer between Fe^{II} and hydrogens adsorbed on its surface. Similar surface-catalyzed process possibly occurred here, at a higher temperature, thanks to the early presence of Ni-magnetite. In addition, Ni is an element used for its catalytic properties for reduction reaction, in particular H₂ production, for which Fe-Ni are the catalytic active centers (e.g., in pentlandite: *Konkena et al., 2016*). Ni-Fe oxides are among the most suitable materials for electrocatalysis of hydrogen evolution reaction by improving water splitting, especially in basic media (e.g., *Faid et al., 2019; Xue et al., 2020*). The presence of Ni in the magnetite should improve its catalytic property compared to Ni-free ones and the small grain size of the magnetite crystals optimizes the amount of active surface area available for catalysis. Hence, for similar amounts of Fe^{II} released by peridotite alteration (i.e., similar serpentinization degree) in P&NaCl-Ni80 and P&NaCl, more Fe^{III} and H₂ could be formed with the help of Ni-magnetite in P&NaCl-Ni80.

IV.7.3 Hampered H₂ production by Ni⁰ metal formation in Ni²⁺-rich fluids

The most surprising result was the hampering of H₂ production for t > 100 days in P&NaCl-Ni800 (*Figure IV-2*) despite a much higher serpentinization degree of 80 % and a higher Fe^{III}/Fe^{Tot} ratio. Here, the amount of Fe^{III} in the system is clearly not correlated to H₂ production.

The same processes as those described for P&NaCl-Ni80 are expected during stage 1 (t ≤ 80 days) because of very similar H₂ production and textures of serpentinization (*Figure IV-7* and *Figure IV-8*). Then, the main differences with P&NaCl-Ni80 are : i) residual Ni²⁺ in the fluid after 80 days that got consumed before t = 150 days, ii) a higher Ca and Fe concentration in the that decreased with time (*Figure IV-3*), iii) thicker areas of Ni-enriched serpentine associated with larger deposits of magnetite at borders (*Figure IV-9*); and iv) evidences for the reduction of Ni^{II} to Ni⁰ metal particles that formed among the Ni-enriched serpentine or at magnetite borders (*Figure IV-9* and *Figure IV-10*).

The much higher concentration of Ni²⁺ in the initial fluid explains the higher amount of Ni-serpentine formed and the longer time required for a full consumption of Ni²⁺ in the fluid. This allowed an extra time for fast Ni-serpentine formation that enhanced peridotite dissolution and serpentinization advancement. More pyroxenes should have reacted according to the higher amount of Ca and possibly Fe in the solution. This enhanced serpentinization was coupled with an increased amount of Fe^{III} accommodated by a higher amount of magnetite at borders of Ni-serpentine areas (*Figure IV-9* and *Figure IV-10 B and C*). However, H₂ in the fluid started to be consumed after t = 100 days, possibly once the H₂ concentration became favorable to Ni²⁺ reduction (eq4).



Ni⁰ formation was localized within Ni-rich serpentine areas or close to Ni-magnetite. It questions the source of the Ni²⁺ and the mechanisms of Ni⁰ nucleation. There was no clear depletion of Ni within neighboring serpentine, but the textures around Ni⁰ grains were more porous, suggesting a possible contribution of serpentine. On magnetite grains, the remaining Ni²⁺ in the solution can be adsorbed on magnetite surfaces, as Fe²⁺ does, and get directly reduced by electron transfer from Fe²⁺ oxidation (eq5).



This latter process may occur at the same time as H₂ production. Since the amount of Ni⁰ could not be quantified, it was not possible to address whether or not H₂ kept on being produced. If it did, it was almost instantaneously consumed.

IV.8 Conclusion

We have run a series of hydrothermal experiments at 300 °C – 30 MPa to investigate the effect of Ni²⁺ in solution on the H₂ production capacity of the serpentinization reaction. Our series of serpentinization experiments showed that the presence of Ni²⁺ in the solution can display two contrasting effects on H₂ production, depending on the initial Ni²⁺ concentration. And the amount of H₂ measured was not necessarily correlated to serpentinization advancement and iron oxidation.

In the Ni-free system, serpentinization occurred with H₂ production similar to the ones previously published in the literature for the closest conditions. Classical textures of serpentinization with Mg-serpentine and magnetite were observed.

In presence of Ni²⁺, whatever the initial concentration, the reaction started faster, boosted by the fast precipitation of Ni-serpentine and Ni-magnetite. Products possibly included intermediate phases such as Ni-enriched Mg/Fe-brucite that could enhance the precocious oxidation of iron and H₂ production.

But in a second stage (after ~80 days), the H₂ production was doubled in the system containing a moderate concentration of Ni²⁺ (80 mg/kg), while it falls within background levels in the system richest in Ni²⁺ (800 mg/kg).

In the moderate-Ni²⁺ system, the increased H₂ production is not correlated to serpentinization advancement (~60 %) that remained close to that of the reference experiment (Ni-free). We propose that the presence of Ni-magnetite, formed earlier, has catalyzed iron oxidation and H₂ formation by accelerating electron transfers within its semiconductor structure, as proposed in the literature for lower T conditions.

In the richest-Ni²⁺ system, the serpentinization degree is the highest (80 %) which confirmed the role of Ni²⁺ in accelerating the serpentinization reaction by increasing Ni-serpentine and Ni-magnetite formation. However, the high amount of oxidized iron was not correlated to the negligible H₂ concentration measured at the end. The decrease of H₂ production after about 100 days, is attributed to its consumption by reduction of Ni²⁺ to Ni⁰. The latter formed metal particles among the Ni-serpentine and Ni-magnetite textures, hence hampering the availability of H₂ in the fluid.

Although its presence is necessary for small concentrations, in higher concentrations, it can give human health issues (cancer, heart problems, asthma-chronic bronchitis, allergic reactions, respiratory failure, birth failure), and environmental issues (e.g., increased algae proliferation).

The formation of Nickel metals in our Ni-rich experiment can be a promising way to investigate the treatment of dissolves metals (industry, wastewater treatment plant). We can

imagine a peridotite-based filter for nickel storage in the solid phase. After a determined time, the serpentinite can be milled for Ni extraction as a recyclable source of nickel. Other experiments can help precisely when Ni^{2+} shifts from a positive H_2 production effect to consumption for Ni^{2+} reduction as Ni^0 . Other elements in solutions typical of ultramafic environments and strategics can be tested to investigate their filtering potential by the serpentinization reaction.

V. :Etude expérimentale du potentiel des minéraux secondaires comme catalyseurs de la production d'H₂ par serpentinisation

V.1 Partie 1 : identification des phases minérales catalytiques

La catalyse correspond à l'accélération, la réorientation ou la spéciation de la cinétique d'une réaction chimique lorsque celle-ci est réalisée en présence d'une espèce chimique appelée catalyseur. Souvent en faible concentration par rapport aux réactifs, le catalyseur n'entre pas dans le bilan réactionnel, et donc ne subit pas d'altération lors de la réaction. Ne sont pas considérés comme catalyseur, la température, la pression, la lumière, car bien qu'ils accélèrent la réaction, ce ne sont pas des espèces chimiques. Il existe de nombreuses typologies de catalyse, selon la nature du catalyseur (e.g. homogène (une seule phase), hétérogène (plusieurs phases), enzymatique), ou bien selon le mécanisme mis en jeu (e.g. acido-basique, oxydo-réduction, nucléophile, par transfert de charge).

Une synthèse de la littérature sur la production de gaz par serpentinisation (chapitre II.2) suggère le potentiel rôle catalytique de phases minérales accessoires sur la production de H₂. Ces phases avaient généralement été placées dans le système expérimental pour tester leur rôle sur la réduction du CO₂, mais notre analyse a révélé une corrélation plus marquée entre leur présence et la production de H₂. Il s'agit en premier lieu de phases riches en Fe puis de celles riches en Ni +/- Fe, de type oxydes, alliages métalliques et certainement sulfures. Le spinelle en revanche, ne montre pas d'effet notable (chapitre II.2– Figure 10 de *Barbier et al. 2020*). Ces tendances ne suffisent pas à affirmer et quantifier un effet catalytique de ces phases, aussi d'autres phases présentes dans les systèmes naturels ne sont pas prises en compte dans les précédentes études, alors qu'elles contiennent des éléments connus par ailleurs pour leurs propriétés catalytiques, tels que certains métaux de transition comme le cuivre. Théoriquement, pour la réduction électrochimique des protons en H₂, l'activité catalytique d'un catalyseur métallique est dépendante de la force de la liaison métal-hydrogène comme décrit par le principe de Sabatier aboutissant à une relation dite « courbe de volcan » qui traduit quantitativement ce principe. Il représente les activités catalytiques en ordonnée exprimée par le log de la densité du courant (A/cm²) et la force de liaison en abscisse (kJ/mol). Par exemple, la série catalytique pour l'H₂ (e.g. *Dridi, 2016; Toulhoat and Raybaud, 2020; Trasatti, 1972*) a pour sommet la valeur optimale de l'énergie de liaison métal/hydrogène (*Figure V-1*) et on retrouve des éléments communs aux minéraux qui nous intéressent (cuivre, fer, nickel).

Le principe de Sabatier stipule qu'un catalyseur optimal présente des interactions avec le réactif qui ne sont ni trop fortes (sinon le produit ne se dissocierait pas), ni trop faibles (sinon il n'y aurait pas de liaison et donc pas de réaction). Il s'agit d'un concept qualitatif de catalyse hétérogène. La catalyse hétérogène consiste en un ensemble bi ou triphasique, i.e., la phase des catalyseurs diffère de celle du réactif et/ou des produits. Souvent le catalyseur est solide, le(s) réactif(s) liquide(s) et le(s) produit(s) liquides ou gazeux.

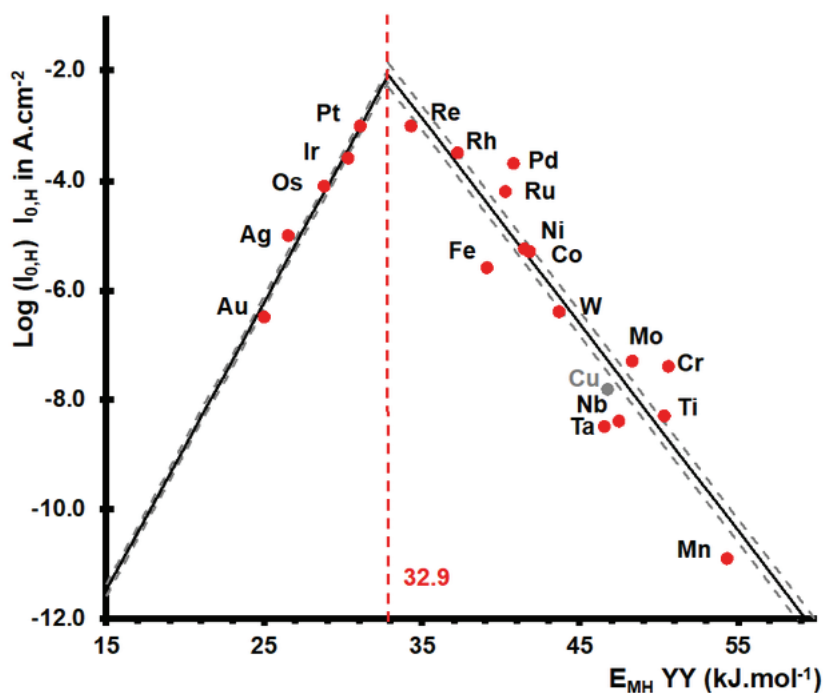


Figure V-1 exemple extrait de Toulhoat and Raybaud 2020 de graphique en « courbe volcan » illustrant l'efficacité relative de différents métaux de transition utilisés en cathode pour la catalyse de l'électrolyse de l'eau en H_2 moléculaire. Le catalyseur optimal serait caractérisé par une liaison M-H comprise entre celle du platine et du rhénium. Il représente le courant d'échange pour la réaction catalytique en fonction de la force de la liaison métal-hydrogène (M-H).

La catalyse hétérogène est primordiale dans de nombreuses branches de l'industrie (chimie, énergie, matériaux, synthèse, ...). Les catalyseurs utilisés ont une surface réactive maximale, c'est pourquoi de nombreux catalyseurs sont synthétisés sous forme de mousse à base de céramique. Une simple filtration ou un flux permet ainsi de récupérer les produits formés.

La réaction se déroule en plusieurs étapes :

- Diffusion des réactifs au niveau de la surface catalytique.
- Adsorption des réactifs et transformation.
- Désorption des produits de la réaction.
- Diffusion et extraction des produits réactionnels.

En catalyse homogène, l'ensemble des phases est dans un seul état de la matière (liquide/gaz). Il s'agit souvent de réactions acido-basiques ou oxydant/réducteur. Leur principal inconvénient est alors qu'il est difficile de séparer les réactifs des produits, et des catalyseurs, leur principal avantage est leur très grande reproductibilité. Ce type de catalyse est principalement utilisé en chimie à l'aide de complexes organométalliques.

Afin de tester le potentiel catalytique de minéraux accessoires des systèmes hydrothermaux ultrabasiques, et identifier les mécanismes réactionnels associés, nous avons travaillé en 3 étapes : 1) la sélection et la préparation d'une série de minéraux, 2) des mesures

électrochimiques à BT sur l'ensemble des minéraux afin de les classer en fonction de leur potentiel catalytique, et 3) deux expériences de serpentinisation à HT en réacteurs en présence des deux phases les plus prometteuses, avec un suivi par mesures de l'H₂ produit et la caractérisation des phases solides.

V.1.1 Sélection des minéraux accessoires

Les minéraux secondaires ou associés aux contextes géologiques hydrothermaux dans les réservoirs ultrabasiques sont très nombreux. Ils se sont formés au cours d'une histoire géologique complexe. On retrouve ainsi des minéraux magmatiques primaires (i.e. olivine, pyroxène, spinelle), ceux issus de leur serpentinisation, dits secondaires (i.e. magnétite, alliages fer-nickel, serpentine, brucite), et ceux des zones hydrothermales avec les sulfures (i.e. pyrite, chalcopryrite) et les carbonates (i.e. calcite, malachite). La distribution de ces différentes phases est hétérogène dans les roches. La serpentinisation étant un processus observé sur une gamme de température et de pression très large (cf. chapitre I.2), les processus peuvent concerner la roche à différents moments de son histoire.

Parmi l'ensemble des familles minérales observées dans ces contextes, certaines ont déjà fait l'objet d'études électrochimiques pour la production d'H₂, d'H₂O₂, mais aussi la réduction de CO₂ ou pour la dégradation de composés organiques. Ci-dessous sont décrits quelques exemples d'expériences sur des minéraux naturels, synthétiques ou optimisés.

Les composés optimisés basés sur la structure de la chalcopryrite (e.g. CuInS₂, CuInSe₂ and Cu(In,Ga)Se₂) sont très utilisés pour leurs propriétés optoélectroniques et électrocatalytiques principalement exploitées pour les cellules photovoltaïques des panneaux solaires (e.g. Mokurala et al., 2016; Regmi et al., 2020; Thomas et al., 2016; Wagner et al., 1975) et constituent une alternative importante aux panneaux solaires à base de silicium.

Les études menées sur des échantillons naturels, principalement des sulfures, présentent parfois une similitude avec le même matériau synthétique. C'est le cas de la pentlandite. *Konkena et al., (2016)* ont montré le potentiel catalytique prometteur de la pentlandite naturelle et synthétique sur la production d'H₂ en conditions acides. La pyrite, chalcopryrite, sphalérite et galène ont été étudiées pour la catalyse de l'H₂O₂ (e.g. Javadi, 2013; Javadi Nooshabadi and Hanumantha Rao, 2014; Nooshabadi and Rao, 2014). Des expériences sur les surfaces de la pyrite et de la chalcopryrite naturelles ont aussi été réalisées à pH alcalin (borax 9.2) couplées à des analyses XPS et MEB-EDX afin d'étudier leurs surfaces polies en tant qu'électrodes (*Velásquez et al., 2005*). L'hématite et la sidérite naturelles (*Hadjltaief et al., 2018*) ont également montré un effet catalytique sur la dégradation du 4-Chlorophénol et ainsi démontré des capacités d'oxydation photocatalytiques grâce à leur composition en fer. La pyrite et la chalcopryrite naturelle (*Ltaief et al., 2018*) qui en plus de permettre d'ajuster le pH (acide ≤ 3) de l'expérience, catalysent la dégradation des composés phénoliques tout en libérant un peu de fer en solution, avec une conversion de TOC de l'ordre de 85 %. Enfin, le potentiel catalytique des sulfures de fer (i.e. pyrrhotite, pentlandite, pyrite) est très étudié pour la synthèse de composés organiques notamment pour les questions portant sur l'émergence de la vie (e.g. Huber and

Wächtershäuser, 1997; López-García et al., 2007; Russell et al., 2010, 1989; Russell and Hall, 1997; Wächtershäuser, 1988). Les relations entre la catalyse et la serpentinisation à propos de l'origine de la vie sont détaillées dans l'article de synthèse de *Russell et al.*, (2010).

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à une sélection de minéraux naturels que l'on va tester par une approche électrochimique afin d'étudier leur potentiel direct sur la production d'H₂ au cours de la réaction de serpentinisation.

Nous avons donc effectué une première sélection de minéraux à tester par électrochimie à BT, puis une seconde sélection d'un nombre restreint de minéraux à intégrer dans nos réacteurs à HT. Chaque phase a été rigoureusement sélectionnée pour sa pureté, et sa représentativité par rapport aux contextes naturels.

L'ensemble des matériaux utilisés sont regroupés dans le *Tableau V-1*. Nous avons choisi de tester les minéraux primaires dont l'olivine, des minéraux présents naturellement dans les contextes géologiques de serpentinisation et possédant des éléments intéressants tels que le chrome (diopside et spinelle chromifère), le cuivre (malachite-chalcocite-synthétique, chalcopyrite), ou encore le fer (hématite, magnétite, pyrite, chalcopyrite, sphalérite, météorite de type sidérite). L'awaruite (Ni_{2.5}Fe) étant un minéral très difficile à trouver dans une qualité adéquate, nous avons choisi d'utiliser une météorite de type sidérite, qui est un alliage de Ni-Fe, et donc un analogue naturel à l'awaruite. Nous n'avons malheureusement pas pu nous procurer des quantités suffisantes de sulfures de Fe-Ni de type pentlandite. Pour des raisons de reproductibilité et de pureté chimique, nous avons aussi testé de la magnétite synthétique (grains nanométriques) pour la comparer aux résultats obtenus avec une magnétite naturelle (grains inférieurs à 40 microns). La catalyse étant un phénomène de surface, la réactivité de nos échantillons dépend de leur taille de grain qui doit être la plus fine possible afin d'optimiser la surface réactionnelle, tout en restant conscient que le broyage d'échantillons géologiques ne permet pas d'atteindre des tailles de grains nanométriques comme celles obtenues par synthèse.

V.1.1.1 Caractéristiques des minéraux testés

L'olivine (Chine) et le spinelle noir (Madagascar) ont été optiquement triés à l'aide d'une loupe binoculaire, et à partir d'un ensemble de grains millimétriques. Le diopside (provenance inconnue), le spinelle chromifère (Inde) et la malachite (Afrique) sous forme de perles gemmes ont aussi triés optiquement pour ne garder que les perles sans défaut ni marque d'oxydation, ni inclusion.

La sphalérite (*Touissit*, Maroc), l'hématite (Afrique), la pyrite (*Navajún*, Espagne), la chalcopyrite (*Sweetwater Mine*, *Missouri*, USA et collection de recherche Lyon 1) et la météorite sidérite (*Campo del Cielo*, Argentine) sont des échantillons macroscopiques. Seule leur partie interne a été utilisée afin d'éviter toute partie oxydée ou éventuellement huilée ou imprégnée qui pourrait altérer la qualité de nos résultats.

La météorite a été coupée puis abrasée à l'aide de fraises en diamant pour avoir une poudre fine. Les autres phases ont été broyées dans un broyeur planétaire *Retch-PM-400* dans un bol en carbure de tungstène (WC) avec trois billes en carbure de tungstène (cf. chapitre III.1.2). Les cycles de broyages sont de 2 et 6 min à 390 rotations par minute (rpm). Les poudres ont ensuite été tamisées pour obtenir une fraction inférieure à 40 microns. Les poudres n'ont ni été lavées ni séchées, à l'exception de la poudre d'olivine qui avait été lavée et séchée suivant les protocoles d'expériences hydrothermales, et des poudres de magnétite et de chalcopirite ont été rincées une dizaine de fois avec de l'eau milli-Q avant d'être séchées à 150 °C dans une étuve pendant 24 h.

Enfin, nous avons testé deux poudres synthétiques, Fe₃O₄ et Cu₂S (sigma Aldrich), analogues à la magnétite et la chalcocite naturelles.

Tableau V-1 Ensemble des phases minérales et alliages testés par les expériences d'électrochimie. Ce tableau comporte le nom de ces phases lorsqu'elles sont naturelles, ainsi que leur formule chimique, la masse utilisée pour la préparation des encres (solution électrolytique réalisée pour faire les dépôts des catalyseurs sur les électrodes) et un exemple photographique de leur forme macroscopique.

Olivine	Diopside	Cr spinelle	Black spinelle	Sphalérite	Malachite	Hématite
(Mg, Fe) ₂ SiO ₄	MgSiO ₆	MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	(Zn, Fe)S	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	Fe ₂ O ₃
19.69mg	20.22mg	20.3mg	20.1mg	20.1mg	20.2mg	20.34mg
						
Pyrite	Chalcopirite	Magnétite	Magnétite synthétique	Chalcocite synthétique	Météorite Sidérite	Glassy Carbon seul
FeS ₂	CuFeS ₂	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Cu ₂ S	Fe, Ni	C
20.4mg	20.5-20.1mg	20.3mg	20.2mg	20.6mg	20.2mg	0
						

Pour finir, les poudres ont été caractérisées par micro-spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage (MEB, *Annexe 8*, *Annexe 9*) et analysées par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Energy-dispersive X-ray spectroscopy EDS ou EDXS, *Annexe 10*) et DRX (Diffraction des rayons X) pour la chalcopirite et la magnétite) pour valider leur homogénéité et leur composition. Les poudres présentent une granulométrie homogène, une composition chimie homogène, et pas de composés organiques. Les écarts de composition sont minimes et s'expliquent par la présence d'inclusions solides mineures.

V.1.2 Mesures électrochimiques en conditions ambiantes

L'électrochimie étudie les transformations entre énergie chimique et électrique. Les méthodes électrochimiques, couramment utilisées pour étudier la catalyse, reposent sur des réactions d'oxydoréduction qui impliquent un transfert de charges entre les électrodes et la

solution. Elles déterminent entre autres, si un matériau possède des propriétés catalytiques pour une réaction donnée en fonction des conditions testées et si elles sont durables. Des techniques analytiques complémentaires sont généralement utilisées pour quantifier les produits, observer le comportement et l'état de surface du matériau après la réaction et faire un bilan faradique de son efficacité. Le bilan faradique donne la fraction d'électrons utilisée pour former le ou les produits analysés, l'efficacité faradique et la spécificité des phases produites.

En milieu naturel, la réduction de l'eau en H_2 est le plus souvent couplée à l'oxydation du fer ferreux (Fe^{2+}) en fer ferrique (Fe^{3+}). L'électrochimie est un moyen efficace et rapide de fournir les transferts de charges nécessaires à la réduction de l'hydrogène de l'eau salée pour former des molécules d' H_2 en présence de potentiels catalyseurs. Le principe de l'électrolyse de l'eau est bien connu et permet à l'aide de deux électrodes et d'un courant électrique fixe de produire sur l'anode de l' O_2 et sur la cathode de l' H_2 (Figure V-2). L'intérêt des catalyseurs pour cet exemple réside en une formation plus efficace de l' H_2 pour un potentiel inférieur, et avec un meilleur rendement énergétique. En ajoutant du CO_2 , des composés carbonés réduits, comme le méthanol ou le méthane, peuvent éventuellement se former au niveau de la cathode par réduction du CO_2 .

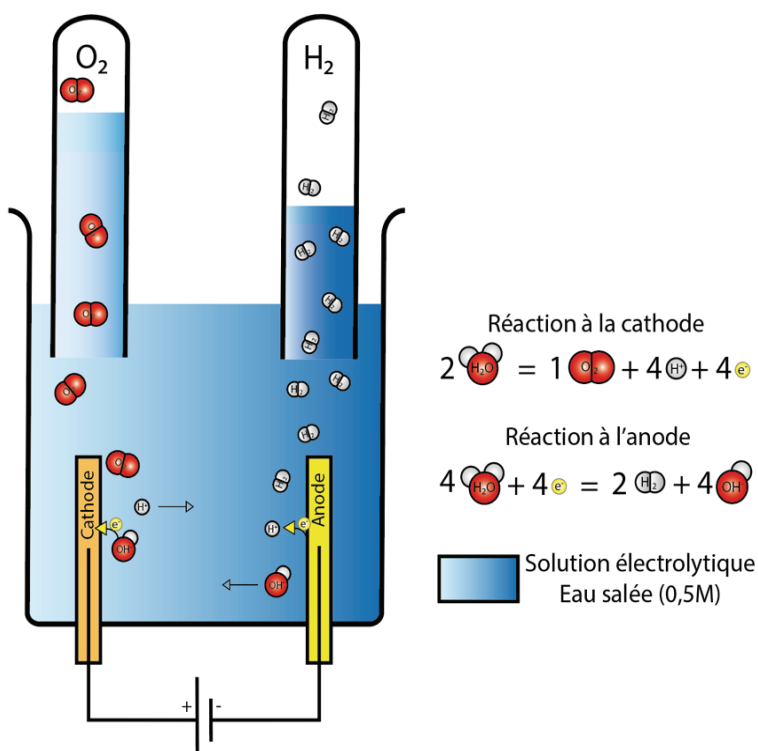


Figure V-2 Schéma explicatif du fonctionnement d'une cellule d'électrolyse de l'eau. Un courant électrique est imposé sur une anode et une cathode qui sont immergées dans une solution électrolytique (eau salée) permettant le transfert des charges. Sur l'anode la production d' O_2 est produite par l'oxydation des ions HO avec la réaction suivante ($2H_2O_{(aq)} = O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$). Et sur la cathode, la production d' H_2 est produite par la réduction des ions H^+ , par la réaction suivante ($4H_2O_{(aq)} + 4e^- = 2H_{2(g)} + 4OH^-_{(aq)}$). Globalement on retrouve ($2H_2O_{(aq)} = 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$).

L'électrolyse suit les lois de Faraday (1834), qui stipulent que :

- La quantité de substance produite (i.e. H₂, O₂) sur une électrode est proportionnelle à la charge fournie au système (i.e. quantité d'électricité).
- Les poids de divers corps séparés aux électrodes par la même quantité d'électricité sont entre eux comme leurs équivalents chimiques.

L'utilisation d'électrolyseurs est le moyen privilégié de production d'H₂ « propre » à partir d'électricité (voir chapitre I.1). Leur rendement est contrôlé par ces lois et pourrait atteindre en théorie 100 %. Même avec les meilleurs catalyseurs, cet objectif est inatteignable, notamment à cause des pertes d'énergie sous forme thermique.

Des rendements maximums de 80-90 % sont obtenus industriellement grâce à des catalyseurs au fonctionnement complexe : par l'électrolyse à haute température (700-1000 °C), où la décomposition des molécules d'eau se fait sous forme de vapeur au niveau de la cathode. Il existe aussi d'autres électrolyseurs qui sont maintenant développés avec un apport biologique bactérien.

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire d'Électrochimie Moléculaire (LEM) de l'Université Paris Diderot (Paris 7), en collaboration avec Marc Robert et Lydia Merakeb, selon deux méthodologies :

- La voltammétrie cyclique, qui permet d'identifier et classer les propriétés catalytiques des matériaux en fonction des conditions testées (catalyse de la réduction de l'eau et du CO₂) en scannant leur réponse électrochimique (variation de l'intensité du courant) pour différents potentiels imposés.
- L'électrolyse-chrono-ampérométrie, qui permet pour les échantillons les plus prometteurs de tester et suivre leur capacité catalytique en fonction du temps avec un potentiel fixé. Il est ainsi possible d'identifier si les minéraux présentent bien des effets catalytiques durables dans le temps ou s'ils s'altèrent. Une analyse chimique des produits liquides et gazeux a aussi été réalisée pour un nombre restreint d'échantillons.

Cette approche nécessite généralement des échantillons avec une surface réactionnelle importante et bien contrainte (chimie et taille de grain très contrainte, souvent sous forme de poudre synthétique). Des premières mesures de voltammétrie cyclique permettent d'étudier le potentiel catalytique des électrodes réalisées et leurs résistances. Les expériences doivent être reproduites avec des encres adaptées aux échantillons, et dans différentes conditions chimiques (e.g. pH, composition en éléments dissous), puis être testées par chrono-ampérométrie. Pour cette dernière, différents potentiels doivent être testés en fonctions des voltammogrammes obtenus, et ce sur des durées de plusieurs heures à plusieurs jours. Les liquides et gaz sont analysés et comparés à l'aide d'un bilan faradique (efficacité faradique, sélectivité des espèces produites). L'état de surface des électrodes est étudié en fonction des potentiels et des chimies afin de qualifier la résistance de notre matériau. Enfin pour quantifier leurs activités catalytiques, et leurs produits avec précision, d'autres expériences sont réalisées avec des cellules réactionnelles (e.g. *Tatin et al., 2016*) composées de deux sas séparés par une membrane échangeuse de protons. Chaque sas contient une électrode et la solution a un

apport contrôlé de gaz (par exemple CO₂) et deux sorties (H₂/CO/CH₄) et (H₂O₂/O₂). Le suivi de la charge, des volumes de gaz produits, et de la chimie des phases gazeuses et liquides est alors réalisé sur plusieurs jours. Le bilan faradique ainsi réalisé est précis et permet de qualifier le catalyseur. Enfin, il convient de déterminer les mécanismes catalytiques avec une étude pré et post expérience des électrodes, de l'état d'oxydation des surfaces minérales, ... afin d'identifier les étapes clés de la catalyse.

Pour des raisons de temps et d'objectif, nous avons opté pour une approche simplifiée afin de réaliser une classification relative des phases minérales en fonction de leur potentiel catalytique et tester leur durabilité sur des durées raisonnables. Le protocole et les conditions utilisées étant identiques pour toutes les mesures, les données sont directement comparables et permettent d'illustrer le potentiel de cette approche pour identifier les pistes d'étude en réacteurs HT (partie V.2). La quantification et les calculs de bilan faradiques qui nécessitent de connaître précisément les surfaces spécifiques de nos échantillons n'ont pas été possibles. De même que l'inter-comparaison de nos résultats avec d'autres études n'est possible qu'au premier ordre. Remonter aux mécanismes catalytiques aurait certainement nécessité une thèse à part entière.

V.1.2.1 Préparation de l'encre et des électrodes

Les poudres doivent être préparées sous forme d'encres que l'on viendra déposer sur les électrodes. Ces encres permettent de lier les poudres avec un polymère, le Nafion®, et des nanotubes de carbone appelés Black-carbone. Ils permettent, respectivement, le transfert de charges et le maintien des poudres sur les électrodes. La composition de l'encre utilisée durant ces expériences est la même pour toutes les poudres et est schématisée sur la *Figure V-3A*. Pour 1 ml d'encre, nous utilisons un mélange de 50 % d'éthanol avec 50 % d'éthylène glycol, dans lequel nous ajoutons 1 mg de nanotubes de carbone (MWCNTs), 10 µl de Nafion® et 20 mg de minéral. L'ensemble est mélangé dans un bain à ultrasons (5 min).

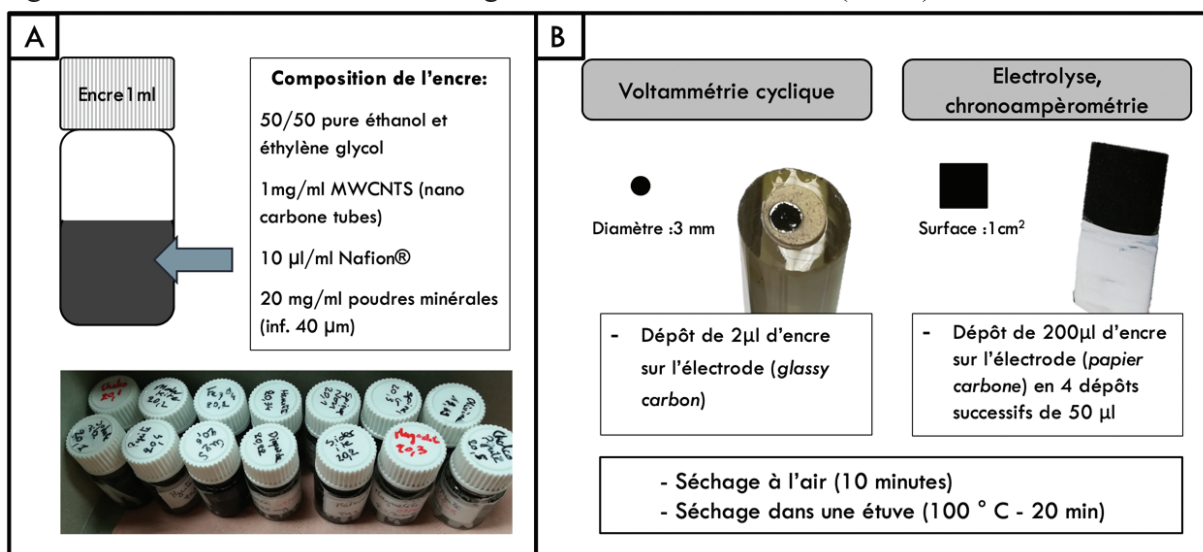


Figure V-3 A Synthèses des différents éléments entrant dans la composition de l'encre utilisée pour l'ensemble des expériences électrochimiques présentées dans ce travail. B Protocol et quantité d'encre déposée en fonction des électrodes utilisées, et donc des expériences réalisées (voltammétrie cyclique et électrolyse/chrono-ampérométrie).

Les encres sont ensuite déposées sur une électrode de travail. On dispose de deux types d'électrodes (*Figure V-3B*). La première est composée d'un disque de carbone vitreux (glassy-carbon) de 3 mm de diamètre que l'on utilise pour les expériences de voltammétrie cyclique. On y dépose 2 μl d'encre sur toute la surface. Cette électrode est nettoyée, repolie, lavée avec de l'éthanol et de l'acétone et baignée dans un bain d'éthanol sous ultrasons, à chaque mesure. La seconde électrode, à usage unique, est utilisée pour les expériences d'électrolyse / chrono-ampérométrie. Elle est composée d'un papier de carbone de 2 x 1 cm^2 connectée au circuit avec une pince et un fil électrique. Le fil électrique non isolé et la pince sont recouverts de téflon pour les isoler. Sur le cm^2 restant, on dépose en plusieurs fois 200 μl d'encre, pour recouvrir intégralement la surface du papier. Les électrodes sont ensuite séchées dans une étuve à 100 °C.

V.1.2.2 Expérience de voltammétrie cyclique

Le montage expérimental de voltammétrie cyclique est composé d'une cellule expérimentale, de trois électrodes, d'un système réfrigérant et d'un potentiostat relié à un ordinateur (*Figure V-4*). La cellule est constituée de deux sas : un extérieur dans lequel circule l'eau du système de refroidissement et un second qui sert de système expérimental. Le sas expérimental contient une solution électrolytique (NaHCO_3 0,5 m) saturé en Argon ou en CO_2 dans laquelle sont immergées les électrodes. Le système est ouvert et contient une arrivée en gaz qui flush la solution, ainsi qu'une sortie dirigée vers l'extérieur. Deux conditions expérimentales ont été testées avec la même solution électrolytique pour étudier les deux réactions :

1. La réduction des protons et la production d' H_2 . Dans ce cas la cellule expérimentale est saturée en argon.
2. La réduction du CO_2 , qui comporte aussi la réduction des protons et la production d' H_2 . La cellule expérimentale est alors saturée en $\text{CO}_{2(\text{g})}$.

L'approche utilisée dérive de *Tatin et al., (2016)*. Trois électrodes sont utilisées :

3. Une électrode de référence (Ag/AgCl) qui, avec la contre électrode, permet au potentiostat d'obtenir le potentiel de référence dans les conditions appliquées.
4. Une électrode de travail sur laquelle est déposé notre échantillon et qui fonctionne avec la contre électrode.
5. La contre électrode composée de platine, dans l'expérience de chrono-ampérométrie, est insérée dans un tube de verre disposant d'un embout perméable aux charges. L'oxygène produit sur cette contre électrode est évacué à l'extérieur du système réactionnel.

Le but de ces expériences est d'étudier la réduction de l'eau et/ou du CO_2 . La réaction de réduction qui consiste en un gain d'électron, se traduit par une intensité du courant faradique négative. Lors d'une expérience d'électrochimie, les électrons sont directement

échangés par transfert de charge entre les électrodes et l'espèce électro-active. Le transfert se fait à proximité des électrodes et est ainsi dépendant des mécanismes de transport de matières dans le solvant (conduction, diffusion, et convection).

Voltammétrie cyclique:

Mesure de l'évolution du courant faradique (lié aux processus d'oxydo-réduction des espèces chimiques présentes) créée en réponse au potentiel cyclique imposé.

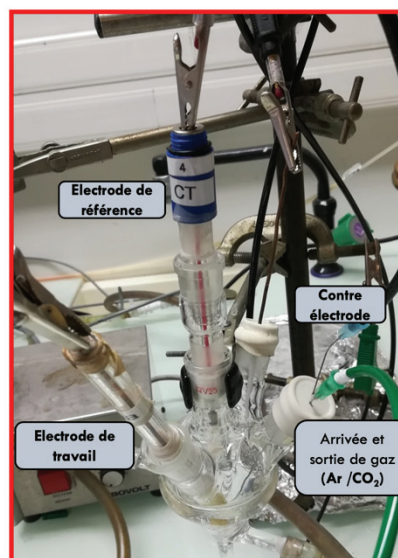
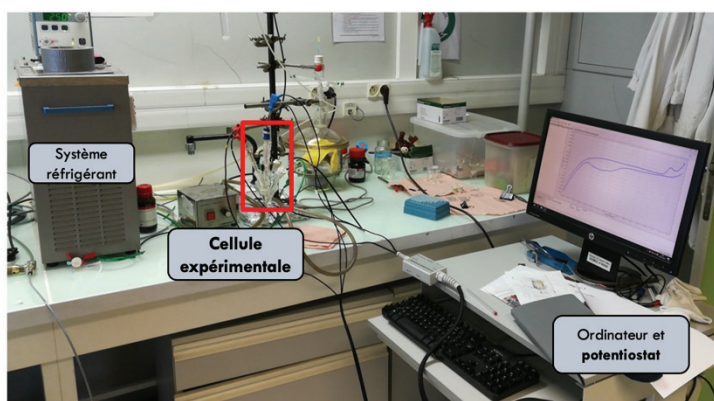


Figure V-4 Photographie de l'ensemble du setup expérimental, avec l'ensemble des composantes, et un agrandissement centré sur la cellule et l'organisation des électrodes / arrivée et sortie des gaz.

L'expérience est basée sur l'imposition d'un potentiel variable compris entre 0 et -1,6 volts (le sens de l'évolution de l'intensité du courant faradique suit les flèches rouges sur la Figure V-5), domaine de potentiel où se produisent principalement les réactions de réduction (flèches vertes sur la Figure V-5). Lors du retour de potentiel de -1,6 à 0 V, on observe des courants faradiques plus faibles, voire positifs, produits par des réactions d'oxydation (flèches orange sur la Figure V-5). En l'absence de matériau test (cf. résultats avec le glassy-carbon® seul), seule la partie permanente de l'expérience ; Le glassy-carbon® entre en contact avec la solution. Cette mesure sert ainsi de référence sans matériau test. Le courant faradique correspond au courant généré par la réduction ou l'oxydation d'un composé chimique à l'interface d'une électrode (transfert de charge). Pour une électrode de travail vide (glassy-carbon® seul), il est alors nul car similaire au courant mesuré sur l'électrode de référence, mais présente toutefois un courant très faible pour un potentiel proche de -1,6 V amorçant le mur de l'eau. En effet, à partir de -1,6 V le potentiel est suffisant pour réduire seul l'eau en H₂. Comme il s'agit du solvant de l'électrolyte, ses courbes d'oxydation et de réduction constituent des « murs » indépassables puisqu'il est impossible d'étudier les processus ayant un potentiel dépassant ce mur du solvant. Lorsque l'on retourne vers des valeurs positives, le courant faradique devient positif, produit par les étapes d'oxydations qui se prolongent au-delà de 0 V. Pour étudier les réactions d'oxydation, on fait varier le courant positivement, et qui serait limité par un second mur de l'eau.

L'ensemble des électrodes est connecté au potentiostat. Pour chaque point de mesure, le courant faradique créé par la présence du minéral est mesuré ; le potentiel mesuré sur l'électrode de référence est soustrait au potentiel mesuré sur l'électrode de travail. Ainsi, plus

le courant faradique est négatif pour un potentiel donné, plus la réaction de réduction cède des charges, et donc meilleur est le potentiel catalytique de la phase testée pour la réduction de l'eau ou du CO₂.

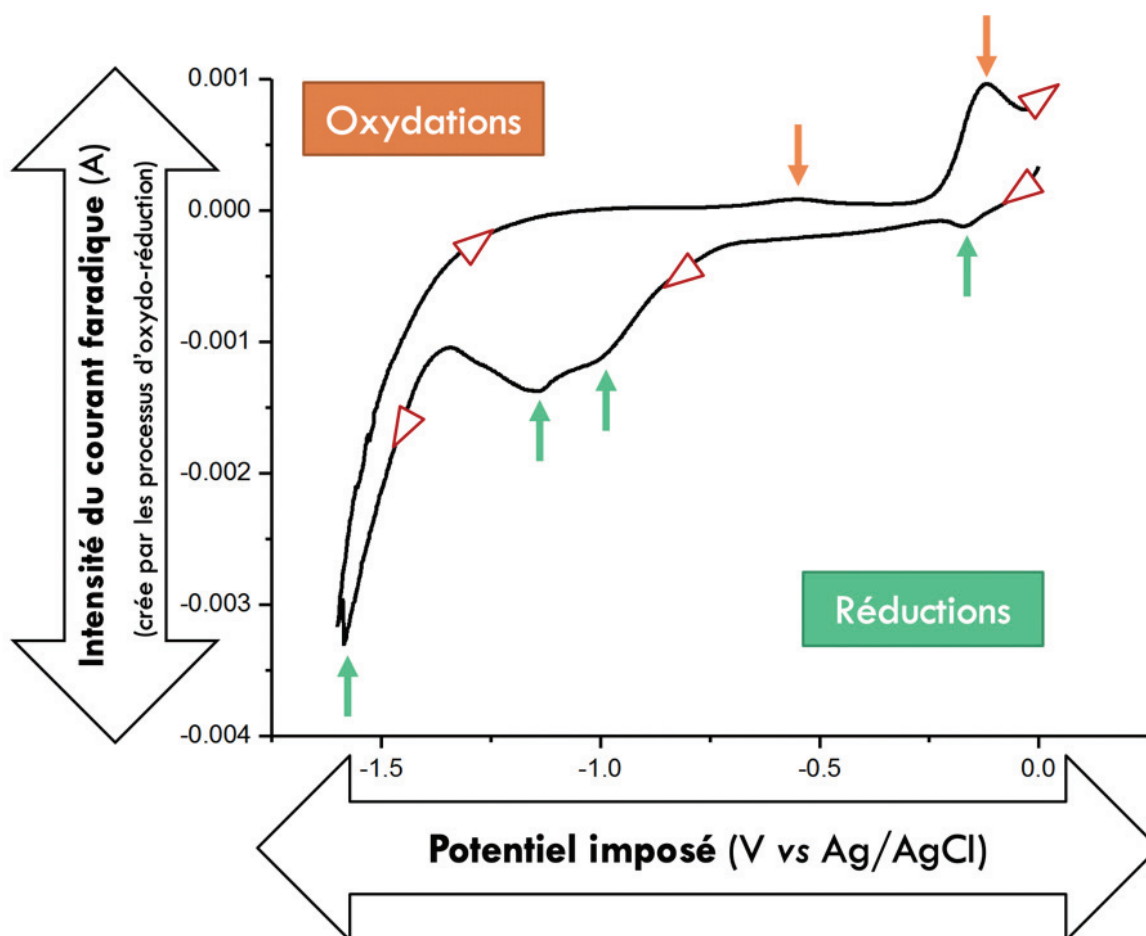


Figure V-5 Exemple de voltammogramme obtenu. Les flèches vertes correspondent à des réactions de réduction, qui fournissent des charges négatives supplémentaires, les flèches orange correspondent aux réactions d'oxydation qui fournissent des charges positives, et enfin les flèches au contour rouges correspondent au sens d'enregistrement du courant faradique durant l'expérience allant de 0 à -1,6 V.

Les expériences sont réalisées avec des encres de compositions similaires, et avec une vitesse de balayage variable de 50, 100, 300 et 500 mV/s. En fonction du minéral testé le courant faradique mesuré varie. Pour une vitesse de balayage donnée les résultats sont inter-comparables au premier ordre. Avant toute mesure, la solution est flushée durant 20 minutes. Une étape d'IR compensation, programme qui permet d'obtenir la compensation ohmique C, que l'on doit fournir au système pour compenser la chute de tension liée à l'effet isolant de notre matériau. Il s'agit de pallier une chute de tension du courant (I) causée par la résistance du milieu dont la valeur est notée (R). Cette compensation permet d'obtenir des voltammogrammes précis, moins bruités et d'éviter toute déformation du signal.

Les voltammogrammes obtenus pour différentes expériences dans la même cellule électrochimique, avec les mêmes protocoles et une vitesse de balayage de 100 mv.s^{-1} sont présentés sur les *Figure V-6, Figure V-7, et Figure V-8*.

Il est possible de comparer directement les voltammogrammes entre eux afin de trier nos matériaux selon leur potentiel catalytique pour la catalyse de la réduction de l'eau (formation de H_2) d'une part (*Figure V-6*) et cette même réduction conjuguée avec la réduction du CO_2 , d'autre part (*Figure V-7*). La *Figure V-8* permet de comparer les réponses catalytiques sous atmosphère d'argon et de CO_2 des 8 phases présentant une activité catalytique claire. Le glassy-carbon correspond à notre référence sans les matériaux tests et donne le niveau de base du courant faradique mesurable dans des conditions non catalytiques.

Pour les expériences portant sur la réduction de l'eau par hydrolyse (*Annexe 11 et Figure V-6*), 6 de nos 14 échantillons ne montrent pas de potentiel catalytique, à savoir l'olivine, la sphalérite, le spinelle chromifère, le diopside et le spinelle noir. Ils présentent des intensités de courant faradique nulles à très faibles. Les autres échantillons montrent des activités catalytiques d'intensités différentes que l'on peut diviser en deux groupes. Les intensités du courant faradique les plus négatives attestent de la plus grande efficacité catalytique de la magnétite synthétique (Fe_3O_4) et de la magnétite naturelle, puis de la chalcopirite et de l'hématite. On retrouve ensuite un second groupe de minéraux avec une efficacité catalytique moindre : la malachite et la chalcocite synthétique (Cu_2S) qui présentent un potentiel similaire à la pyrite et à la météorite sidérite.

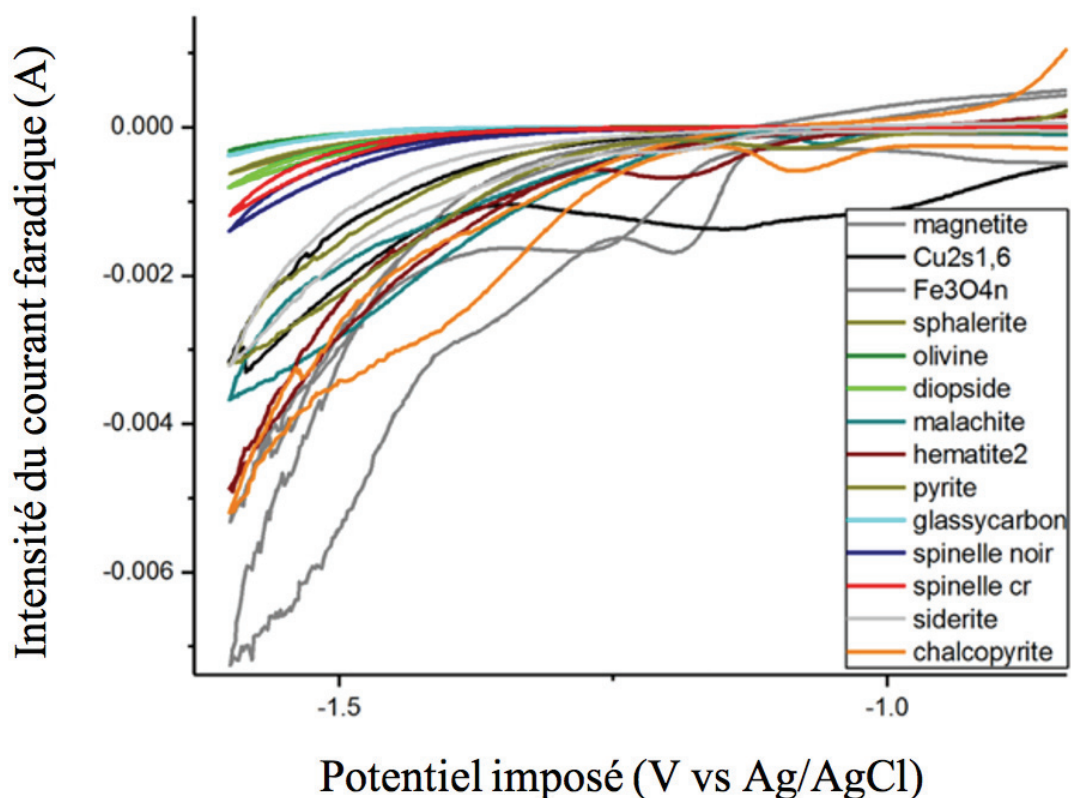
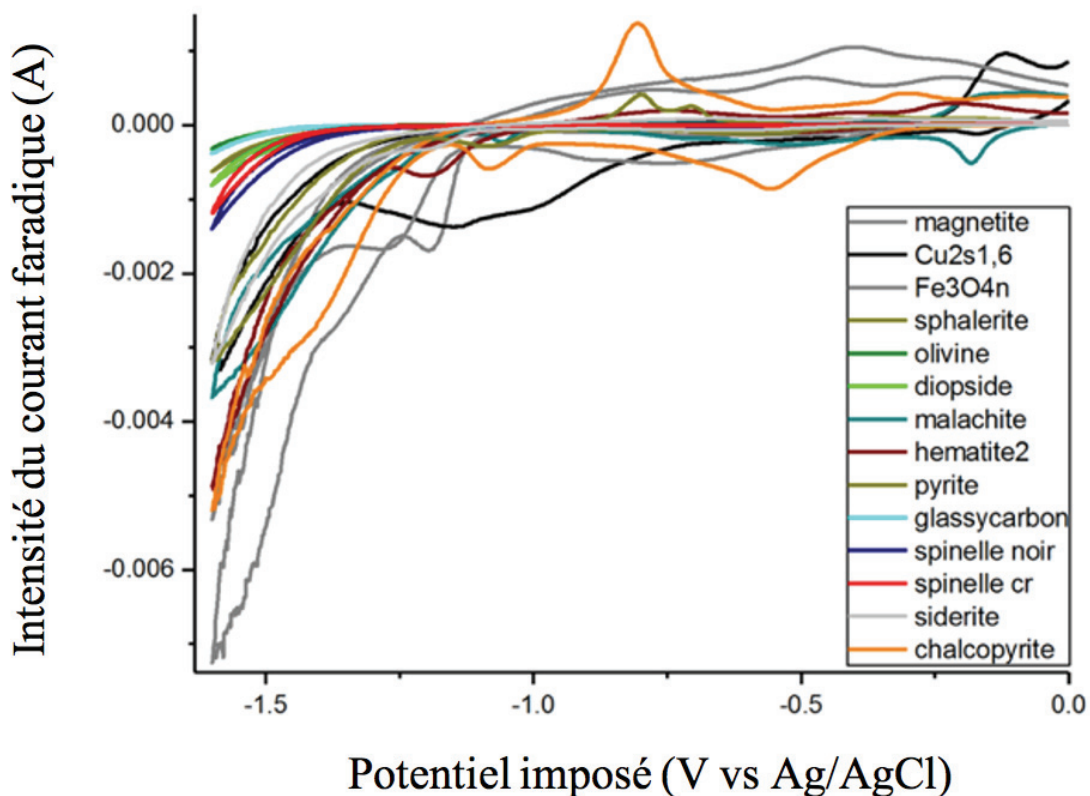


Figure V-6 Voltammogrammes compilés de l'ensemble des expériences portant sur la réduction de l'eau hydrolysée et réalisés dans des conditions expérimentales et protocolaires identiques (vitesse de balayage de $100 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$). En haut, les voltammogrammes sont tracés sur leur potentiel réducteur c'est à dire entre -1,6 et 0 V, avec sur la figure du bas un zoom entre -1,6 et -1 V réalisé afin de mieux observer les potentiels faradiques mesurés sur cette gamme.

La différence entre la magnétite synthétique et naturelle est liée à leur différence de taille de grain (nanométrique à micrométrique), avec un courant faradique beaucoup plus négatif pour la magnétite synthétique. Les différentes étapes de réductions observées sur les voltammogrammes sont similaires, ce qui confirme que les magnétites naturelles et synthétiques ont les mêmes capacités catalytiques modulo la taille des grains (cf. *Annexe 11 et Figure V-8*). L'activité catalytique de la chalcopirite et l'hématite varient légèrement en fonction du potentiel imposé mais sont proches (même pics de réduction du fer et valeur finale proche autour de -0,0075 A). Le Cu_2S présente un potentiel faradique légèrement plus important entre -0,8 et -1,2 V mais comme il s'agit d'une poudre synthétique d'une taille de grain nanométrique, la valeur en absolu de l'intensité du courant faradique n'est pas directement comparable avec les autres échantillons naturels. La chalcopirite montre une plus forte réduction vers -0,6 V. La malachite a une activité catalytique intéressante aux alentours de -0,2 V (et dans de moindre mesure -1 V) potentiellement liée à la réduction du cuivre ; on observe le même pic pour le Cu_2S à -0,2 V. On observe aussi une possible réduction du soufre visible sur la pyrite, le Cu_2S et la chalcopirite autour de -1,1 V. Les autres phases ne présentent pas d'étapes intermédiaires très marquées. La distinction entre chaque test est plus rapide sur le voltammogramme compilé et son grandissement (*Figure V-6*).

Pour les expériences portant sur la réduction de l'eau et du CO_2 (*Annexe 12, et Figure V-7*), les 6 mêmes échantillons ne montrent pas non plus d'activité catalytique remarquable (olivine, sphalérite, diopside, spinelle chromifère, diopside et spinelle noire). L'olivine et la sphalérite ont un effet plutôt isolant et rendent l'électrode moins réceptive qu'en leur absence (intensité du courant faradique inférieure à celle de du glassy-carbon® seul). Pour les autres échantillons, on observe des activités catalytiques importantes mais d'intensités et de variabilités différentes (*Figure V-8*). La présence du CO_2 impacte leurs intensités faradiques mais ne change pas l'ordre relatif des différentes phases testées. A l'exception de l'expérience avec le Cu_2S pour laquelle la présence de CO_2 impacte beaucoup sur son activité catalytique (l'origine de cet impact n'a pas été déterminé dans ce travail, il peut provenir d'effet de surface, de la stabilité du Cu_2S en présence de CO_2 , ou d'autre mécanismes réactionnels). Seules l'hématite et la magnétite présentent une activité catalytique légèrement inférieure d'environ 1/3 en présence de CO_2 , les autres éléments (sauf Cu_2S) ont une augmentation de l'ordre de 0,001 A relatif. Les intensités moyenne du courant faradique les plus importantes sont celles de l'hématite, de la chalcocite synthétique (Cu_2S), de la magnétite synthétique (Fe_3O_4), et la chalcopirite. On retrouve ensuite la malachite très proche de la magnétite naturelle, la météorite sidérite et la pyrite aussi très similaire. Sur la *Figure V-8*, la comparaison des valeurs de potentiel des différents épisodes de réduction et d'oxydation associés à la chimie de la phase testée m'a permis d'émettre des hypothèses quant aux réactions de réduction et d'oxydation observés sur ces huit échantillons. Pour les déterminer précisément il faudrait toutefois réaliser des expériences complémentaires à potentiel fixe pour étudier l'état d'oxydation des surfaces du matériau. La différence des intensités observées en présence de CO_2 est liée à la réduction de celui-ci conjointement à la réduction de l'eau.

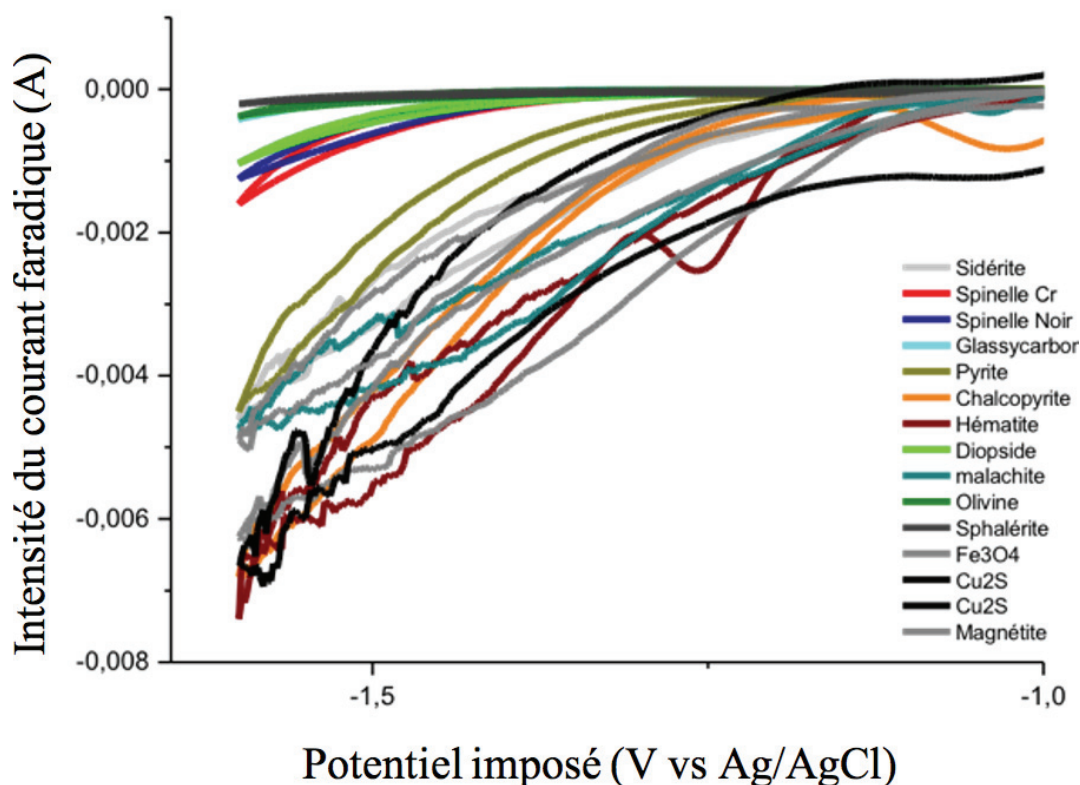
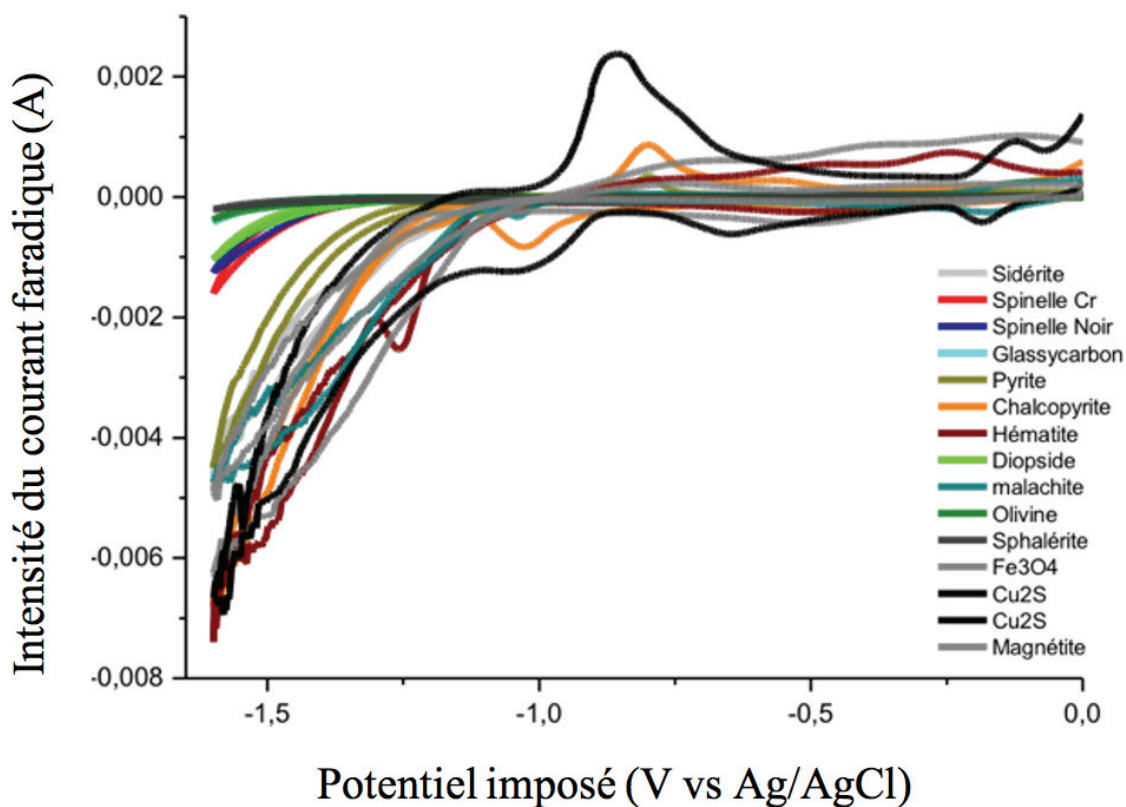


Figure V-7 Voltammogrammes compilés de l'ensemble des expériences portant sur la réduction du CO₂ conjointe à l'hydrolyse et réalisée dans des conditions expérimentales et protocolaires identiques (vitesse de balayage de 100 mv.s⁻¹). En haut, les voltammogrammes sont tracés sur leur potentiel réducteur c'est à dire entre -1,6 et 0 V, avec sur la figure du bas un zoom entre -1,6 et -1 V réalisé afin de mieux observer les potentiels faradiques mesurés sur cette gamme.

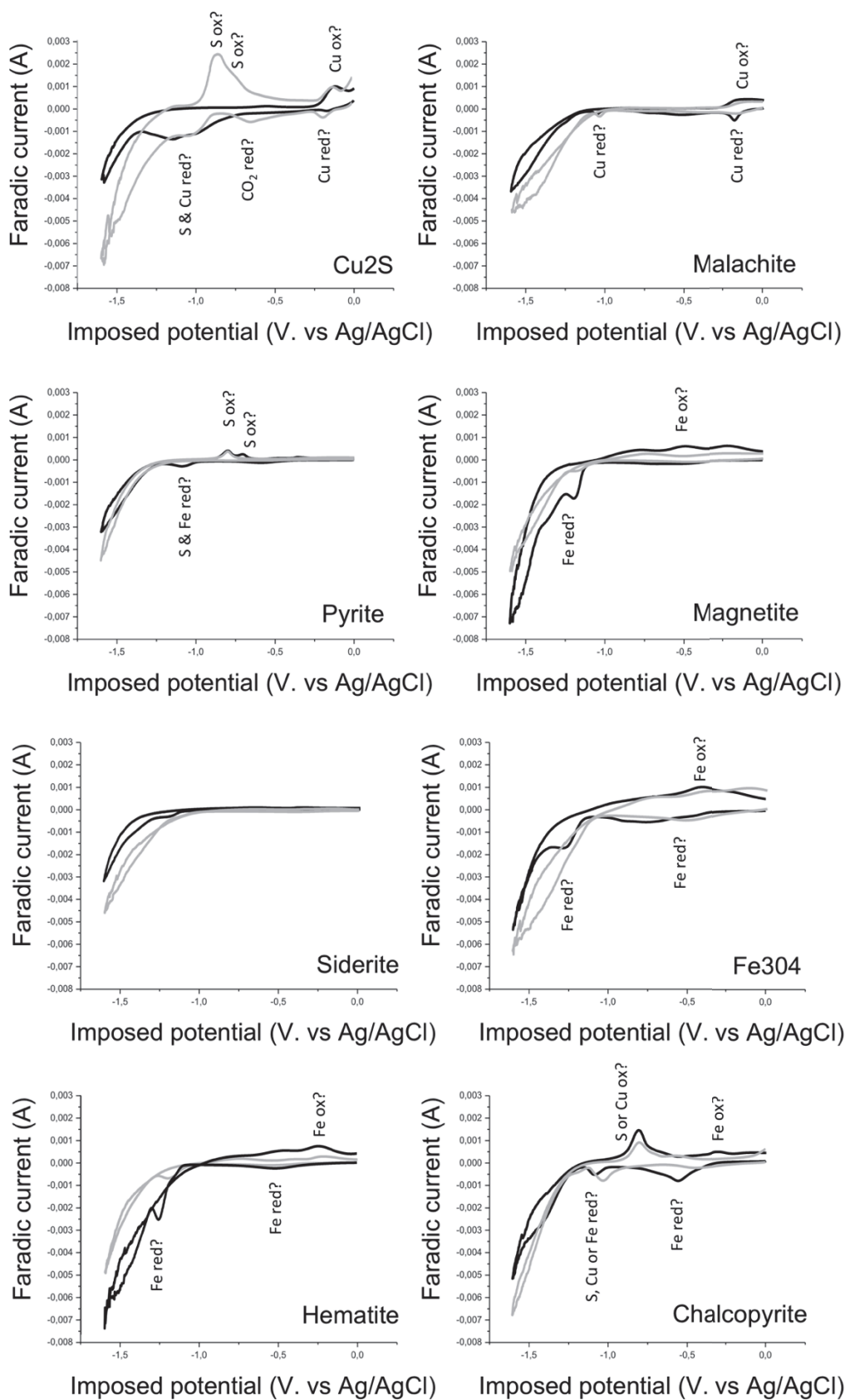


Figure V-8 Voltammogrammes des 8 échantillons présentant une activité catalytique. Les voltammogrammes sont obtenus avec une vitesse de balayage de 100 mV/s et sous atmosphère d'argon (noir) pour la catalyse d'H₂ ou de CO₂ (gris) pour sa catalyse conjointe à celle de l'H₂.

V.1.2.3 Expériences d'électrolyse / chrono-ampérométrie

Aussi appelée électrolyse à potentiel contrôlé, le montage de cette expérience est proche de celui précédemment décrit. Il est composé d'une cellule expérimentale close, de trois électrodes (les mêmes que précédemment), d'une réserve de gaz, et d'un potentiostat couplé à un ordinateur (Figure V-9). Contrairement à la voltammétrie cyclique, on analyse les composés produits par l'expérience, le suivi de la production d'H₂ et de la réduction du CO₂ peut donc se faire avec le même setup. La cellule est remplie d'une solution électrolytique (NaHCO₃ 0,5 m) et saturée en CO₂ et comporte des électrodes immergées. L'électrode de travail est continuellement agitée, ce qui permet le transfert des électrons. Le système est fermé et contient seulement un réservoir de gaz couplé à un réservoir d'eau. L'O₂ est formé dans un système isolé de la cellule.

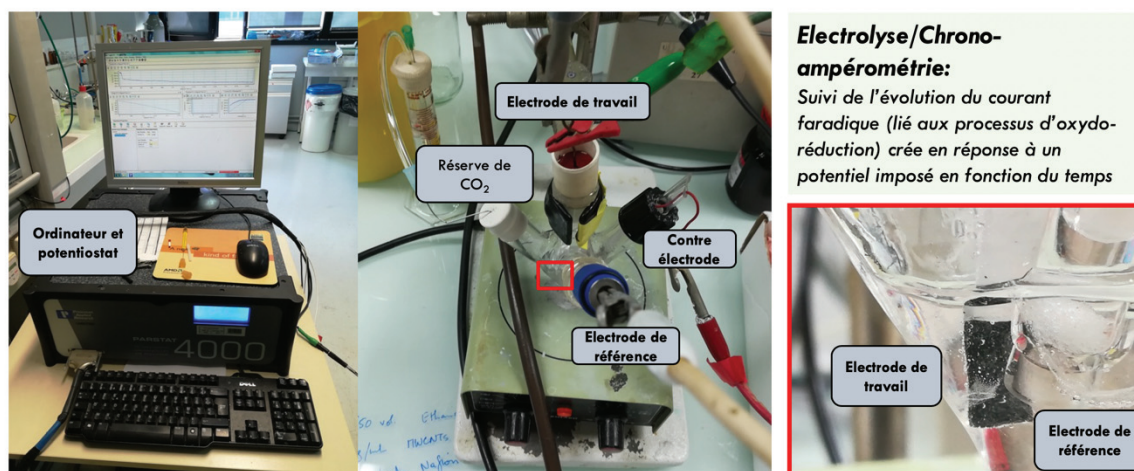
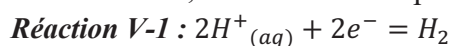
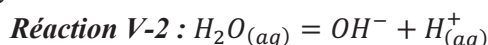


Figure V-9 Photographie de l'ensemble du setup expérimental, avec l'ensemble des composantes, et un agrandissement centré sur la cellule et l'organisation des électrodes qui sont très rapprochées. La solution électrolytique est agitée en continu et saturée par une atmosphère de CO₂. La cellule est fermée et un sas mobile contient une réserve de CO₂ pour pallier sa consommation durant la réaction, et quantifier sa consommation dans le temps. La contre électrode (fil de platine) est isolée dans une électrode en verre pour que l'oxygène produit ne se mélange pas avec les autres produits de la réaction.

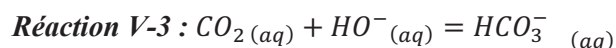
La production d'H₂ entraîne une chute de la pression qui est suivie par l'estimation du volume de gaz réinjecté pour compenser cette perte. Cette chute de pression se produit durant l'expérience lorsque l'on réduit les protons dans une solution électrolytique saturée en CO₂ car pour la production d'une molécule d'H₂, on consomme 2 protons (Réaction V-1) :



Ce qui entraîne la réaction d'autoprotolyse de l'eau (Réaction V-2) et donc la formation de 2 ions hydroxydes :



Ces deux ions réagissent avec deux molécules de CO₂ présentes pour former deux ions bicarbonates (Réaction V-3).



Donc pour produire une molécule d'H₂, deux molécules de CO₂ sont consommées ce qui induit une chute de la pression dans la cellule fermée.

Le potentiostat impose un potentiel choisi par rapport au voltammogramme, la charge totale et le potentiel faradique sont mesurés en fonction du temps (*Figure V-10 A, B, C*). Les électrodes de travail et de référence sont disposées le plus près possible pour optimiser le signal. L'évolution du courant faradique en fonction du temps permet de suivre l'évolution du comportement de notre minéral (*Figure V-10 D*) et donc sa capacité catalytique (stabilité, intensité) pour laquelle 3 scénarii théoriques sont possibles :

1. Le cas idéal, le courant créé est stable au cours du temps,
2. Le cas parfait, le courant augmente avec le temps (donc est de plus en plus négatif), i.e. le matériau est de plus en plus performant,
3. Le cas plus classique, le courant diminue avec le temps, i.e. le matériau se décompose, ou présente un dépôt de surface, ce qui induit une diminution de son efficacité dans le temps qui se traduit par une chute de l'intensité du courant (en absolue).
- 4.

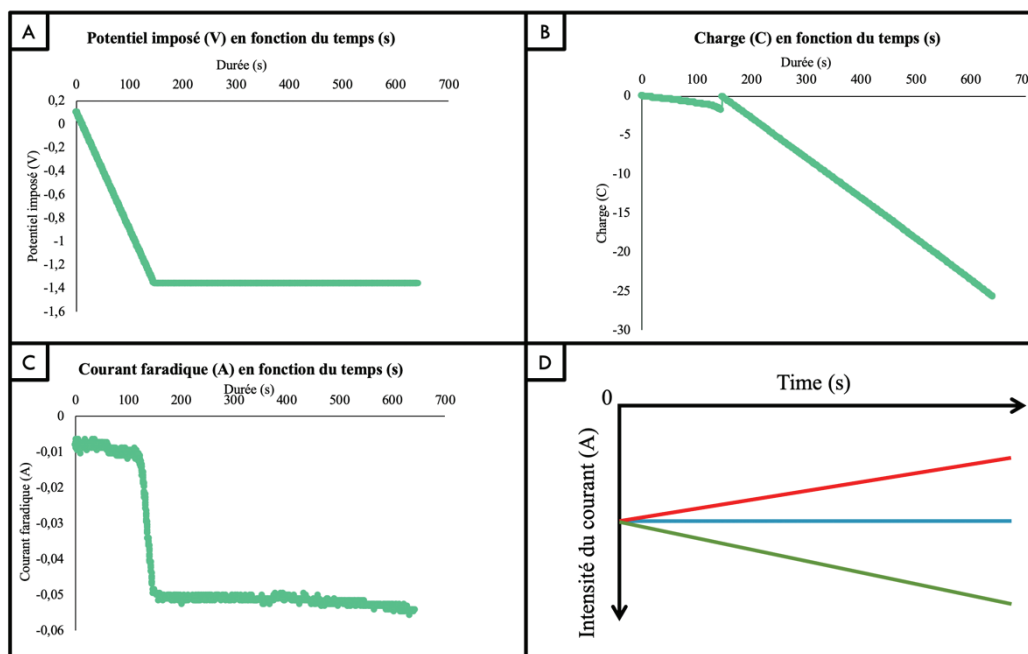


Figure V-10 Exemple de données issues d'une électrolyse-chrono-ampérométrie. Le potentiel imposé en volt (A) ainsi que la charge totale en coulomb (B) et l'intensité du courant faradique en ampère sont suivis en fonction du temps. (C) exemple de mesure du courant faradique en fonction du temps. L'évolution du courant faradique qui nous intéresse peut suivre 3 tendances théoriques schématisées en (D) : En vert, le courant augmente avec le temps, le matériau mûrit et devient de plus en plus efficace ; En bleu la situation idéale, le courant est stable dans le temps, le matériau ne se décompose pas et démontre un effet catalytique continu et stable ; En rouge, le cas moyen vers lequel tous les systèmes finissent par converger, le matériau se décompose, ou présente un dépôt de surface, ce qui induit une diminution de son efficacité dans le temps.

Comme la cellule est close, la composition du gaz et de la solution peut être analysée au cours du temps, et à la fin de l'expérience un bilan chimique complet peut être réalisé pour les gaz et les espèces présentes en solutions à l'aide d'un GC-MS (Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse) et d'une ICS (Chromatographe ionique) représentés sur la *Figure V-11*.

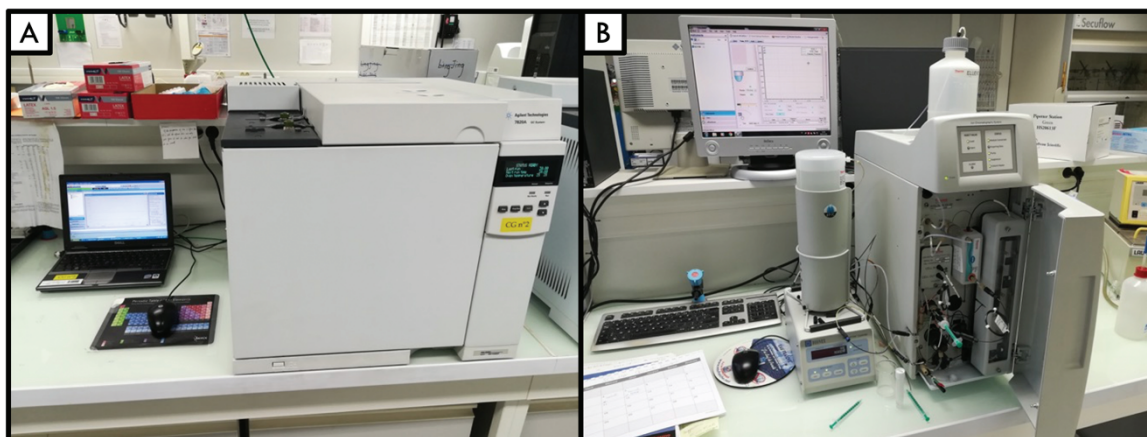


Figure V-11 A Chromatographe gazeux Agilent 7820A équipé d'un détecteur TCD (thermal conductivity detector) équipée d'une colonne CP-CarboPlot P7 (27,46 m, 25 µm). La température est de 150 °C au niveau du détecteur et de 34 °C dans le four. Le gaz vecteur est de l'argon (9,5ml/min à 0,4 bar). On injecte manuellement 250 µl de gaz, ce qui permet l'identification et la quantification des gaz produits (H₂, CO, CO₂, ...). B Chromatographe ionique (ICS). Permet la détection des espèces ioniques présentes dans la solution.

Les expériences d'électrolyse /chrono-ampérométrie ont été réalisées sur les minéraux les plus prometteurs que sont la chalcoppyrite, la magnétite synthétique, l'hématite et la météorite sidérite. Dans l'ensemble ces quatre matériaux ont été très stables et ont montré une maturation dans le temps - l'intensité du courant faradique est de plus en plus négative. Les potentiels utilisés ont été choisis en fonction des étapes de réduction ; les plus fortes observées par voltammétrie cyclique. Ils sont ainsi de -1,4 V pour la chalcoppyrite, -1,35 V pour la magnétite synthétique, -1,25 V pour l'hématite et -1,4 V pour la sidérite. D'autres potentiels auraient pu être testés sur des expériences plus longues vu que l'intensité du courant faradique est environ de moitié inférieure.

Tableau V-2 Composition des gaz analysées dans les expériences de chrono-ampérométrie. Le CO et le CH₄ n'ont pas été identifiés

	Durée (s)	H2 (µL)	H2 (%)	Air (µL)	Air (%)	CO2	CO2 (µL)	CO2 (%)
sidérite	2150	6.72	2.69	1.85	0.74	1526	57.82	23.13
sidérite	3600	6.77	2.71	79.96	31.98	920.9	34.90	13.96
Chalco2	1980	53.91	21.56	0.78	0.31	4570.8	173.20	69.28
Chalco2	3200	109.30	43.72	3.90	1.56	3706.7	140.46	56.18
Hématite 1	930	39.53	15.81	1.11	0.44	6081.7	230.45	92.18
Hématite 2	2486	136.76	54.70	5.44	2.18	3076.1	116.56	46.63
Hématite 2	2720	121.29	48.52	2.32	0.93	2974	112.69	45.08
Hématite 2	3732	99.44	39.78	18.52	7.41	4112.3	155.83	62.33
Fe3O4	6400	19.70	7.88	3.23	1.29	6138.9	232.62	93.05

volume prélevé = 250 µL

Bien que sous atmosphère de CO₂, seul de l'H₂ a été produit dans la phase gaz (**Tableau V-2**) de l'ensemble des expériences (spécificité de 100 %). L'analyse de l'air correspond à la concentration en O₂ et N₂, son augmentation dans l'expérience avec la sidérite est la conséquence d'une fuite dans le système expérimental (**Tableau V-2**). L'hématite, la chalcoppyrite et la sidérite présentent donc une activité catalytique favorable à la formation d'H₂, à partir de la libération de charge favorisant la réduction de l'eau. Les couples

réactionnels d'oxydo-réduction semblent principalement liés à la présence fer, cuivre et soufre (formation de S^0 , CuS , $Cu^0 Fe^{2+}$ observé pour la chalcoppyrite dans l'étude de *Liu et al.*, (2019)). Le CO_2 a quant à lui eu tendance à être consommé, pour former des composés dissous. Cette réduction du CO_2 est à l'origine des différences observées dans les voltammogrammes (*Figure V-8*).

Dans l'analyse des liquides, on retrouve pour la chalcoppyrite, la magnétite synthétique, et l'hématite la détection d'un composé non indexé, ni étalonné en interne. D'après des comparaisons avec des données obtenues par d'autres doctorants du LEM, il pourrait s'agir de formate. Pour en être certain il faudrait refaire les expériences et analyser les liquides obtenus avec une calibration faite sur une solution de formate. À la suite d'un problème instrumental fatal sur le logiciel qui gère le potentiostat, une grande partie des données acquises ont été perdues (la sauvegarde des données était illisible faute de logiciel compatible présent sur l'ensemble du LEM). Ne s'agissant que des chrono-ampérogrammes et ayant réussi à sauver ceux de l'hématite et la magnétite, nous n'avons pas refait les expériences. Les résultats étaient similaires et sont visibles sur les exemple disponibles (*Figure V-12*). L'expérience avec l'hématite sur une tension de -1,25 V, présente un pic à 101 secondes qui est lié à une bulle d'air collée sur l'électrode. On peut voir que le courant mesuré atteint rapidement un plateau et est stable durant toute la durée de l'expérience. Cela indique que notre matériau ne se désagrège pas et est déjà à son maximum de productivité. Pour l'expérience avec la magnétite et une tension de -1,35 V, on observe cette fois-ci que le courant mesuré est de plus en plus négatif, et donc de plus en plus important. Notre magnétite synthétique mûrit donc durant l'expérience et devient de plus en plus catalytique. Ces expériences sont courtes (environ 1h), pour estimer leur potentiel sur le long terme il faudrait les répéter dans un setup expérimental différent permettant une expérience et une acquisition sur une durée pouvant aller jusqu'à une semaine. Quoiqu'il en soit, ces résultats démontrent que les matériaux, la chalcoppyrite, la magnétite, l'hématite et la météorite sidérite sont très stables, voire même devenaient plus matures (devenaient de plus en plus efficaces vu que l'intensité du courant faradique devient plus négative) pendant l'expérience, et donc avaient un effet catalytique.

Le bilan faradique calculé pour l'hématite montre une efficacité faradique de près de 70-100 % pour la production d' H_2 . La perte des données des autres expériences ne permet pas leur calcul de bilan faradique (nécessite notamment le calcul des charges cumulées). La stabilité du courant mesuré implique qu'il n'est pas lié à un effet réactionnel consommant nos échantillons. Nos échantillons n'ont pas réduit de manière significative le CO_2 sous forme de gaz ($CO-CH_4$), en revanche ils ont permis sa réduction sous la forme d'un ou plusieurs composés organiques dissous qui pourraient être du formate ou chimiquement proche du formate. Ces expériences d'électrolyses/chrono-ampérométrie ont donc permis de confirmer le potentiel catalytique des matériaux testés, et de démontrer un effet catalytique sur la réduction du CO_2 en une espèce organique dissoute proche du formate. La présence de ce composé peut être impliqué par la succession de différentes étapes réactionnelles de la réduction du CO_2 telle que décrit par *Seewald et al.*, (2006).

Des expériences plus longues auraient probablement permis de quantifier et préciser la formation de ce composé intermédiaire, et peut être même permis la production d'autres composés plus réduits. Par manque de temps et à cause des problèmes techniques exposés au-dessus, je n'ai pas pu réaliser ces expériences dans le temps imparti.

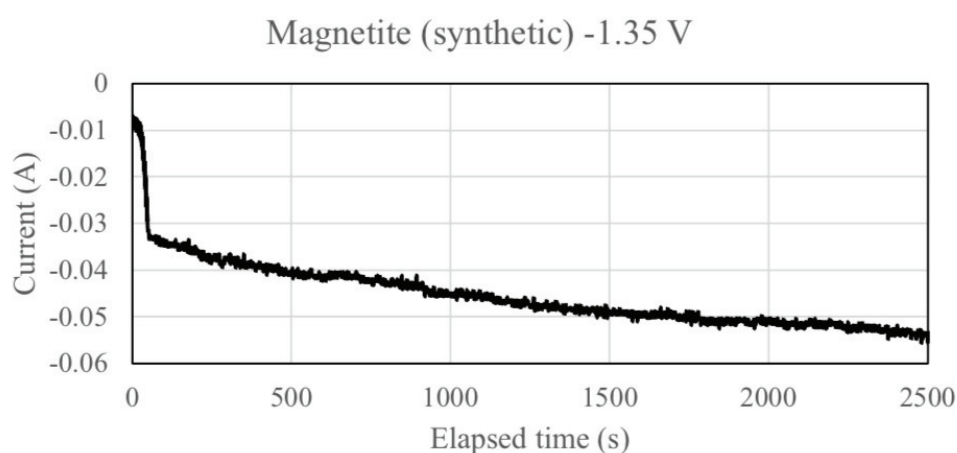
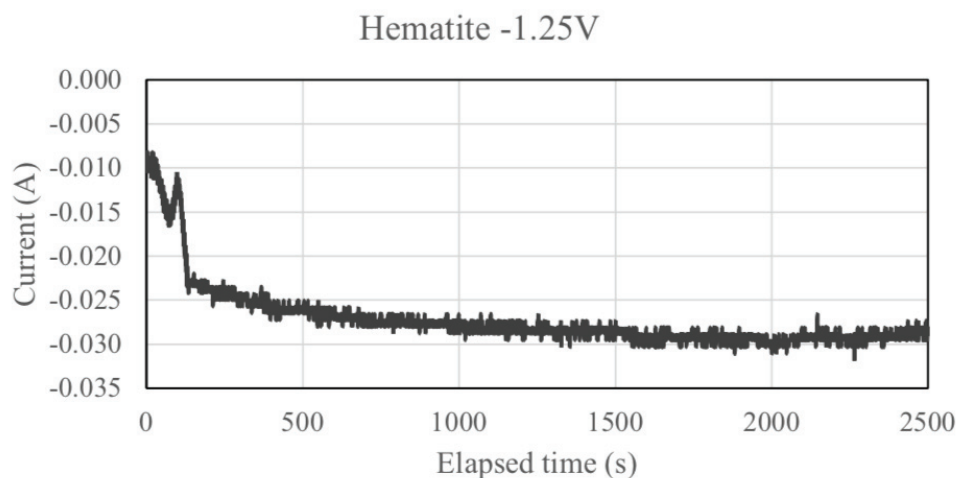


Figure V-12 Exemple de chrono-ampérométrie obtenue lors des expériences d'électrolyse/chrono-ampérométrie. En haut celui de l'expérience avec l'hématite sur une tension de -1,25 V, le pic à 101 secondes est lié à une bulle d'air collée sur l'électrode. On peut voir que le courant mesuré atteint rapidement un plateau et est stable durant toute la durée de l'expérience. En bas, l'expérience avec la magnétite et une tension de -1,35 V, cette fois-ci on observe que le courant mesuré est de plus en plus négatif, et donc de plus en plus fort.

V.1.2.4 Conclusion sur l'électrochimie

Les expériences d'électrochimies ont permis de caractériser les phases minérales naturelles souvent proposées comme catalyseurs de la production de H₂ lors de la serpentinisation. Les techniques mises en œuvre ci-dessus permettent rapidement de tester, quantifier et identifier les propriétés catalytiques de nos matériaux ainsi que leurs produits. Le protocole utilisé fonctionne tant pour les matériaux synthétiques que naturels, et permet de comparer facilement les données, moyennant les précautions que j'ai indiquées. La grande différence de taille de grain et donc de surface réactionnelle entre les phases synthétiques et naturelles rend difficile leur comparaison sauf pour l'identification des différentes étapes de

réduction. Ces expériences d'électrolyses/chrono-ampérométrie ont permis de confirmer le potentiel catalytique de certains des matériaux testés, tels que la chalcopirite, la magnétite, l'hématite, la météorite sidérite, la pyrite, la malachite et le Cu_2S (chalcocite synthétique), mais aussi de définir un effet catalytique sur la réduction du CO_2 en une espèce organique dissoute proche du formate.

Ils ont permis de confirmer un résultat de l'étude de la base de données expérimentale (chapitre II) qui n'indique pas d'effet catalytique du spinelle (chromifère ou non) sur la production d' H_2 contrairement à l'hypothèse soulevée par *Mayhew et al., 2013* qui propose que le transfert d'électrons entre Fe^{2+} et l'eau absorbée sur la surface de spinelles (spinelle, chromite, magnétite, gahnite) favorise la génération d' H_2 à basse température. La structure spinelle n'a pas de potentiel catalytique identifiable par électrochimie pour la formation d' H_2 , cependant les réactions d'oxydo-réduction des éléments qu'elle contient (e.g. Fer) ont un faible effet. La magnétite quant à elle présente bien un effet catalytique et fait naturellement l'objet d'une expérience de serpentinisation à 300 °C - 300 bars dans la partie qui suit.

La formation de ce composé intermédiaire (formate ou assimilé) lors de la réduction du CO_2 est particulièrement intéressante car la présence de ces phases intermédiaires (i.e. formate, acétate) est observée dans les domaines océaniques (*Lang et al., 2006; Russell et al., 2010; Seewald et al., 2006*). Leur présence résulterait de réactions intermédiaires de la réduction du CO_2 (*Seewald et al., 2006*). Les résultats d'électrochimie sont donc en bon accord avec les observations des fluides naturels. Ils sont aussi en accord avec les résultats de l'étude de la base de données qui a montré qu'il était difficile de former du méthane abiotique dans les expériences hydrothermales (chapitre II). En effet, les modèles thermodynamiques (cf. *Shock, 1993; Zolotov and Shock, 1999, 2000*) montrent qu'en l'absence de méthane et de graphite, dont la formation est inhibée cinétiquement à BT, des composés organiques intermédiaires se forment. Pour continuer sur cette réflexion et tenter de mieux comprendre les processus de formation du méthane abiotique, l'impact de l'acide formique lors de la serpentinisation a fait l'objet des expériences réalisées dans le chapitre VI.

Notre approche de recherche systématique de catalyseurs naturels de la production d' H_2 lors de la réaction de serpentinisation a donc largement bénéficié des expériences d'électrochimie, et nous avons retenu les trois phases minérales, la magnétite, la chalcopirite et l'hématite, qui démontrent des effets catalytiques les plus importants pour les expériences de serpentinisation. L'hématite et la magnétite présentent des résultats très proches avec des intensités de courant faradique les plus importantes mesurées dans cette étude (autour de -0,0075 A), pour la réduction de l'eau. La chalcopirite présente une intensité légèrement inférieure (autour de -0,005 A) pour la réduction de l'eau mais largement supérieure en présence de CO_2 (-0,007 A contre -0,005 A pour la magnétite et l'hématite). Seules les poudres de magnétite et de chalcopirite ont été testées *in situ* avec de la péridotite, dans des conditions (P, T) optimales (300 °C - 300 bars). La magnétite étant un produit de la réaction de serpentinisation, nous l'avons privilégié à l'hématite dont les résultats de l'étude électrochimique sont similaires, cependant celle-ci fera l'objet d'expérience future.

V.2 Partie 2 : Serpentinisation en présence de magnétite ou de chalcopyrite

Comme exposé dans la partie précédente, les tests électrochimiques réalisés à l'ambiante ont identifié la magnétite et la chalcopyrite parmi les phases naturelles les plus prometteuses pour la catalyse de la production de H₂. Dans cette partie, nous les avons introduites dans deux expériences de serpentinisation afin de vérifier et quantifier leur effet en conditions hydrothermales.

Remarque préliminaire : ces expériences, prévues pour durer environ 7 mois, comme celles du chapitre IV (avec Ni²⁺), ont été prématurément stoppées par une série de deux coupures de courant inopinées sur le campus de la Doua pendant la fermeture administrative d'août 2019 ; c'est-à-dire au bout de 5 mois environ. Elles ont causé un refroidissement du réacteur lors de la coupure, puis une remontée en température trop rapide lors du retour de l'électricité entraînant une température trop élevée et une pression interne supérieure à celle acceptée par le disque de rupture qui a joué son rôle de protection du réacteur (cf. description des autoclaves dans le chapitre III.1.1). Une fuite est alors apparue en sortie des tubes encore sous pression, entraînant un dégazage rapide et total du fluide. Les derniers prélèvements de fluides (présentés ci-après) datent d'environ 10 jours avant. En l'absence d'eau, la réaction s'est arrêtée au sein des solides, et les réactions minérales correspondant aux 5 mois de réactions ont pu être analysées et interprétées. A cela s'ajoutent des textures originales attribuées à la dépressurisation et qui ouvrent une discussion inattendue sur les effets d'un tel phénomène au sein de réservoirs en cours de serpentinisation comme éventuellement dans des contextes d'exploitations *in situ* d'H₂ natif.

Pour simplifier la lecture des résultats, ceux-ci sont séparés en deux parties, qui font suite au rappel du protocole : une première partie centrée sur les effets de la magnétite et de la chalcopyrite sur la réaction de serpentinisation et la production de H₂ associée. Et une seconde partie qui décrit les textures de dégazage liées à la dépressurisation du système pour les deux expériences.

V.2.1 Matériels et méthodes

Le protocole expérimental utilisé est identique à celui détaillé dans le chapitre III, et utilisé dans le chapitre IV pour les expériences sur le Nickel. Il s'agit de deux cellules en titane qui font office de cellules réactionnelles (*Figure V-13*) présentes dans un réacteur fermé de type Parr de 5 litres. Pour chaque cellule, la phase solide est composée de 40 g de poudre minérale dont 30 g de péridotite de Borée (Pinit) et 10 g de magnétite (expérience P&NaCl-Mgt) ou de chalcopyrite (expérience P&NaCl-Chalco). Les images MEB des poudres initiales sont présentées en *Annexe 13*, *Annexe 14* et *Annexe 15*, et les analyses EDX élémentaires (*Annexe 16*, *Annexe 17*). Les conditions testées sont les mêmes que celles du chapitre IV c'est à dire une température de 300 °C, une pression de 300 bars, une solutions initiale de NaCl de 0,55 m (*Tableau V-3*). Ces expériences seront comparées à l'expérience de référence (P&NaCl), sans catalyseurs potentiels, déjà décrite dans le chapitre IV.

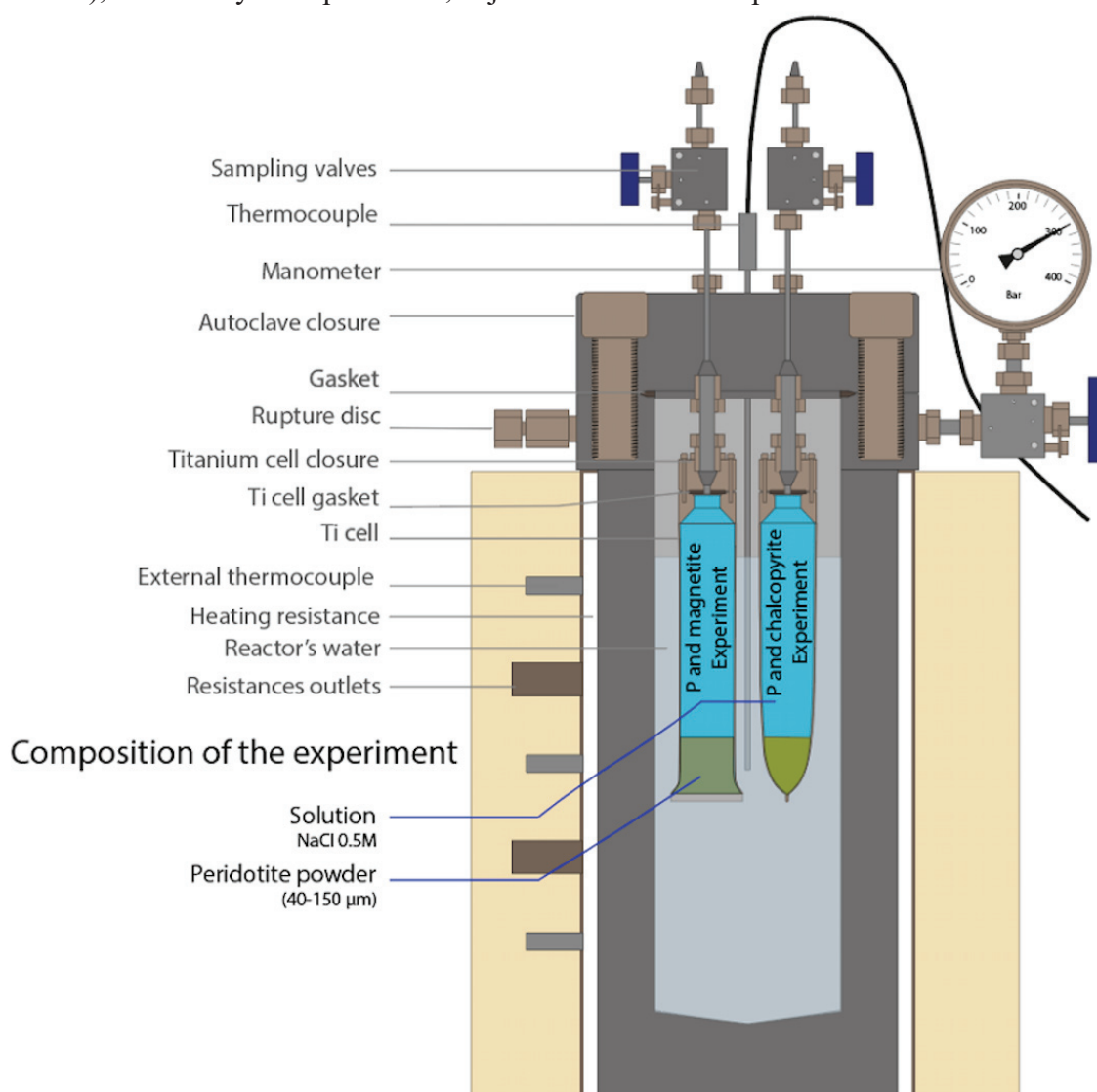


Figure V-13 Schéma en coupe de type industriel représentant le réacteur utilisé pour ces expériences avec l'ensemble des éléments annotés ainsi que le contenu des deux tubes expérimentaux en titane comportant les expériences. Les échelles sont respectées par rapport à l'assemblage initial du réacteur.

L'analyse des gaz par micro-GC (quantification de l'H₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₆, C₃H₈), et par GC-MS (identification des autres composés organiques volatils allant jusqu'au C10), est complétée par l'analyse des liquides par ICP-AES (cations), l'analyse roche totale / perte au feu (coll. SARM, analyse élémentaire) et la caractérisation des solides à la fin de l'expérience par MEB-EDX, DRX, et Raman, ainsi que des analyses par microtomographie pour l'organisation spatiale des textures de dépressurisation. Le détail de ces techniques et leurs limites sont discutés en chapitre III.

Tableau V-3 Conditions des différentes expériences de serpentinisation réalisées sans (P&NaCl) et avec les catalyseurs choisis dans la partie I (P&NaCl-Mgt et P&NaCl-Chalco).

Experiment name	Duration Days	Experiment composition				
		Solution	Powder	Solution (g)	mineral (g)	W/R
P&NaCl	228	NaCl 550 mmol/kg (0.55m)	Peridotite de Borée grain size 40-150 µm	157.000	40.0002	3.92
P&NaCl-Mgt	136	NaCl 550 mmol/kg (0.55m)	Peridotite de Borée grain size 40-150 µm Magnetite grain size < 40 µm	160.160	29.9959 10.0030	4.00
P&NaCl-Chalco	136	NaCl 550 mmol/kg (0.55m)	Peridotite de Borée grain size 40-150 µm Chalcopyrite grain size < 40 µm	160.734	29.9999 10.0003	4.02

V.2.2 Résultats

V.2.2.1 Analyses des gaz

Le suivi de la production d'H₂ (et des concentrations en CO₂/CH₄) dans le temps pour ces deux expériences est donné dans le *Tableau V-4* et la *Figure V-14*. Il est comparé à l'expérience de serpentinisation d'une péridotite seule (P&NaCl: NaCl 0,55 m) et à l'expérience d'une solution sans phase minérale (blanc : NaCl-Ni80), déjà présentées dans le chapitre IV. L'expérience de serpentinisation avec la chalcopyrite est représentée en marron, et celle avec la magnétite en rouge. Les valeurs de la littérature obtenues dans des conditions P-T et de protocoles les plus proches des nôtres sont également représentées (*Malvoisin et al., 2012; McCollom et al., 2016*).

Tableau V-4 Composition des principaux gaz analysés dans les expériences de serpentinisation seule, avec magnétite et chalcopyrite à 300 °C - 300 bars à partir d'une solution de 0,55 m de NaCl

Experiment name	Duration Days	H2 mmol/kg	CO2 mmol/kg	CH4 mmol/kg
NaCl-Ni80	79	1.59	0.28	0.00
	105	1.40	0.79	0.01
	138	1.15	0.81	0.01
	218	1.49	1.23	0.02
P&NaCl	86	2.90	0.32	0.19
	100	5.54	0.26	0.21
	148	11.53	0.23	0.22
	181	14.28	0.11	0.25
	228	15.40	0.05	0.25
P&NaCl-Mgt	1	0.33	0.41	0.09
	51	4.91	0.12	0.03
	87	17.25	0.02	0.06
	136	33.00	b.d	0.04
P&NaCl-Chalco	3	1.39	1.95	b.d
	51	2.15	0.39	b.d
	87	1.79	0.04	0.00
	136	1.77	b.d	b.d

Il apparait très clairement que la concentration en H₂ augmente le plus vite et atteint la valeur la plus élevée dans l'expérience qui contient péridotite + magnétite au départ (P&NaCl-Mgt). Elle atteint 33 mmol/kg au bout de 130 jours (~ 4,5 mois). Pour la même durée, la serpentinisation d'une péridotite seule en produit à peu près 2,5 fois moins, c'est-à-dire une concentration d'environ 12 mmol/kg, ce qui est comparable à celles observées dans les travaux antérieurs (e.g. *Malvoisin et al., 2012; McCollom et al., 2016*). En revanche, la concentration de H₂ dans l'expérience avec péridotite + chalcopyrite (P&NaCl-Chalco) est constante et très basse, dans la gamme des teneurs obtenues pour le blanc expérimental (<2 mmol/kg) et qui représente le niveau de base (« bruit de fond expérimental »). Ce niveau de base est comparable aux teneurs observées par *Fowler et al., (2019)* dans leur étude sur le niveau d'H₂ produit par les cellules en titane seules.

Dans un souci de caractériser systématiquement le niveau de base des composés carbonés au cours d'expériences de serpentinisation, des mesures de CO₂, méthane et COV (composants organique volatils) ont été réalisées (*Figure V-14 B et C*). La concentration en CO₂ est très faible et cohérente avec la mise sous vide partiel (cf. protocole chapitre III). Elle chute dans le temps jusqu'à la limite de détection du micro-GC qui est de l'ordre du ppmv (soit 0,01 mmol/kg). Cette tendance est similaire dans l'ensemble des expériences dans lesquelles aucune source de CO₂ supplémentaire n'a été ajouté au départ. Ces concentrations en CO₂ initiales sont en dessous de la gamme des données de la littérature pour des conditions expérimentales similaires (1,1 mmol/kg : *McCollom and Seewald, 2003*), et du même ordre que celles observées dans les expériences à plus haute pression (~ 0,6 mmol/kg, e.g. *Huang et al., 2015; McCollom and Seewald, 2001*).

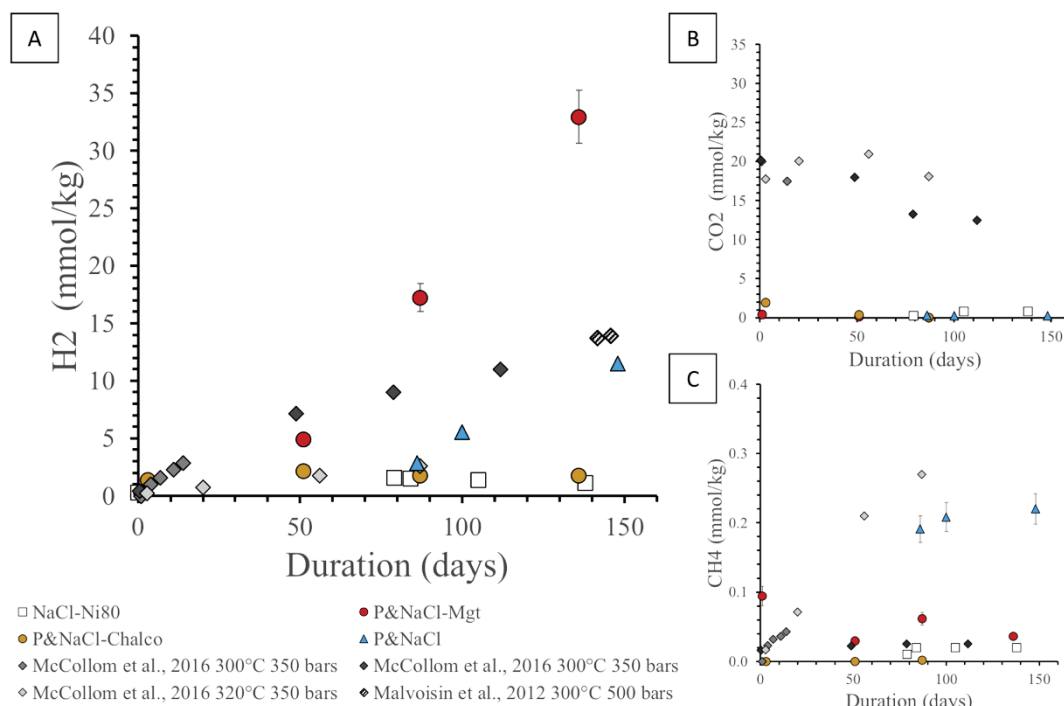


Figure V-14 Évolution de la concentration des principaux gaz analysés (A H₂ ; B CO₂ et C CH₄) pour les expériences de serpentinisation avec la magnétite (P&NaCl-Mgt) et la chalcopryrite (P&NaCl-Chalco). Les données sont comparées aux valeurs issues de l'expérience de serpentinisation seule (P&NaCl) et d'un blanc expérimental (NaCl-Ni80), ainsi que de McCollom et al., (2016). Les données issues de Malvoisin et al., (2012) sont calculées à partir de la quantité de magnétite formée dans leurs expériences les plus comparables aux nôtres (tailles de grains/température/pression).

Des traces de méthane (0,002 - 0,09 mmol/kg) ont été observées dans les deux expériences. Les concentrations sont stables et similaires au niveau de base fixé par le blanc expérimental. Les analyses GC-MS (Figure V-15, Figure V-16) démontrent l'absence de composés organiques gazeux plus lourds sur toute la durée des expériences. Pour P&NaCl-Mgt (Figure V-15), seuls les pics d'azote, de CO₂ et d'eau sont observés sur les chromatogrammes. La configuration du GC-MS et la colonne utilisée pour ces échantillons n'étaient pas encore adaptés à la détection du CH₄, d'où son absence. On observe les mêmes composés pour P&NaCl-Chalco, (Figure V-16), le dernier chromatogramme présente de possibles traces de C2-C3 et C4 (probablement éthane, propane et butane) trop faibles pour être quantifiées. La fin du chromatogramme est elle aussi très bruitée au-delà de l'éthane (également observé sur le micro-GC). Il peut s'agir de relargage final lié à des accumulations dans la colonne ou bien à des composés difficiles à séparer avec notre configuration. Ce phénomène peut notamment être lié à une faible quantité d'H₂S, ou à un autre composé soufré pour lesquels les colonnes et protocoles que nous utilisons ne sont pas optimisés pour sa détection. Pour autant, aucune observation ou particularité olfactive liée à l'H₂S n'a été détectée à l'ouverture des échantillons intermédiaires, ni du tube final. Si H₂S est présent, sa concentration devrait être inférieure au seuil olfactif qui est de l'ordre de 0,1-1 ppm. A savoir qu'au-delà, une odeur très forte serait attendue à partir de 3-5 ppm, et serait censée devenir insupportable au-delà de 10 ppm (d'après <https://www.u-picardie.fr/beauchamp/duce/pouill2.htm>).

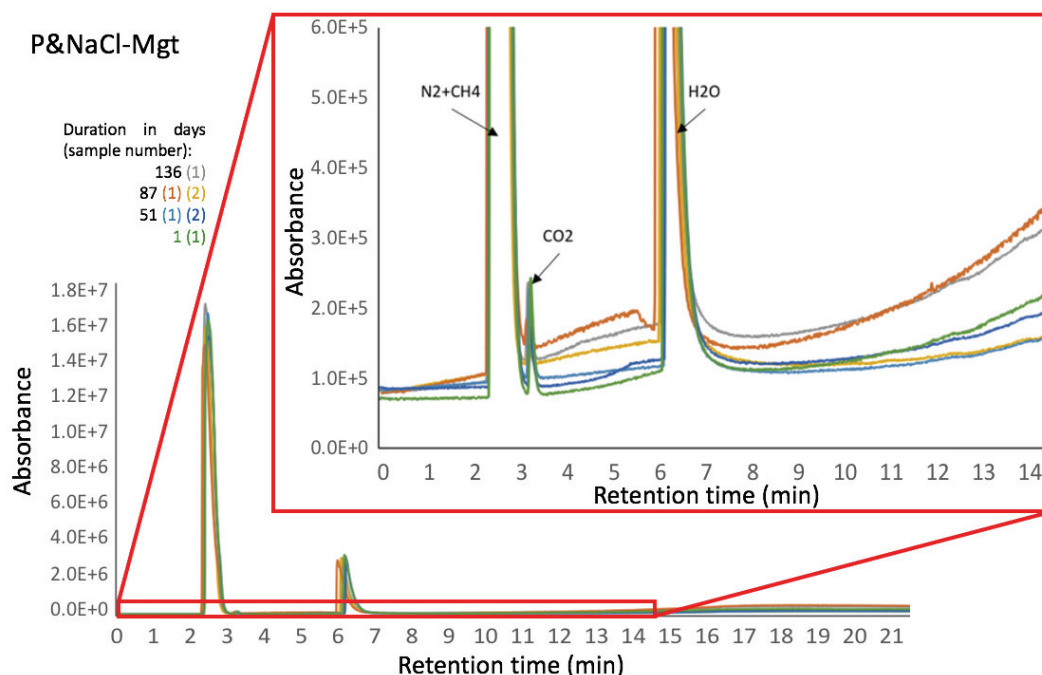


Figure V-15 Chromatogramme des analyses GC-MS des gaz issus de l'expérience P&NaCl-Mgt composée de péridotite et de la magnétite (25 wt %).

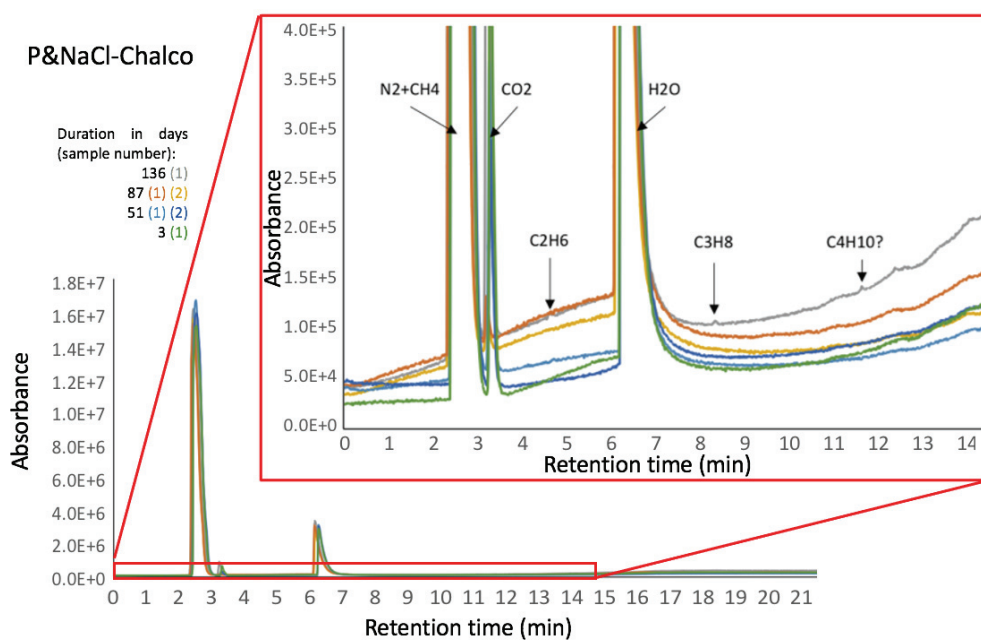


Figure V-16 Chromatogramme des analyses GC-MS des gaz issus de l'expérience P&NaCl-Chalco composée de péridotite et de chalcopyrite (25 wt%).

V.2.2.2 Analyse des liquides

L'analyse des cations dissous (*Tableau V-5*) montre que, pour une durée proche, les concentrations en Si, Mg, Ca, et Ti des expériences P&NaCl-Mgt et P&NaCl-Chalco sont similaires à P&NaCl. Seuls Fe et Al présentent des valeurs environs 10 fois plus faibles par rapport à l'expérience de référence (P&NaCl). P&NaCl-Chalco montre en plus l'apparition de Cu et S qui augmentent dans le fluide au cours de l'expérience.

Il est intéressant d'observer que dans les trois expériences, la concentration en Si évolue peu et est 4 à 6 fois supérieure à celles observées pour Mg et Fe. Ces derniers augmentent progressivement au cours des expériences et présentent des concentrations semblables pour les deux expériences avec catalyseurs.

Le pH mesuré à l'ambiante montre une différence d'une unité entre l'expérience avec magnétite (similaire à l'expérience de référence), et celle avec la chalcopirite, plus acide.

Tableau V-5 Analyse chimiques des solutions en fonction des différentes durées d'échantillonnage de chaque expérience. Le pH est mesuré à l'ambiante.

Dissolved cations	Duration	Al	Si	Fe	Mg	Ca	Ti	Cu	S	pH
	days	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	
P&NaCl	0	<0.006	<0.184	<0.005	<0.010	0.011	<0.004	n.a	n.a	initial:7 final: 10.8
	100	<0.019	0.233	0.198	0.037	2.062	0.002	n.a	n.a	
	148	0.026	0.236	0.320	0.043	1.031	0.002	n.a	n.a	
	180	<0.019	0.212	0.351	0.057	0.614	0.001	n.a	n.a	
	228	<0.019	<0.018	<0.009	<0.010	0.717	0.002	n.a	n.a	
P&NaCl-Mgt	0	<0.006	<0.184	<0.005	<0.010	0.011	<0.004	n.a	n.a	initial:7 final:7
	51	0.004	<0.018	0.048	0.029	2.225	<0.001	n.a	n.a	
	87	<0.019	0.196	0.055	0.030	1.229	0.001	n.a	n.a	
	136	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	
P&NaCl-Chalco	0	<0.006	<0.184	<0.005	<0.010	0.011	<0.004	n.a	n.a	initial:7 final:6
	51	0.001	<0.018	0.027	0.038	2.066	<0.001	0.001	0.280	
	87	<0.019	0.178	0.043	0.032	1.434	0.002	0.158	0.822	
	136	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	

V.2.2.3 Analyse des solides

Durant la réaction, la poudre des deux expériences s'est indurée, ce qui permet à la fin de l'expérience une analyse des textures et de l'organisation minéralogique des échantillons « rocheux ». Une partie des blocs extraits entre la surface et le fond du réacteur, et qui n'est pas rentrée en contact avec le tube (à environ 1 cm du fond et 0,5 cm des parois du tube), est broyée finement (< 40 µm) afin de réaliser des analyses minéralogiques et chimiques en roche totale.

L'analyse DRX de la poudre de péridotite initiale a déjà été discutée dans le chapitre III, sa composition est reportée dans le *Tableau V-6* avec celle des poudres de magnétite et de chalcopirite initiales. Ces dernières sont pures à plus de 98 % et ne contiennent que des traces d'hématite (~ 2 %) pour la magnétite et de magnétite (< 1 %) pour la chalcopirite. Les diffractogrammes correspondants sont présentés en *Figure V-17 A* et *Figure V-17 B*, pour magnétite et chalcopirite respectivement, en parallèle de ceux des mixtures en fin d'expériences. La composition minéralogique des mixtures de départ, qui est de 75/25 pour P/Mgt ou P/Chalco, est calculée à partir des données mesurées sur poudres séparées. Ces valeurs sont données en italique gris, dans le *Tableau I-4*. Elles sont très proches de celles voulues, les 1-2 % d'impuretés n'ayant pas de fort impact (i.e. 24,5 % de Mgt pour 25 % pesés, et 24,9 % de Chalco pour 25 % pesés). Les valeurs obtenues à la fin de l'expérience de référence (P&NaCl, présentée au chapitre IV) sont reportées ainsi que celles des deux expériences, P&NaCl-Mgt et P&NaCl-Chalco. La quantité de serpentines par analyse DRX n'est pas précise en présence de reliquats d'olivine et de pyroxène. Son estimation a tendance à être sous-estimée par rapport aux minéraux primaires, et est symbolisée par des +++. La quantification des autres minéraux n'est pas impactée.

Tableau V-6 Composition minéralogique des poudres initiales et finales obtenues par DRX.

XRD analysis	Olivine %	Pyroxenes %	Spinel %	Magnetite %	Hematite %	Chalcopirite %	Magnetite difference %	Lizardite/chrysotile
P init	79	19	2	0	0	0		
Magnetite	0	0	0	98	2	0		
Chalcopirite	0	0	0	1	0	99		
P&NaCl (228 days)	59**	14**	3	1	0	0	1	+++
<i>P/Mgt init calc*</i>	<i>59</i>	<i>14</i>	<i>2</i>	<i>24</i>	<i>1</i>	<i>0</i>		
P&NaCl-Mgt (≈136 days)	24**	22**	1	27	0	0	3	+++
<i>P/Chalco init calc*</i>	<i>59</i>	<i>14</i>	<i>2</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>25</i>		
P&NaCl-Chalco(≈136 days)	32**	15**	3	2	0	26	2	+++

* Calculated mixture of 75 wt% peridotite and 25 wt% catalysts

** Because of the difficulty to separate them, those percentages are upper-estimated with a underestimation of the serpentinization quantification (lizardite/chrysotile)

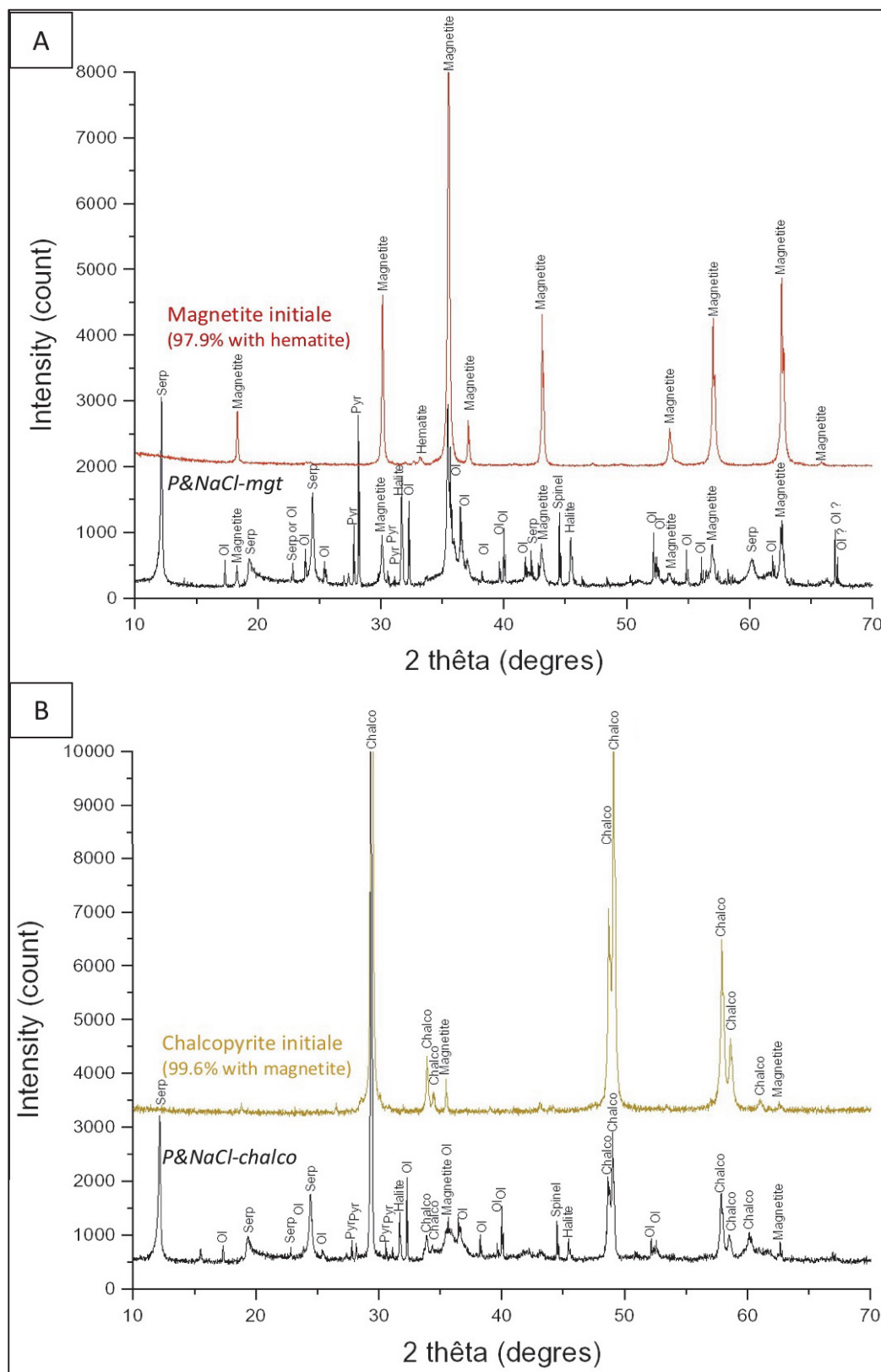


Figure V-17 A) Analyse DRX de la poudre de magnétite initiale et de la poudre issue de l'expérience P&NaCl-Mgt (noire). B) Analyse DRX de la poudre de chalcopyrite initiale et de la poudre issue de l'expérience P&NaCl-Chalco (noire). Les pics ont été indexés à partir de la base de données de Diffract.Eva. Les quantifications des différentes phases sont présentées dans le Tableau V-6 : Olivine (Ol), pyroxènes (Pyr), serpentines (Serp) et chalcopyrite (Chalco).

Les analyses élémentaires en roche totale (BULK) des poudres initiales (péridotite, magnétite seule, et chalcopirite seule) et des mixtures après expériences sont présentées dans le *Tableau V-7*. Les incertitudes sont pour les catalyseurs : Fe_2O_3 (< 2 %), MgO , Na_2O (< 15 %), SiO_2 , Al_2O_3 , MnO (< 20 %), CaO , TiO_2 (< 25 %) et pour les poudres contenant de la péridotite : SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO (< 2%), Al_2O_3 , CaO , Na_2O (< 15 %), MnO (< 20 %), et TiO_2 (< 25 %). Le détail des constituants de la perte au feu (lost of ignition) est donné dans le *Tableau V-8*. Les limites de détection de l' H_2O et de FeO sont de 0,05 %, et de 0,01 % pour le soufre. Le dosage du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$ pour des échantillons aussi riches en fer ne correspond pas aux protocoles analytiques du SARM (discussions personnelles), les résultats sont donc utilisés par la suite à titre indicatif.

Les compositions chimiques des mixtures de départ (75 / 25) pour P/Mgt et P/Chalco ont été calculées à partir des compositions des poudres séparées et des proportions initiales pesées (*Tableau V-7*). Cependant, elles diffèrent un peu de celles analysées pour le fer dans les poudres finales de P&NaCl-Mgt et P&NaCl-Chalco, alors qu'elles devraient être similaires en anhydre. Ceci est d'autant plus vrai que les concentrations en fer dans les solutions ne sont pas non plus très élevées pour ces deux expériences, contrairement à P&NaCl (*Tableau I-3*). Cela suggère une proportion de Mgt ou Chalco initiale légèrement différente dans le fragment de roche prélevé après expériences, par rapport à la poudre initiale (e.g. échantillonnage de quelques de grains de magnétite en moins, ou de chalco en plus, localement). Afin de mieux appréhender la comparaison des compositions initiales et finales, des compositions de mixtures alternatives qui diffèrent de +/- 5 % et qui s'approchent davantage des teneurs en fer des échantillons finaux, ont été recalculés (*Tableau V-7*).

Le dosage de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$ (*Tableau V-8*) et la mesure de Fe^{Tot} (Fe_2O_3 , *Tableau V-7*) permettent de calculer le rapport $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{Tot}}$ des différentes poudres initiales et finales, ainsi que la variation du Fe^{III} pendant les expériences. Le calcul des valeurs d' H_2 théoriquement formé, basé sur ces variations du Fe^{III} , sont présentées dans le *Tableau I-6* en fonction des mixtures de départ. Il est important de constater qu'elles peuvent varier du simple au double (P&NaCl-Chalco) ou au triple (P&NaCl-Mgt) en fonction de la proportion initiale de Chalco ou Mgt considérée. Cela signifie que pour ces échantillons initialement très riches en Fe et Fe^{III} , les variations de Fe^{III} liées à une réaction d'oxydation sont du même ordre que celle liées au biais d'échantillonnage, ce qui rend la comparaison entre H_2 théorique et H_2 mesuré très limitée. En considérant la mixture de départ la plus proche de l'échantillon collecté post-expérience, c'est-à-dire P/Mgt = 80 / 20 et P/Chalco = 70 / 30, l' H_2 théorique se rapproche de la valeur mesurée pour P&NaCl-Mgt (de l'ordre de 30 mmol/kg), tandis que pour P&NaCl-Chalco, la concentration en H_2 théorique reste bien supérieure à celle mesurée (12,6 versus 1,7 mmol/kg, respectivement).

Les pourcentages de serpentinisation sont calculés à partir de la teneur en H_2O rapportée à la fraction de péridotite initiale pour une meilleure comparaison, et considérant que 13 % correspond à une roche entièrement serpentinisée (sans brucite). Les pourcentages de serpentinisation des trois expériences, tels que rapportés dans le *Tableau V-8*, sont

similaires (66 - 70 %), mais ils correspondent à des durées différentes, comme indiqué dans ce même tableau : 228 jours pour P&NaCl et 136 jours pour P&NaCl-Mgt.

Tableau V-7 Analyse en roche totale (A) des poudres initiales (valeurs mesurées ou calculées) et finales ainsi que leur équivalent anhydre (B).

A) Chemical composition	SiO2 (wt%)	Al2O3 (wt%)	Fe2O3 (wt%)	MnO (wt%)	MgO (wt%)	CaO (wt%)	Na2O (wt%)	K2O (wt%)	TiO2 (wt%)	P2O5 (wt%)	PF (wt%)	Total (wt%)
P init	44.0	2.6	9.1	0.1	43.0	1.1	0.1	< L.D.	0.1	< L.D.	-0.5	99.5
Magnetite	0.2	0.5	99.4	0.1	0.9	0.1	< L.D.	< L.D.	1.1	< L.D.	-2.8	99.5
Chalcopyrite	0.1	< L.D.	45.5	0.0	< L.D.	0.1	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	14.9	60.7
P&NaCl (228 days)	39.7	2.2	8.2	0.1	39.2	0.8	0.5	< L.D.	0.1	< L.D.	8.8	99.6
<i>P/Mgt Init calc (75/25)*</i>	33.1	2.0	31.6	0.1	32.5	0.9	0.1	0.0	0.3	0.0	-1.0	99.5
<i>P/Mgt Init calc (80/20)*</i>	35.2	2.1	27.1	0.1	34.6	0.9	0.1	0.0	0.3	0.0	-0.9	99.5
P&NaCl-Mgt (≈136 days)	30.8	1.9	26.2	0.1	30.1	0.8	2.5	< L.D.	0.2	< L.D.	7.7	100.3
<i>P/Chalco Init calc (75/25)*</i>	33.0	1.9	18.2	0.1	32.2	0.9	0.1	0.0	0.0	0.0	3.4	89.8
<i>P/Chalco init calc (70/30)*</i>	30.8	1.8	20.0	0.1	30.1	0.8	0.1	0.0	0.0	0.0	4.2	87.9
P&NaCl-Chalco (≈136 days)	28.5	1.7	19.5	0.1	27.5	0.7	1.0	< L.D.	0.1	< L.D.	11.0	90.0

B) Anhydrous values	SiO2 (wt%)	Al2O3 (wt%)	Fe2O3 (wt%)	MnO (wt%)	MgO (wt%)	CaO (wt%)	Na2O (wt%)	K2O (wt%)	TiO2 (wt%)	P2O5 (wt%)	CuO calc (wt%)	Total (wt%)
P init	44.0	2.6	9.1	0.1	43.0	1.1	0.1	< L.D.	0.1	< L.D.	n.a.	100.1
Magnetite	0.2	0.5	99.5	0.1	0.9	0.1	< L.D.	< L.D.	1.1	< L.D.	n.a.	102.4
Chalcopyrite	0.1	< L.D.	45.9	0.0	< L.D.	0.1	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	39.7	85.8
P&NaCl (228 days)	43.5	2.4	9.0	0.1	43.0	0.9	0.5	< L.D.	0.1	< L.D.	n.a.	99.5
<i>P/Mgt Init calc (75/25)*</i>	33.1	2.0	31.7	0.1	32.5	0.9	0.1	< L.D.	0.3	< L.D.	n.a.	100.7
<i>P/Mgt Init calc (80/20)*</i>	35.3	2.2	27.1	0.1	34.6	0.9	0.1	< L.D.	0.3	0.0	n.a.	99.6
P&NaCl-Mgt (≈136 days)	33.0	2.0	28.0	0.1	32.2	0.9	2.7	< L.D.	0.3	< L.D.	n.a.	99.1
<i>P/Chalco Init calc (75/25)*</i>	33.1	1.9	18.2	0.1	32.3	0.9	0.1	< L.D.	0.0	< L.D.	10.2	96.9
<i>P/Chalco init calc (70/30)*</i>	30.9	1.8	20.1	0.1	30.2	0.8	0.1	< L.D.	0.0	0.0	12.2	96.2
P&NaCl-Chalco (≈136 days)	30.6	1.8	21.0	0.1	29.5	0.8	1.1	< L.D.	0.1	< L.D.	10.7	95.6

* Correspond to a calculated mixture of P/catalyst of 75/25, and with P/Mgt 80/20 and P/Chalco 70/30 (based on the total iron content)

** CuO calculated with the hypothesis that all oxides percent missing in table A) correspond to CuO

Tableau V-8 Analyse des constituants de la perte au feu (lost on ignition : H₂O, S, et Fe^{II}O) des poudres initiales (valeurs mesurées ou calculées) et finales.

Lost of Ignition composition	H2O total (wt%)	S (wt%)	Fe(II)O (wt%)	Fe(III)/Fetot	Serpentinization* (wt%)	H2 *** (mmol/kg)
P init	0.10	<0.01	7.7	0.05		
Magnetite	0.12	0.0	25.2	0.72		
Chalcopyrite	0.85	32.9	8.1	0.80		
P&NaCl (228 days)	8.76	0.0	6.5	0.12	67	17.7
<i>P/Mgt Init calc (75/25)*</i>	0.11	0.0	12.1	0.58		
<i>P/Mgt init calc (80/20)*</i>	0.10	0.0	11.0	0.53		
P&NaCl-Mgt (≈136 days)	6.47	0.0	9.5	0.60	66	10.3 ; 27.5
<i>P/Chalco Init calc (75/25)*</i>	0.29	8.2	7.8	0.52		
<i>P/Chalco init calc (70/30)*</i>	0.32	9.5	7.8	0.56		
P&NaCl-Chalco (≈136 days)	6.88	8.6	6.9	0.61	71	24.6 ; 12.6

* Results of each element calculated for a mixture of a comparable initial mineral assemblage P/catalyst (75/25) and with one closer to the final total anhydrous iron content (P/Mgt 80/20 and P/Chalco 70/30).

** Based on the hypothesis that water content is only attributed to serpentinized minerals and that full serpentinization corresponds to 13 wt% of H₂O. Hence this value is considered as a maximum value.

*** H₂ production estimated by Fe³⁺ differences between the finals and the initials concentrations with P/catalyst rappings of 75/25 on the left ; and P/Mgt 80/20 and P/Chalco 70/30 on the right.

Expérience avec la magnétite

L'imagerie MEB (mode électrons rétrodiffusés *Figure V-18*) montre que la magnétite initiale (granulométrie < 40 microns) est bien distribuée dans l'ensemble de l'échantillon (*Figure V-18 A*), avec quelques zones plus concentrées parfois regroupées en agrégats autour de grains massifs d'olivine ou de pyroxène (*Figure V-18 B et C*). L'analyse de leur texture montre des marques de cassures nettes issues du broyage, et sans évidences de dissolutions (*Figure V-18 D, E et F*). Des grains de taille nanométrique à micrométrique sont localisés autour de gros grains initiaux mais il est difficile de dire s'il s'agit de la fraction fine initiale préservée ou de grains néoformés par simple comparaison avec la poudre de départ (*Figure V-18 D et E et, Annexe 14, Annexe 15*). Nous ne distinguons pas la présence de magnétite automorphe de plusieurs microns telle qu'observée dans nos autres expériences (chapitres IV et VI). Cependant, les analyses élémentaires et DRX indiquent une légère augmentation de la proportion de magnétite (~ 3 %) qui pourrait correspondre à une partie de la fraction la plus fine, nucléant préférentiellement sur les grains initiaux.

Le reste de la roche est composé d'une serpentine, principalement de type lizardite et partiellement de type chrysotile, de grains initiaux de la péridotite dont des olivines partiellement dissoutes, ainsi que quelques rares carbonates en surface. La lizardite est localisée en joints de grains et cimente l'ensemble de la roche formée. Elle est généralement massive et désorganisée, sauf en bordure fantôme des olivine dissoutes où elles semblent enrichies en fer et se structure en maille (mesh texture : *Figure V-18 B et C*). Les chrysotiles sont retrouvés dans certaines zones de plus grande porosité, et en contact avec les zones riches en magnétite (initiales ou potentiellement formées par la réaction), comme dans les autres expériences de serpentinisation présentées dans ce manuscrit.

Des géodes submillimétriques (*Annexe 18*, et paragraphe V.2.4) contenant des chrysolites et des hydro-andradites sont également observées. Leur formation, attribuée à la dépressurisation de l'expérience, est discutée dans la sous partie dédiée (paragraphe V.2.4).

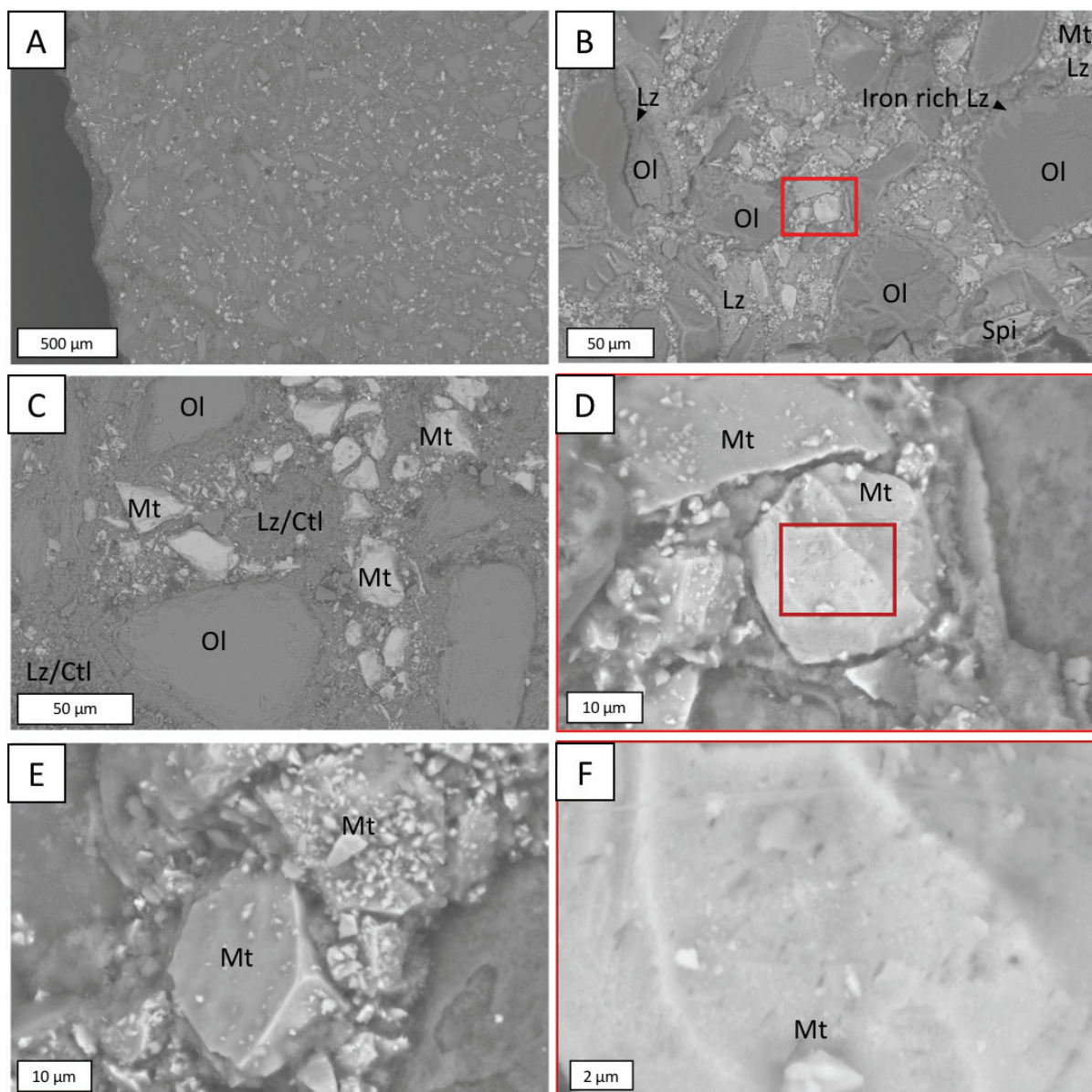


Figure V-18 Images MEB illustrant les textures observées à la fin de l'expérience de serpentinisation avec 25 % de magnétite initiale. Les encadrés rouges correspondent à des grossissements réalisés sur un grain de magnétite initial. Les abréviations utilisées sont : olivine (Ol), spinelle (Spi), lizardite (Lz), chrysotile (Ctl), magnétite (Mt).

Expérience avec la chalcopyrite

L'imagerie MEB (mode électrons rétrodiffusés *Figure V-19*) montre que la roche est aussi composée d'une serpentine principalement de type lizardite en bordure des grains d'olivine (*Figure V-19 B*) et de chrysotile dans les porosités (e.g. *Figure V-19 B et F*), en plus des grains initiaux de la péridotite dont des olivines sont partiellement dissoutes. Quelques carbonates sont visibles en surface.

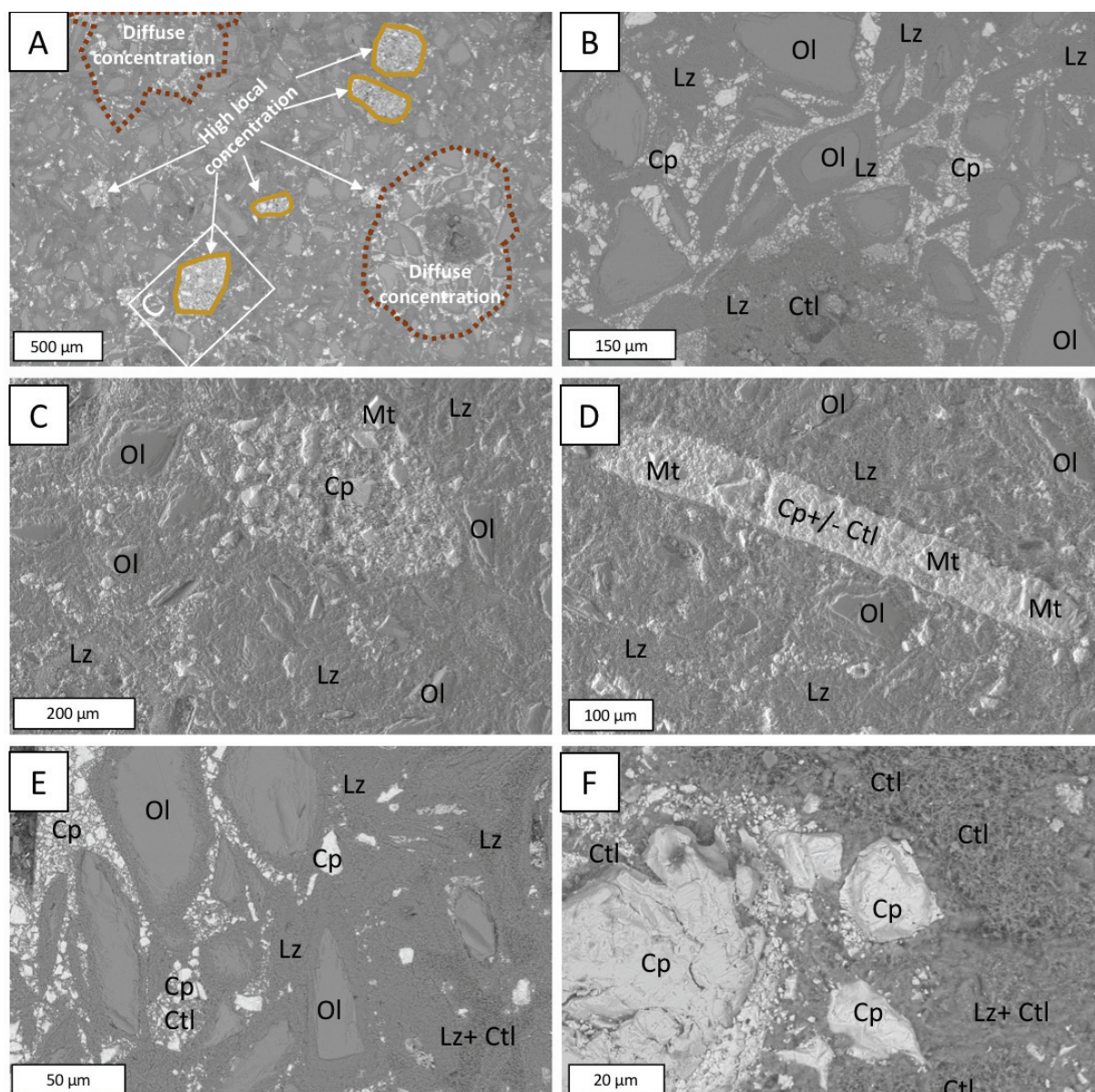


Figure V-19 Ensemble d'image MEB illustrant les textures observées à la fin de l'expérience de serpentinisation avec 25 % de chalcopyrite initiale. Des agrégats de chalcopyrite +/- magnétite sont observés. L'image A met en avant la répartition hétérogène de la chalcopyrite dans l'échantillon à la fois diffuse zone encerclé bordeaux en pointillé (agrandissement sur les images B et E) et strict en encerclé marron (agrandissement sur les images C, D et F). Les abréviations utilisées sont : olivine (Ol), lizardite (Lz), chrysotile (Ctl), magnétite (Mt), chalcopyrite (Cp).

Contrairement à l'expérience avec la magnétite où les magnétites initiales étaient bien distribuées, l'expérience avec la chalcoppyrite montre davantage de regroupements de chalcoppyrites visibles à l'œil nu (*Figure V-19 A-E*). On distingue deux types de zone concentrées : les zones à concentration diffuse, dont les limites avec le reste de la poudre sont progressives (*Figure V-19 A* zones cerclées en bordeaux, et *Figure V-19 B et E*), et les zones dont la concentration est très forte, et dont les limites sont nettes (*Figure V-19 A* zones cerclées en marron, et *Figure V-19 C, D et F*). Ces dernières ressemblent à des morceaux de poudres indurées durant le séchage qui sont restées cohésives lors du mélange avec la poudre de péridotite.

Ces deux types de zones sont aussi illustrées sur les *Figure V-20* et *Figure V-21* à l'aide d'une cartographie élémentaire EDX-MEB.

L'observation des zones concentrées en chalcoppyrite montre la présence de magnétites automorphes de plusieurs microns à dizaines de microns (*Figure V-19 C, D et Figure V-20*) en bordure directe ou au sein même des chalcoppyrites. Ces dernières montrent localement un léger enrichissement en cuivre par rapport à la chalcoppyrite initiale. L'analyse MEB de la poudre de chalcoppyrite initiale n'indique pas la présence de magnétite (*Annexe 15*) et l'analyse DRX n'en détecte qu'en traces ($< 1\%$, *Tableau V-6*). Compte tenu des textures et de l'analyse finale de la poudre (DRX et analyse élémentaire) qui suggérant une très légère augmentation de la proportion de magnétite (ordre du pourcent), ces magnétites automorphes seraient préférentiellement néoformées. Les zones à concentration diffuse ne montrent pas de magnétite associée (*Figure V-21*).

Sur la *Figure V-20*, il est aussi possible de distinguer des textures circulaires soulignées par un enrichissement en Na, et dans une moindre mesure en S et Cu. Il s'agit de mini-géodes remplies ici de chrysotile et petits grains de sulfure de cuivre lié au polissage. D'autres géodes submillimétriques, contenant des chrysolites et des hydro-andradites sont également observées ailleurs dans l'échantillon. Ces textures sont attribuées à la dépressurisation de la cellule (cf. sous partie V.2.4).

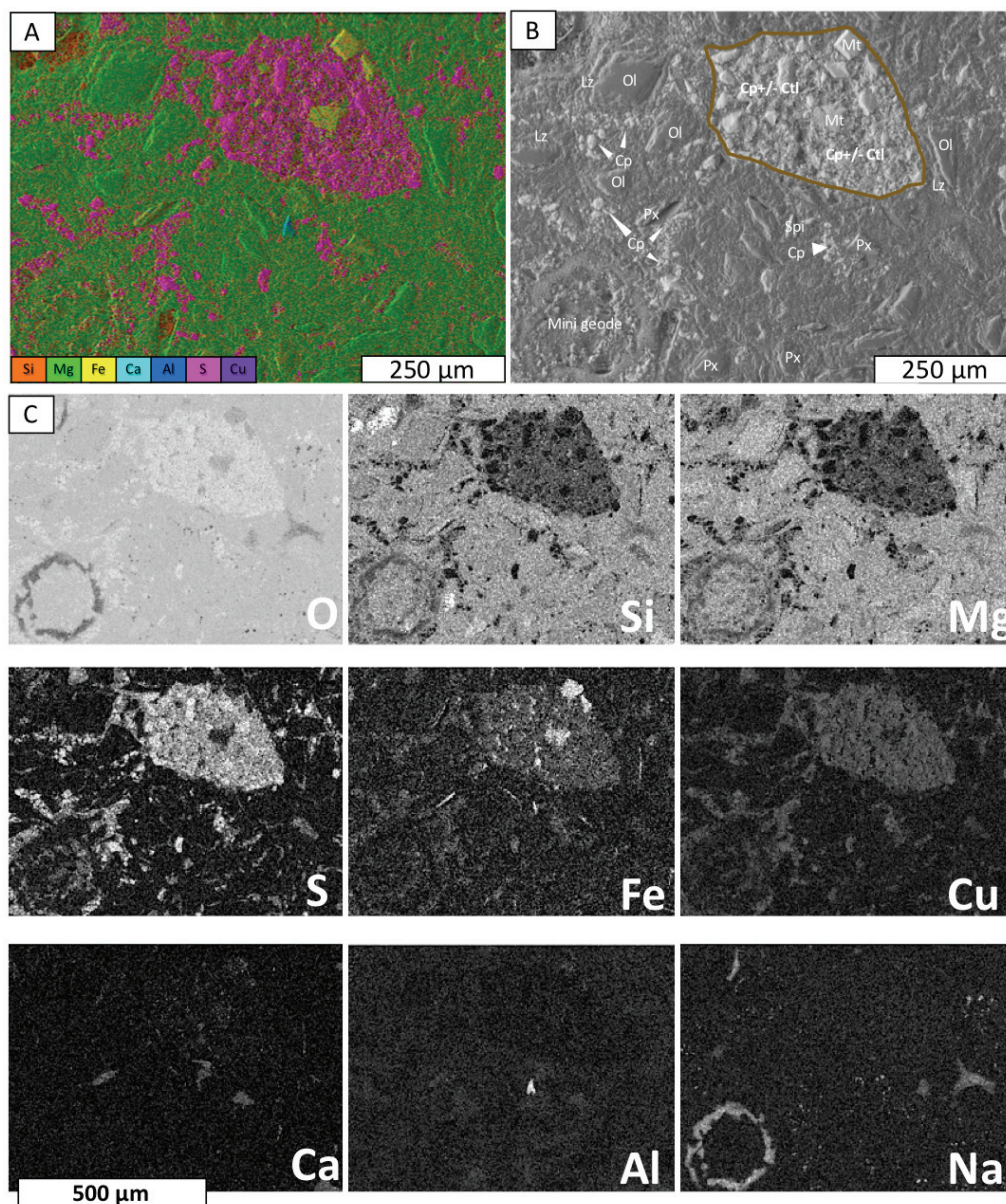


Figure V-20 Cartographie EDX-MEB d'une zone à concentration diffuse de chalcopryrite. En A) carte en superposition de couleur en fonction des éléments listés, la chalcopryrite ressort ainsi est en rose, la magnétite en jaune, les pyroxènes en bleu et l'olivine et la serpentine en vert. En B) image équivalente mode électrons rétrodiffusés et en C) cartographie élémentaire (% atomique) de l'agrégat de chalcopryrite présentant l'incorporation de magnétite automorphe, et de chalcopryrite légèrement enrichie en cuivre et soufre. Les abréviations utilisées sont : olivine (Ol), spinelle (Spi), pyroxène (Px) lizardite (Lz), chrysotile (Ctl), magnétite (Mt), chalcopryrite (Cp).

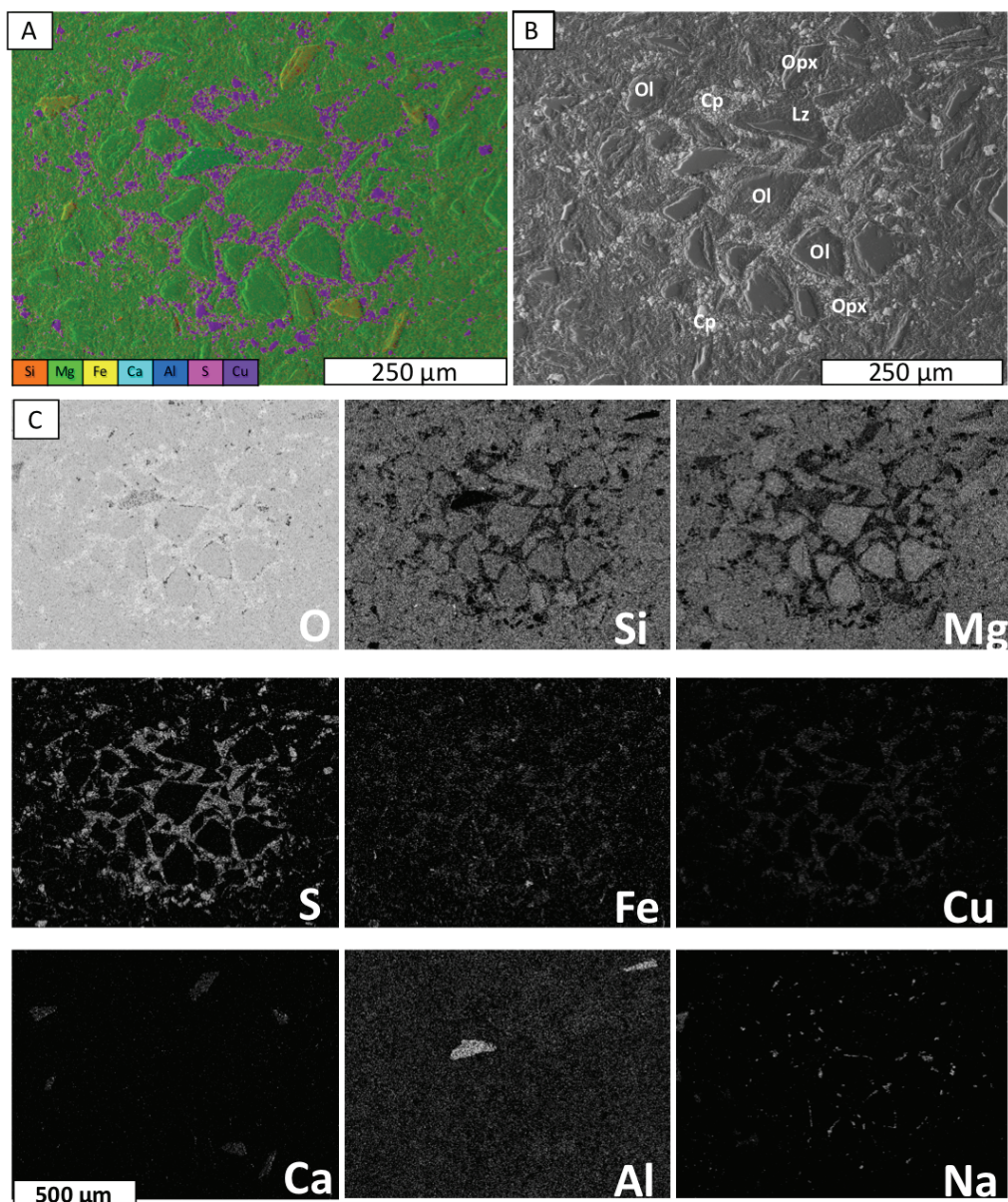


Figure V-21 Cartographie EDX-MEB d'une zone à concentration diffuse de chalcopyrite. En A) carte en superposition de couleur en fonction des éléments listés, la chalcopyrite ressort ainsi est en rose, la magnétite en jaune, les pyroxènes en bleu et l'olivine et la serpentine en vert. En B) image équivalente mode électrons rétrodiffusés et en C) cartographie élémentaire (% atomique). Les abréviations utilisées sont : olivine (Ol), orthopyroxène (Px), chalcopyrite (Cp).

V.2.3 Discussion

V.2.3.1 Catalyse de la production d'H₂ en présence de magnétite

Dans l'expérience P&NaCl-Mgt, l'ajout de magnétite à la péridotite a presque triplé la concentration de H₂ produit par rapport à l'expérience de référence P&NaCl pour des durées comparables (33 mmol/kg contre 11,5 mmol/kg en 136 et 148 jours, respectivement ; *Tableau V-4*). Les pourcentages de serpentinisation de la péridotite n'étant mesurables qu'à la fin des expériences, les durées correspondantes sont différentes (136 jours pour P&NaCl-Mgt et 228 jours pour P&NaCl) ; les pourcentages ne peuvent donc pas être directement comparés (*Tableau V-8*). Il est cependant possible d'estimer le pourcentage de serpentinisation dans P&NaCl pour une durée comparable, correspondant à la mesure des 11,5 mmol/kg de H₂, donc à t = 148 jours. Deux approches sont possibles : i) en considérant au premier ordre que la serpentinisation à une cinétique linéaire, alors à 148 jours la péridotite était serpentinisée autour de 40 % ; ii) en considérant que la cinétique de serpentinisation suit celle de la production de H₂, alors à 148 jours la péridotite était serpentinisée autour de 50 %. Dans les deux cas, le pourcentage de serpentinisation dans P&NaCl-Mgt était de 15 à 25 % plus élevé que dans P&NaCl pour une production de H₂ trois fois plus grande. Le degré d'avancement de la réaction de serpentinisation seule, ne suffit donc pas à expliquer la proportion accrue de H₂ dans P&NaCl-Mgt.

Pour discuter l'origine de cette production accrue il est nécessaire d'identifier la source réactive de Fe^{II} initial – seule espèce présente en quantité suffisante et susceptible de s'oxyder en présence d'eau. En effet, la production d'H₂ dans les réactions de serpentinisation est associée à l'oxydation du fer de la péridotite, qui est accommodée la plupart du temps à la précipitation de magnétite, et éventuellement de serpentine enrichie en Fe^{III} (*Andreani et al., 2013b; Marcaillou et al., 2011; O'Hanley and Dyar, 1993; Seyfried et al., 2007*). Ici, le Fe^{II} contenu dans la magnétite initialement présente aurait également pu s'oxyder et permettre la formation d'hématite couplée à la formation d'H₂. L'oxydation de la magnétite au-delà de 275 °C se fait directement à sa surface d'après l'étude de Li et al., 2019) et sa présence doit être facilement visible par spectrométrie ou MEB-EDX. Aucune des analyses Raman ou observations MEB ne montre la présence d'hématite dans les échantillons. Les analyses DRX n'en détectent pas non plus. L'absence de figures de dissolution à la surface des grains indique que la magnétite utilisée n'a pas réagi durant l'expérience. Au contraire, les analyses par DRX suggèrent plutôt une augmentation de la proportion de Mgt dans l'échantillon post-expérience (~ 3 % ; *Tableau V-6*). Cette proportion de Mgt potentiellement néoformée est en bon accord avec la quantité de H₂ produit. Les analyses en roche totale, bien que dépendante de l'échantillonnage final par rapport à la poudre initiale, montrent également une augmentation du rapport Fe^{III}/Fe^{Tot} dans l'échantillon final pour les deux proportions P/Mgt initiales testées (*Tableau V-8*). Cette augmentation peut être ramenée à une quantité de Mgt néoformée qui varie de 1 à 3 % environ, donc du même ordre de grandeur que les estimations DRX. Il semble donc que la magnétite initialement introduite ne soit pas la source du fer qui s'oxyde pour former H₂, mais qu'au contraire, il s'en formerait de nouvelles, qui restent difficiles à distinguer par imagerie. Elles pourraient prendre la forme de nano-grains, comme

ceux qui bordent certaines magnétites initiales. En revanche, les minéraux de la péridotite, et plus particulièrement l'olivine, ont largement réagi pour atteindre un degré de serpentinisation avancé. La production d' H_2 observée est donc attribuable à l'oxydation du fer contenue dans la péridotite.

La magnétite n'est donc pas une source supplémentaire de fer à oxyder mais plutôt une phase qui catalyse la serpentinisation de la péridotite et surtout l'oxydation du Fe^{II} dissout lors de la réaction, puisque les pourcentages de serpentinisation atteints sont plus grands que pour l'expérience de référence mais ne suffisent pas à expliquer la teneur accrue en H_2 mesuré. L'analyse des cations dans les liquides renforcent cette idée. Les liquides de P&NaCl-Mgt montrent une concentration en fer dissous inférieure à ceux de P&NaCl. Cela indique une précipitation plus efficace du fer dans la phase minérale ; phénomène généralement favorisée par une oxydation du fer.

Les oxydes minéraux en général, et plus particulièrement les oxydes de Fer, sont largement utilisés pour de nombreuses applications technologiques mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction car ils ont la capacité d'accélérer les transferts d'électrons entre espèces adsorbées à leur surface (e.g. *Tronc et al., 1989; Yanina and Rosso, 2008*). Cela est particulièrement vrai pour les minéraux présentant une double valence $Fe^{II} - Fe^{III}$, comme la magnétite, au sein de laquelle les électrons sont très mobiles ce qui la classe parmi les semi-conducteurs (e.g. *Sherman, 1987; Verwey et al., 1947; Williams and Scherer, 2004*). A basse température, elle est par exemple connue pour faciliter la remédiation des métaux de transitions ou éléments comme l'arsenic ou l'uranium (e.g. *Gubler and ThomasArrigo, 2021; Scott et al., 2005; White and Peterson, 1996*) dissout en solution, ou encore la dégradation de contaminants organiques (e.g. *Elsner et al., 2004; Gorski and Scherer, 2009; He et al., 2015*), ou la production de H_2 (*Mayhew et al., 2013*). Ces réactions mettent toutes en jeu la présence d'un agent réducteur en solution, le plus souvent Fe^{2+} . A plus haute température, elle est classiquement utilisée pour catalyser la réaction de Haber qui réduit N_2 en ammoniac, l'hydrogénation du CO_2 , la réduction du CO par H_2 (réaction de Fisher-Tropsch) ou son oxydation par H_2O (water-gas shift reaction) (e.g. *Cornell and Schwertmann, 2003; Martos et al., 2009; McCollom, 2013; Wang et al., 2011; Wei et al., 2017*), en phase gaz. Par analogie, les études menées en phase liquide et conditions hydrothermales se sont focalisées sur sa capacité à catalyser la transformation des espèces carbonées dissoutes (réduction, dégradation) avec un succès variable (e.g. *Barbier et al., 2020; Brunet and Lanson, 2019; Fu et al., 2007; McCollom and Seewald, 2003*). La magnétite n'avait en revanche pas encore été identifiée pour catalyser la production de H_2 en conditions hydrothermales. Nos observations avancent cette idée, qui corrobore les résultats issus de l'étude de la base de données (chapitre III).

En termes de mécanismes, nos observations suggèrent que l'oxydation du Fe^{II} et la formation concomitante de H_2 sont les deux procédés principalement catalysés ici. Le Fe^{II} en solution, très utilisé comme agent réducteur en présence d'oxydes (dont la magnétite), a la capacité de facilement s'adsorber à leur surface. Les modalités et l'efficacité de cette adsorption peuvent varier en fonction des propriétés cristallographiques des phases, mais au

lieu de former un complexe de surface, le $\text{Fe}^{2+}_{\text{ads}}$ s'oxyde et précipite le plus souvent en une phase secondaire (e.g. revue de *Gorski and Scherer, 2011*). Bon nombre de procédés utilisant la magnétite impliquent également une interaction entre la surface du minéral et l'hydrogène (*Mulakaluri and Pentcheva, 2012*). Un transfert d'électrons du $\text{Fe}^{2+}_{\text{ads}}$ aux hydrogènes adsorbés à la surface de la magnétite serait alors facilité par le caractère semi-conducteur de la magnétite dans nos conditions, comme précédemment proposé à plus basse température pour les minéraux à structure spinelle, (dont la magnétite) par *Mayhew et al., (2013)*. Ces auteurs décrivaient cependant la formation d'une couche d'(hydr)oxydes de Fe^{III} à la surface des magnétites, résultat de l'oxydation du Fe^{II} dont la principale source était la magnétite elle-même, réactive dans leurs conditions expérimentales ($T \leq 100$ °C). Dans nos conditions, la magnétite est stable et le Fe^{II} est transféré des minéraux de la péridotite qui se dissolvent, vers la surface des magnétites (*Figure V-22 A*). Ce processus de diffusion en solution est probablement limitant, même si la distribution homogène des grains de magnétite dans l'échantillon réduit la distance de transfert. Une fois adsorbé à la surface des magnétites, le Fe^{II} transfère un électron vers un hydrogène de surface au travers de la magnétite (*Figure V-22 A*). Il se retrouve alors oxydé et précipite sous forme d'une nouvelle magnétite en utilisant aussi une partie du Fe^{2+} disponible (*Figure V-22 B*). Le fait que l'oxydation ait lieu à la surface de la magnétite doit également faciliter la formation de nouvelles magnétites (*Figure V-22 B-C-D*) en abaissant l'énergie libre de précipitation par diminution de l'énergie de surface grâce à la disponibilité d'un support présentant une forte affinité. Ce phénomène de précipitation de magnétite à la surface d'une magnétite préexistante par homo-épitaxie a été reportée dans des expériences à plus basse T et environnement réducteur où du Fe^{II} interagissait avec de la magnétite pour réduire des contaminants organiques (*Gorski and Scherer, 2009*). En parallèle, la proximité des hydrogènes à la surface du minéral facilite la formation d'une molécule de H_2 alors libérée en solution (*Figure V-22 B-C-D*). L'efficacité de cette dernière étape dépend de la distance entre deux hydrogènes et du processus complexe de migration qui s'ensuit, lui-même dépendant de la structure sous-jacente du minéral (e.g. modèle de *Konkena et al., (2016)* dans le cas de la pentlandite). Les détails des mécanismes mis en jeu ici devront être précisés dans de futures études. La *Figure V-22* résume les différentes étapes du modèle proposé.

La catalyse de l'oxydation du Fe^{II} (*Figure V-22 A*) à la surface de la magnétite accélère la consommation du Fe^{2+} en solution ce qui peut, en retour, décaler l'équilibre de dissolution des minéraux de la péridotite riches en Fe^{II} et ainsi expliquer le degré de serpentinisation plus avancé observé dans cette expérience (*Figure V-22 B*). Il n'est pas exclu qu'une partie du Fe^{2+} s'oxyde aussi en solution *Figure V-22 C* et que le Fe^{III} résultant soit intégré à la structure des serpentines (e.g. *Andreani et al., 2013b; Marcaillou et al., 2011*).

La formation de nouvelles magnétites, et non d'autres formes d'(hydr)oxydes de fer à la surface des magnétites initiales, permet de maintenir les propriétés catalytiques du système (*Figure V-22 B-C-D*) qui pourraient même se voir amplifier si les magnétites néoformées offraient une plus grande surface spécifique (e.g. formation plus petits cristaux). Ce procédé a très probablement lieu dans les systèmes naturels, une fois les toutes premières magnétites formées, ce qui rapproche la production de H_2 par serpentinisation d'une réaction

autocatalytique dans les conditions classiques d'occurrence testées ici. Ce caractère pourrait se perdre au-dessous de 200 °C, puisque la formation de magnétite est bien moins favorable thermodynamiquement (Klein and Bach, 2009; Seyfried et al., 2007).

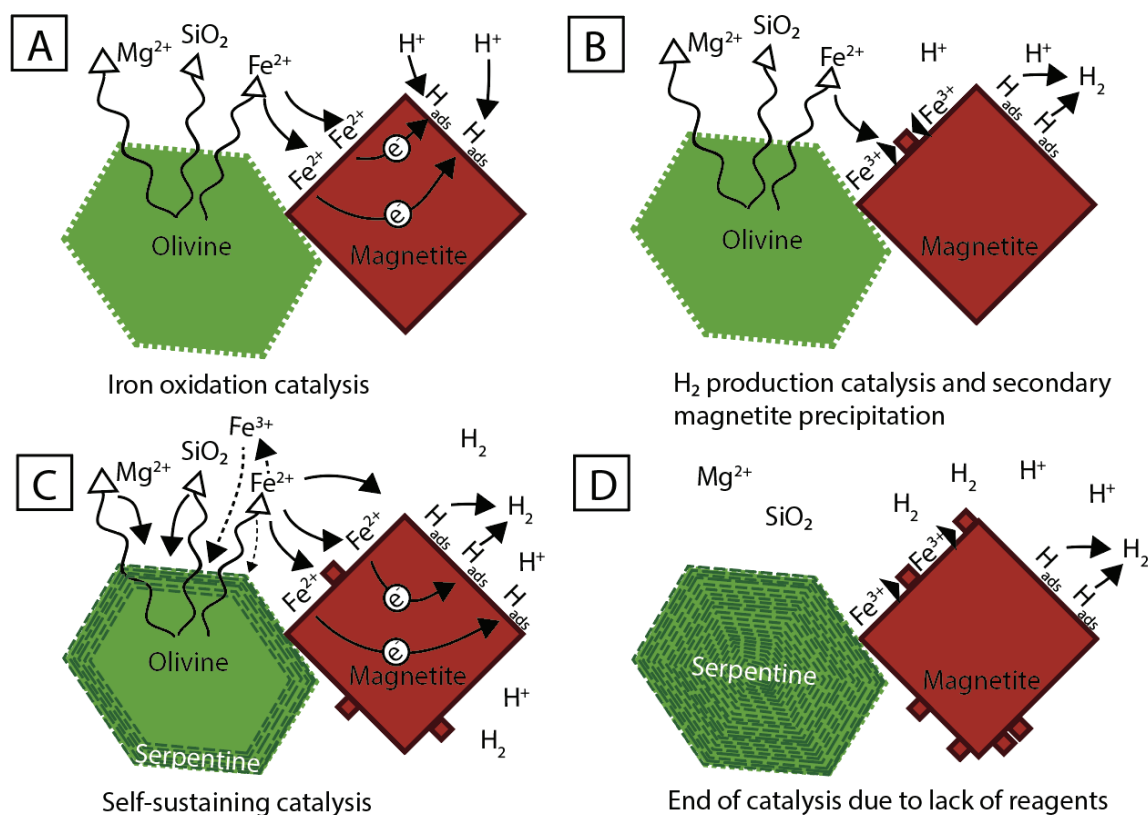


Figure V-22 schéma représentant les différentes étapes de l'effet catalytique de la magnétite sur l'oxydation du fer et la réduction de l'eau lors d'une réaction de serpentinisation à 300 °C - 300 bars : A) Dissolution de l'olivine, les Fe^{2+} sont adsorbés à la surface de la magnétite (Mgt), et s'oxydent par des transferts de charge, évacués par l'adsorption d' H^+ : Catalyse de l'oxydation du fer. B) Les Fe^{3+} adsorbés en surface et du Fe^{2+} précipitent en Mgt secondaire. Les H^+ adsorbés (H_{ads}) proches fusionnent en H_2 (évacués par désorption) : Catalyse de la production d' H_2 . C) Précipitation de la serpentine. La surface des Mgt (initiale et secondaire) continue d'adsorber le Fe^{2+} (et l'oxyder), les H^+ , produire de la Mgt secondaire, et libérer de l' H_2 . La surface totale de Mgt (et son potentiel catalytique) augmente. D) État final : l'ensemble de l'olivine a réagi et la serpentine précipite de moins en moins. La Mgt (totale) catalyse les réactions avec les derniers Fe^{2+} et Fe^{3+} présents et les fusions des derniers H_{ads} suffisamment proches. La catalyse s'arrête par manque de réactifs.

Cette première expérience ouvre de nombreuses perspectives, expérimentales, théoriques et appliquées sur la catalyse de la production d' H_2 par serpentinisation en conditions hydrothermales et le rôle des oxydes classiques comme la magnétite. Afin d'approfondir nos résultats, il sera avant tout nécessaire de distinguer dans de futures expériences, les magnétites initiales de celles formées lors de la réaction, en utilisant des magnétites initialement marquées, par exemple avec une incorporation de titane. Il faudra bien sûr garder à l'esprit que la composition de la magnétite, pouvant naturellement inclure une proportion notable d'autres atomes métalliques tels que le nickel, le chrome, manganèse, vanadium et aluminium (cf. review de Nadoll et al., (2014) sur la chimie des magnétites

hydrothermales), peut avoir un impact sur ses propriétés catalytiques. De même, la stœchiométrie initiale (et finale) des magnétites devra être vérifiée car elle affecte son potentiel redox et sa conductivité. Des études en conditions ambiantes ont montré que les magnétites non stœchiométriques ($0 < \text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}} < 0.5$; 0,5 étant le rapport stœchiométrique) seraient plus à même d'adsorber le Fe^{2+} en solution afin de tendre vers la stœchiométrie en utilisant l'électron injecté dans la structure pour réduire le Fe^{III} octaédrique en Fe^{II} octaédrique (Gorski and Scherer, 2009; Tronc et al., 1989). Cela pourrait en retour affecter l'efficacité des réactions de réduction connexes.

Une étude plus approfondie de la chimie des surfaces des magnétites avant et après expériences pourrait aussi être réalisée par MET, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) ou AFM (atomic force microscopy) afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes à l'interface solide-solution. Il sera aussi nécessaire de vérifier l'effet de la quantité de magnétite (ou plutôt de sa surface réactionnelle) sur l'augmentation de la quantité d' H_2 produit et mesurer la part de Fe^{III} accommodée par la serpentine. En termes de condition expérimentale, la magnétite étant moins favorable en dessous de 200 °C, une expérience à 150 °C permettrait d'étudier son comportement dans des conditions défavorables à sa précipitation. Les expériences de Mayhew et al., (2013) permettent d'avoir une idée de son comportement en dessous de 100 °C. Enfin une expérience à plus de 350 °C permettrait d'étudier si son effet catalytique perdure et affecte aussi le fer issu de la serpentinisation des pyroxènes.

V.2.3.2 Absence d' H_2 dans le fluide en présence de chalcopyrite

A l'inverse de l'expérience de serpentinisation avec la magnétite, celle avec la chalcopyrite ne montre pas de production significative de H_2 bien que la chalcopyrite ait été identifiée comme plus prometteuse catalytiquement lors des tests électrochimiques à BT. La faible concentration détectée (~ 2 mmol/kg) est à peine plus élevée que dans l'expérience de référence sans phase minérale (Blanc : 1,2-1,5 mmol/kg). La possibilité d'une fuite au niveau de la cellule a été envisagée dès les premiers prélèvements et aucune évidence n'a pu être relevée. Le niveau de H_2 attendu devrait être indétectable dans ce cas de figure. De plus aucune anomalie n'a été identifiée dans les mesures des autres gaz ou des liquides (e.g. contamination par le fluide de la cuve du réacteur). L'échantillonnage montrait toujours une pression élevée dans le tube. Il semble donc que la présence de chalcopyrite induit, soit une réaction qui consomme H_2 au fur et à mesure qu'il est produit par la serpentinisation, soit un processus qui inhibe sa production.

La serpentinisation est en tout cas bien active dans cette expérience, comme en témoigne le fort taux de serpentinisation (~ 70 %, *Tableau V-8*). En utilisant le pourcentage de serpentinisation précédemment calculé dans P&NaCl pour une durée comparable (148 jours, cf. discussion exp. P&NaCl-Mgt), il est possible d'estimer que la serpentinisation en présence de chalcopyrite est même 20 à 30 % plus efficace que dans l'expérience de référence. Une augmentation de l'oxydation du fer dans le système après expérience est également observée dans les analyses en roche totale. Si cette oxydation était corrélée à la formation de H_2 elle

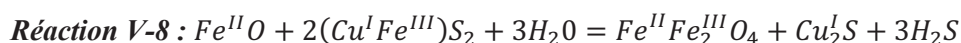
correspondrait à une concentration finale de H₂ de ~12 mmol/kg, à minima (*Tableau V-8*) ; i.e. du même ordre que celle de l'expérience de référence (11,5 mmol/kg en 148 jours ; P&NaCl)

L'analyse des cations montre que la chalcopryrite est également réactive dans nos conditions expérimentales, et qu'elle se dissout en libérant du soufre et du cuivre en solution. La concentration en Fe reste en revanche très basse, comme dans P&NaCl-Mgt, attestant de sa rapide précipitation sous forme minérale. Les magnétites automorphes identifiées au MEB sont préférentiellement observées à proximité de chalcopryrites suggérant que leur formation est liée à la réactivité de la chalcopryrite. Cette dernière est légèrement enrichie en cuivre et appauvrie en fer dans ces zones. Une meilleure quantification de leur chimie au niveau des interfaces réactionnelles (chalcopryrite/magnétite) pourra être obtenue dans le futur à partir d'imageries et analyses MET sur lames FIB.

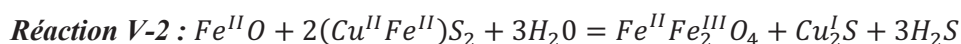
Nos observations indiquent donc une dissolution de la péridotite et de la chalcopryrite, et la formation de serpentine, magnétite et d'une fraction de type chalcocite. Il reste maintenant à comprendre comment cela peut être associé à une accélération de la serpentinisation, une tendance du pH à la baisse, et l'absence de H₂ dans le fluide malgré une légère oxydation du fer. Étant donnée la complexité du système et des diverses réactions minérales et redox qui peuvent avoir lieu, une approche thermodynamique est nécessaire. La base de données n'est pas standard, et doit couvrir la spéciation des divers éléments métalliques impliqués en conditions hydrothermales en parallèle de l'évolution du système (pH, *f*H₂) au cours de la serpentinisation. Cette approche n'a pas pu être menée dans le cadre de cette thèse, mais serait à développer par la suite. Quelques analyses supplémentaires de notre système seraient également très utiles, comme la distribution de la spéciation des espèces métalliques au sein des différentes phases minérales (par XANES par exemple). Aussi, la discussion qui suit est qualitative mais propose des pistes d'étude. Elle se focalise sur les réactions redox, et ne prend en compte que le pôle Fe^{II}O des minéraux de la péridotite. La fraction du fer (II ou III) incorporée à la serpentine n'est pas directement considérée car non quantifiée ici, mais elle ne modifierait pas le raisonnement.

La valence du fer et du cuivre dans la chalcopryrite est très discutée dans la littérature. Elle peut correspondre à Cu^IFe^{II}S₂ ou à Cu^IFe^{III}S₂, bien que la valence du Cu dans ce type de matériel soit davantage envisagée comme intermédiaire (nombre non entier) (cf. *Pearce et al., 2006* et références associées). Des analyses XPS, XAS (X ray absorption spectroscopy) et par diffraction neutronique, ainsi que des modèles ab initio par DFT (théorie fonctionnelle de la densité) ont démontrés que Cu et Fe dans la chalcopryrite auraient plutôt les états d'oxydation suivants : Cu^I et Fe^{III} (e.g. *Klekovkina et al., 2014; Pearce et al., 2006*). L'analyse de la poudre de chalcopryrite initiale corrobore cette hypothèse en présentant une large dominance de Fe^{III}, mais sa composition doit être hétérogène puisque le Fe^{III}/Fe^{tot} n'est que de 0,8 (*Tableau V-8*). Il est donc intéressant de considérer des chalcopryrites pouvant avoir les deux types de valence, avec Cu^IFe^{III}S₂ majoritaire ici.

Dans le cas de $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_2$ (Réaction V-4), une dissolution non oxydative de la chalcopyrite libérerait du Fe^{III} qui pourrait rapidement former de la magnétite avec le Fe^{II} issu de la dissolution de la péridotite (représenté par $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$ dans la Réaction V-5), sans réaction redox associée. Donc sans production de H_2 . Cela expliquerait l'appauvrissement en fer de la chalcopyrite néoformée représentée par le pôle pur chalcocite dans la réaction V-6 ($\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{S}$), et la production d' H_2S suspectée dans notre système (Réaction V-7), probablement responsable de la légère chute du pH observée au cours de la réaction (*Tableau V-4*).



Cependant, cette réaction seule n'explique pas l'oxydation du fer observée. Une fraction du Fe^{II} (issu de la péridotite ou de l'autre type de chalcopyrite, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2$) peut également s'oxyder de manière similaire à ce qui se passe classiquement pendant la serpentinisation et dans l'expérience de référence (Réaction V-2). Le Fe^{III} résultant s'incorporerait à de la magnétite ou de la serpentine. La réduction couplée à l'oxydation de ce Fe^{II} peut directement concerner un autre élément métallique, comme le Cu^{II} libéré par la dissolution de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2$. Le Cu^{I} ainsi formé pourrait précipiter sous forme de chalcocite. Si de l'hydrogène est produit lors d'une étape intermédiaire de réduction de l'eau, son absence dans nos expériences montre qu'il doit être rapidement consommé pour réduire Cu^{II} .



Il ressort de ces réactions que la réactivité de la chalcopyrite peut « inhiber » la production de H_2 au cours de la serpentinisation malgré une oxydation du fer et la formation de magnétite, toutes deux habituellement corrélées à la formation de H_2 en conditions hydrothermales. Ce phénomène tend à accélérer la réaction de serpentinisation qui a lieu avec une proportion de fer oxydée moins importante qu'attendue. Une précipitation rapide de la magnétite, sans étape préalable d'oxydation (Réaction V-1), favorise une consommation plus rapide du Fe^{II} en solution, ce qui en retour facilite la dissolution de la péridotite et donc à la réaction de serpentinisation.

L'expérience *P&NaCl-Chalco* démontre bien les limites du lien entre les expériences d'électrochimie à l'ambiante et les expériences hydrothermales. La chalcopyrite synthétique (i.e. semi-conducteur comme l'Indium CuInSe_2), très utilisée en électrochimie notamment dans la conception des panneaux solaires (e.g. *Klenk, 2001; Siebentritt, 2011*), avait démontré un potentiel catalytique pour la réduction de l'eau très prometteur dans la première partie de ce chapitre. Or elle s'avère avoir un effet retour négatif sur la production de H_2 dans des conditions classiques de serpentinisation. Au-delà de l'aspect thermodynamique, qui pourrait prédire sa stabilité en fonction des conditions P-T, la cinétique des réactions est ici essentielle, et plus difficile à anticiper. Notre expérience montre que la cinétique de précipitation de la magnétite (et de la serpentine) dans nos conditions, c'est-à-dire en présence de Fe^{III} libéré dans le système, est plus rapide que l'oxydation du Fe^{II} . Ce point est intéressant à noter, car on aurait pu anticiper le phénomène inverse compte tenu des propriétés catalytiques de la magnétite mises en avant dans l'expérience précédente (*P&NaCl-Mgt*). L'oxydation du Fe^{II} a

néanmoins lieu, mais nos résultats suggèrent que la production de H₂ est inhibée par la présence d'autres éléments sensibles au redox, comme le Cu, dont la réduction serait alors plus rapide que celle de l'eau (ou alors assez rapide pour consommer immédiatement l'H₂ produit). Cette expérience, comme celle réalisée avec le nickel au chapitre IV, illustre le rôle déterminant et parfois inattendu des éléments sensibles au redox, comme les métaux de transitions (mais aussi potentiellement S ou C), sur la capacité de production de H₂ par serpentinisation, et encourage davantage d'études sur le sujet (cf. chapitre VI sur le carbone). Une meilleure compréhension du comportement de ces éléments au sein de systèmes naturels à fort potentiel de production de H₂ est cruciale pour une anticipation des flux attendus localement, pour une meilleure lecture des informations portées par les roches, et pour prédire la mobilité des métaux dans ce type d'environnements hydrothermaux.

V.2.4 Textures de dégazage dues à une forte dépressurisation

Cette partie a pour but d'illustrer des textures inattendues qui ont été observées uniquement dans les échantillons des expériences avec la magnétite et la chalcopryrite. Ces dernières ont subi un dégazage à la suite de la coupure électrique dans nos locaux, ce qui les a arrêtées prématurément. Bien qu'au-delà des objectifs de cette thèse, nous avons voulu les caractériser afin de voir si on pouvait en extraire des informations intéressantes sur les réactions et processus physico-chimiques ayant lieu avant et pendant/après un tel dégazage.

V.2.4.1 Imagerie microscopie optique, MEB et Raman

Lors de l'ouverture des tubes, l'ensemble des solutions réactionnelles s'étaient évaporées, laissant une poudre sèche, compacte, et très indurée. Sur des échantillons polis (*Figure V-23*) il est possible d'observer à l'œil nu la présence de géodes sphériques sub millimétriques vides, ou partiellement remplies, ainsi que les amas localisés de catalyseurs (discuté dans la partie précédente), pris dans la serpentine.

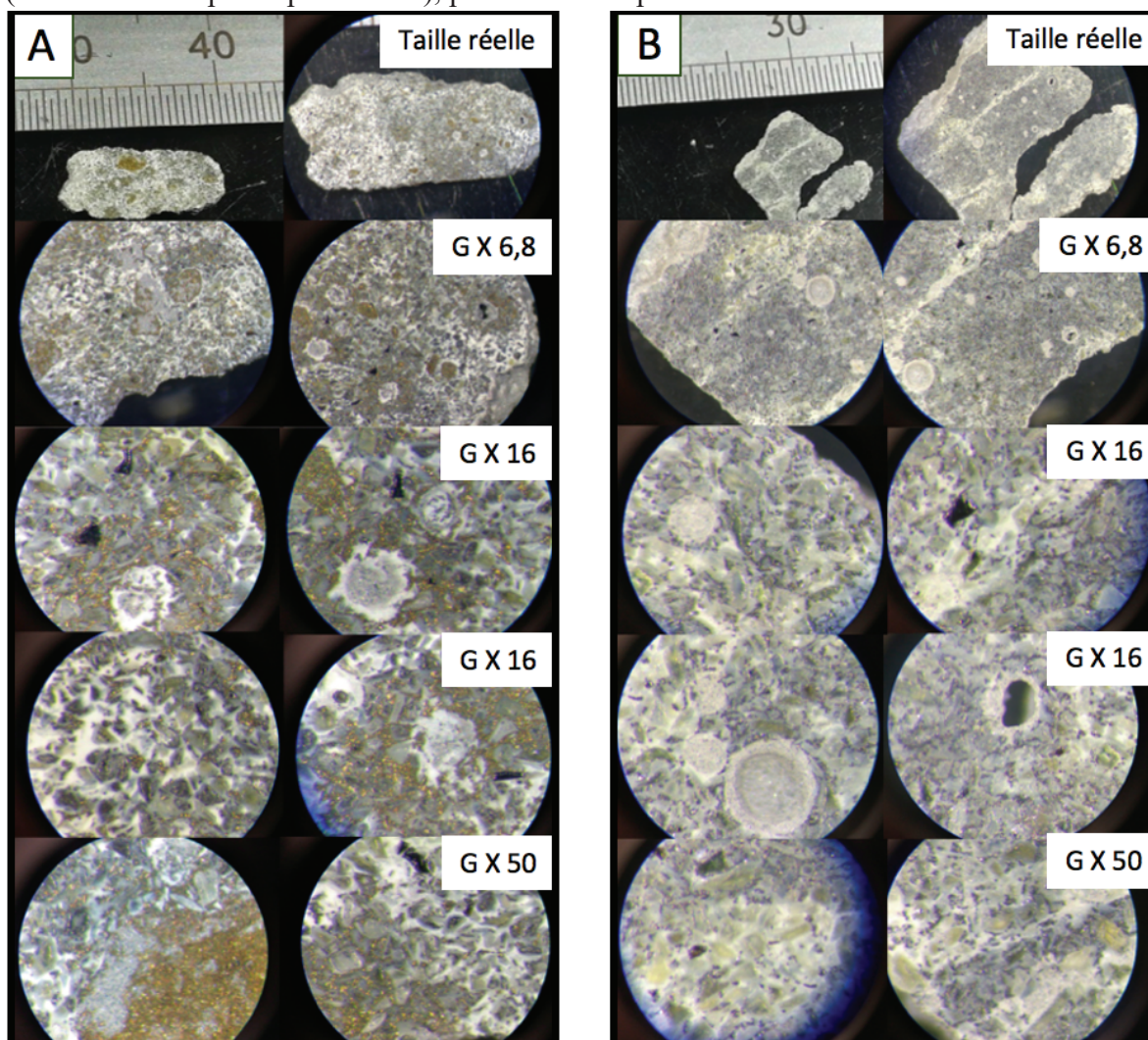


Figure V-23 Mosaïque de photos faite à la loupe binoculaire, et à différents grossissements (G) de 6, 8 -16 et 50 fois respectivement) des blocs solidifiés de roches issues des expériences de serpentinisation avec 25 % de magnétite (A) ou de chalcopryrite (B).

Les catalyseurs sont identifiables grâce à leurs couleurs caractéristiques (dorée pour la chalcoppyrite et noire pour la magnétite). Les zones blanches en dehors des géodes correspondent à des lizardites désorganisées, alors que les zones vert clair autour des grains initiaux correspondent à des lizardites épaisses et orientées. Les chrysotiles sont principalement visibles en blanc dans les mini-géodes et en contact avec la magnétite dans les autres porosités (zones blanches/grises tachetées).

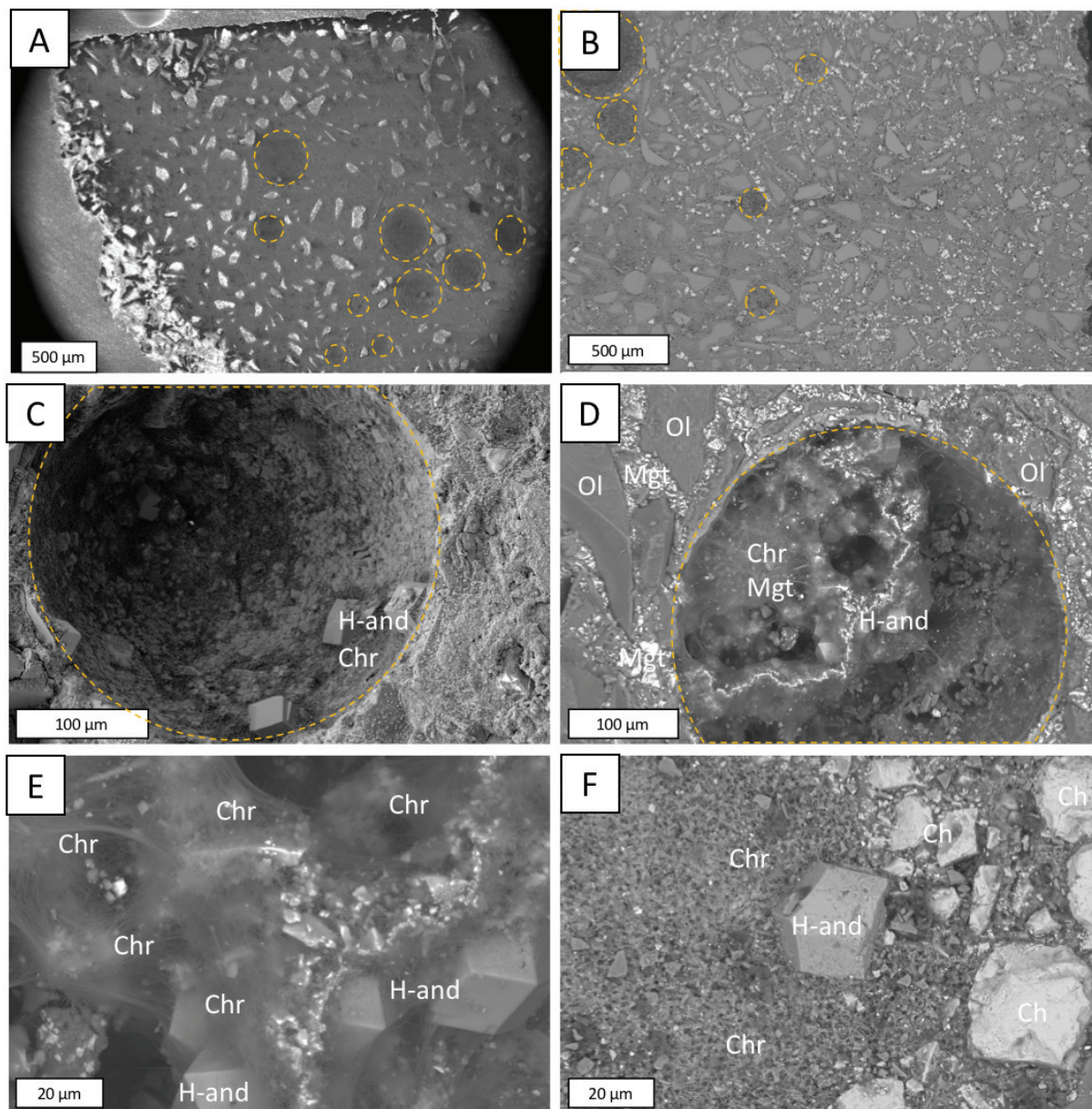


Figure V-24 Exemple d'image MEB montrant les formations sphériques multi-échelle observées (A-B). En C, agrandissement dans l'une des porosités sphériques et présentant de l'hydro-andradite parfaitement cristallisées, et entourées de chrysotile. En D et E, un autre agrandissement avec la bordure de la porosité composée de magnétite et chrysotile et lizardite, et le centre composé d'hydro-andradite et de chrysotile. En F, porosité avec une hydro-andradite, des chalcoppyrites, du chrysotile et des débris d'olivine/pyroxènes (polissage ?).

Les observations MEB (*Figure V-24*) et analyses EDX montrent une composition interne de ces géodes atypique par rapport aux expériences de serpentinisation, en effet on observe à l'intérieur de celles-ci la présence d'hydro-andradite (*Figure V-24 C, E et F*) dont l'identification est confirmée par Raman (*Figure V-25*), de chrysotile, de quelques magnétites (*Figure V-24 D, E et F*) et de débris (*Figure V-24 F*). Leur forme est sphérique et recouverte d'une couche minérale interne. Aucuns minéraux initiaux ne viennent déformer ou traverser la couche de chrysotile/hydro-andradite. L'analyse de leurs tailles et distribution sur ces échantillons polis ne permet pas de leur attribuer une organisation spatiale particulière (*Figure V-23 et Figure V-24*).

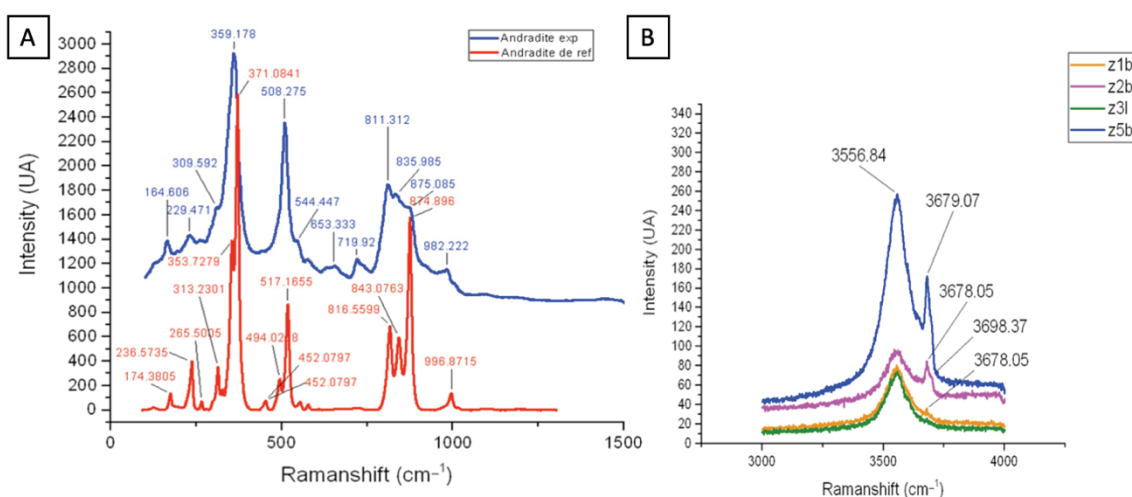


Figure V-25 Spectres Raman des hydro-andradites présentes dans les géodes (de quelques dizaines de microns de diamètre). A) Un des spectres obtenu (rouge) et comparé au spectre de référence d'andradite (bleu) R120004 de la base de données [RRUFF](#). En B sur la gamme de 2500-4500 cm^{-1} , les pics observés entre 3500 et 3700 cm^{-1} indiquent que le minéral contient des groupements hydratés (OH). Ils sont obtenus sur différents cristaux d'orientation grandissements différents (notés z1b, z2b, z3l, z5b).

V.2.4.2 Microtomographie :

Pour mieux comprendre l'organisation spatiale, les liens entre les mini-géodes et les minéraux et les textures présentes dans ces échantillons, une collaboration avec l'équipe du DMEX de Pau a été mise en place afin de les analyser par microtomographie. Des scans à grande, moyenne et petites échelles ont été réalisés sur l'ensemble de nos blocs (voxels de 18 microns cf. *Annexe 20*), et sur des carottes de 6-5 mm (voxel de 5,25 microns) et de 3 mm (voxels de 3,25 et 1,75 micron) de diamètre.

L'identification et la quantification des différentes phases minérales à partir de seuillage sur les tomographies (*Figure V-26*) est en cours de perfectionnement et met en évidence la difficulté à séparer la serpentine des minéraux initiaux en particulier de l'olivine. Les proportions de chaque phase ne sont pas absolues et sont dépendantes de la résolution spatiale de l'image. Les paramètres d'acquisitions pour les exemples de la *Figure V-26* sont identiques et permettent d'être comparé entre eux (cf. chapitre III). Les résultats préliminaires donnent des quantifications similaires pour des échantillons de haut ou de bas et cohérentes avec les analyses précédentes. L'acquisition des zones du haut de l'échantillon correspondent à une profondeur de quelques millimètres, et les échantillons du bas à une profondeur d'un peu plus de 1,5 centimètre, soit une position médiane dans le bloc de roche. Les proportions de serpentinisation de P&NaCl-Mgt et P&NaCl-Chalco de 32 +/- 5,7 % et 51,5 +/- 4 % sont très inférieures de celles obtenues par l'analyse BULK (66 et 71 %). La quantité de catalyseur est elle aussi relativement différente de celle attendue soit env. 14 % chalcopryrite et env. 30 % magnétite. Ces variations s'expliquent par l'analyse en %vol, une incertitude de 5 - 7 %, et une hétérogénéité de nos échantillons à petite échelle (cf. zone concentrée en magnétite et chalcopryrite décrite précédemment).

La *Figure V-27* montre un exemple d'analyse de la répartition des géodes dans P&NaCl-Mgt (P&NaCl-Chalco est similaire) et de leurs volumes associés (réalisé par le logiciel de traitement de donnée tomographique Avizo®). Dans l'ensemble de la zone analysée, la porosité est plutôt homogène (cf. graphique de la répartition des volumes des sphères). Elle correspond à un total de 14413 géodes représentant un volume total de 5,25 % de la zone étudiée. La seconde acquisition sur une carotte plus petite montre qu'une grande partie de l'échantillon correspond à une fracture. Les géodes non liées sont segmentées individuellement et leur distribution est là encore homogène (cf. graphique de distribution des volumes). En tout, 17000 géodes ont été individualisées, dont de nombreuses sont liées à la fracture, l'ensemble correspond à 7,3 % du volume total de la zone analysée, dont 87 % correspond au volume de la fracture et des géodes liées.

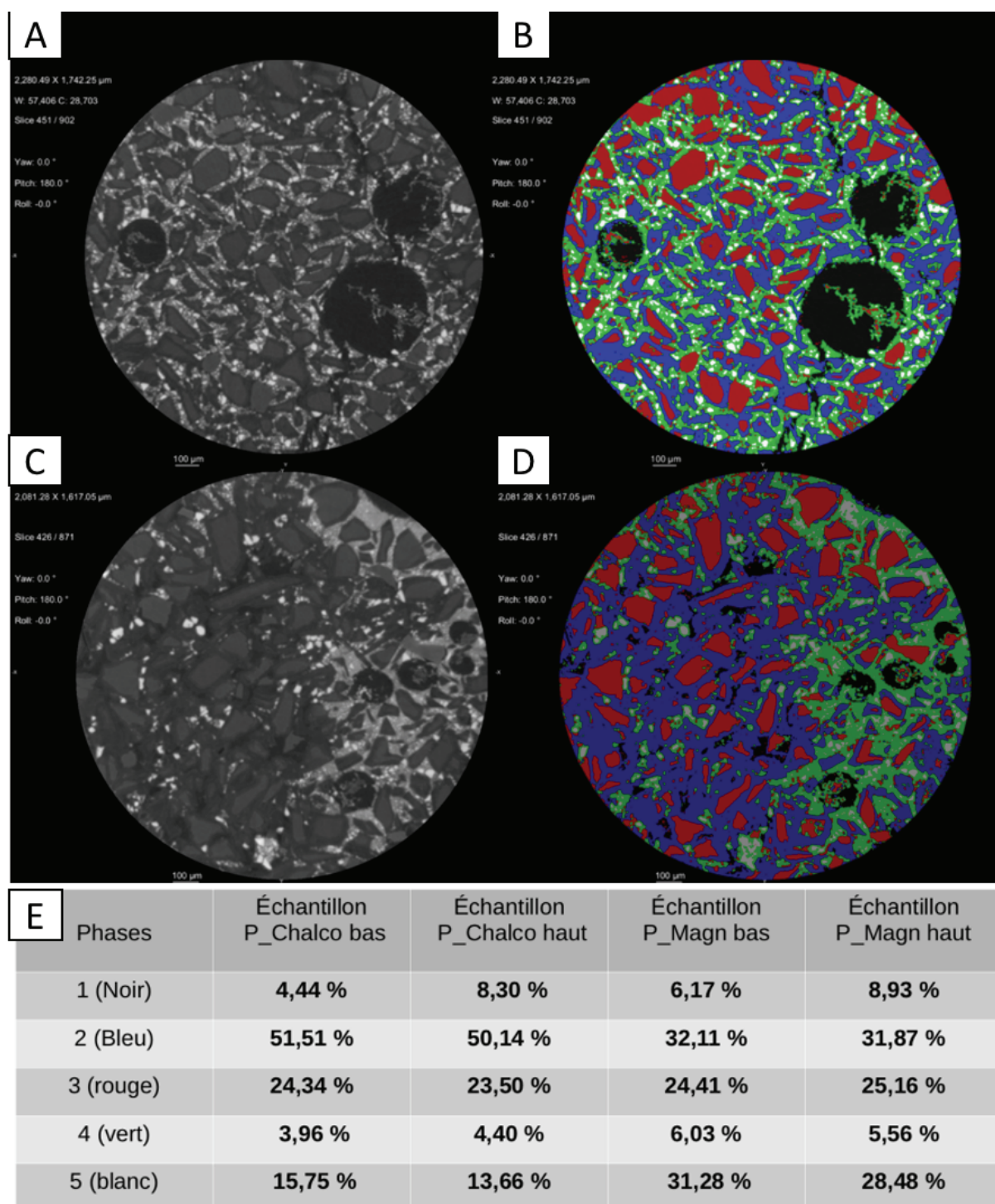


Figure V-26 Exemple d'analyses et d'identifications des différentes phases présentes sur les tomographies (P&NaCl-Mgt en A et B, P&NaCl-Chalco en C et D). La segmentation (B-D) est présentée avec les couleurs suivantes : En noir la porosité, en rouge les minéraux initiaux (olivine, pyroxène, spinelle), en bleu la serpentine autour des grains initiaux, en vert le mélange serpentine/catalyseur, et en blanc les catalyseurs. Les valeurs présentées dans le tableau en E peuvent être intercomparées vu que la taille des échantillons, la résolution des acquisitions et les traitements appliqués sont identiques.

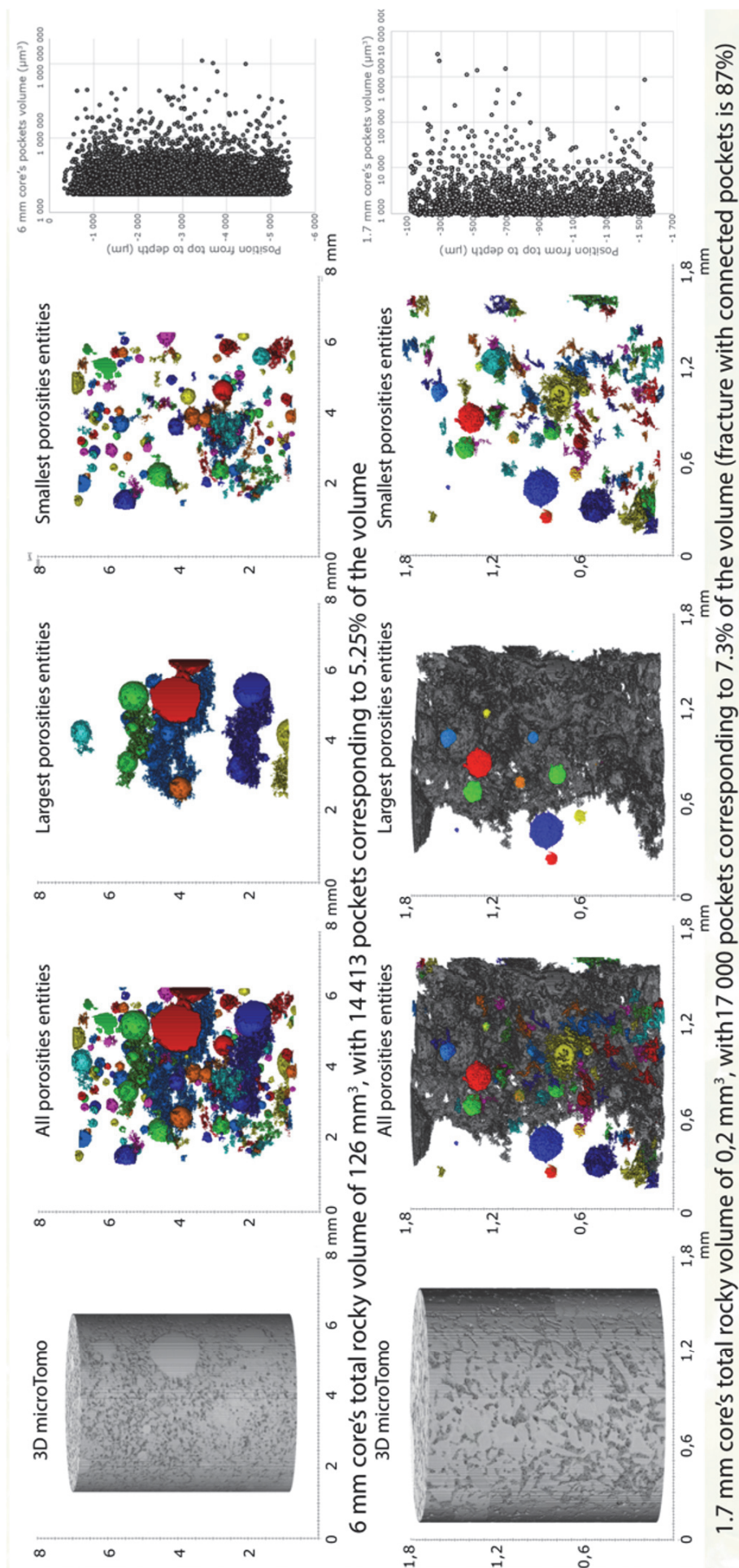


Figure V-27 Exemple de traitement des données issues des analyses par microtomographie des rayons X. En haut, exemple d' une carotte de 6 mm (résolution de 5,25 voxels) de diamètre dont les porosités ont été extraites à l' aide d' Avizo®. En bas, la même démarche avec une analyse réalisée sur une carotte de 1,7 mm de diamètre (résolution de 1,75 voxels). Chaque sphère segmentée apparaît en couleur, et leur répartition et volume sont représenté en fonction de leur position dans le bloc. Les volumes associés aux fractures sont séparés.

Ces analyses démontrent que les géodes ainsi que leur répartition sont similaires dans les deux expériences. Leur observations dynamiques (visualisation des différents plans de chaque acquisition) apportent les informations suivantes :

- Elles sont de tailles différentes pouvant atteindre plusieurs centaines de microns (*Figure V-27*), et leurs formes sont parfaitement sphériques, sauf localement ou lorsque deux géodes sont très proches et collapent.

- On observe de rares fractures locales reliant quelques géodes, celles-ci peuvent être liées à la préparation de l'échantillon (i.e. découpe du tube en titane, et forage).

- Elles ne sont pas vides, et contiennent des chrysotiles et des hydro-andradite parfaitement cristallisés. Ces dernières ne sont pas observées en dehors de ces géodes (*Figure V-24 C – F* et *Figure V-26 A et B*).

- Ces géodes sont principalement observées entourées d'un mélange catalyseurs/serpentine de taille fine (avec ou sans catalyseur *Annexe 20*), et au sein de zones très concentrées en catalyseurs.

- Elles le sont peu, voire pas dans les zones plus poreuses et plus fracturées qui sont moins riches en catalyseurs et serpentines (*Figure V-26*). Certaines zones sans géode sont observées lorsque la roche présente une porosité très importante et est faiblement serpentinisée (uniquement en joint de grains) comme sur la partie gauche de la *Figure V-26 C*). Le manque de matière de taille fine permettant de les entourer et de les contenir explique probablement leur absence.

- Il n'y a pas de relation particulière dans la répartition des géodes, ni de leurs dimensions en fonction de la profondeur dans le bloc (*Figure V-27*).

- L'addition des volumes de porosités issues des géodes fermées et non liées à des fractures correspond à 5-10 % du volume total (*Figure V-27*).

V.2.4.3 Discussion (sur la dépressurisation)

Dans ces deux expériences, la dépressurisation rapide a provoqué la formation de petites géodes dans la phase solide. L'analyse MEB de l'intérieur de ces géodes montre la présence de chrysotile et d'hydro-andradite. Leur position et rapport avec les autres minéraux permettent de qualifier leurs précipitations de tardive. La présence d'hydro-andradite indique un fluide riche en Ca et Fe et SiO₂, certainement enrichie par la consommation de l'eau par la serpentinisation (i.e. précipitation de chrysotile associée), et la perte en eau de la cellule lors de la dépressurisation. La forme presque parfaitement sphérique, et la présence de ces deux minéraux observée au MEB est confirmée par les reconstitutions 3D des acquisitions micro tomographiques. Leur formation semble attribuée à la conséquence d'un fluide dense présent dans la poudre semi-indurée, qui se serait expansé lors de la dépressurisation. Facilité par le caractère relativement imperméable de la roche (i.e. zone à minéraux de taille de grains très petite, et secondaire), le fluide sous pression s'est dilaté et a formé ces géodes.

Bien que plus visible dans certaines zones, la distribution des géodes ne semble pas contrôlée par la présence de catalyseurs, ni par la profondeur dans l'échantillon. Seule

l'occurrence de minéraux de tailles très petites (ou secondaires) autour d'elles est récurrente. La présence de ces minéraux a certainement permis le maintien et conservation des bulles de fluides à l'origine de ces mini-géodes. Supposant ainsi que l'ensemble de la phase solide n'est pas encore induré. L'absence d'organisation spécifique des géodes (pas de distribution de taille vs profondeur, pas de plans spécifiques), leurs formes sphériques et de leurs faibles liens avec les catalyseurs (présence ou chimie) impliquent une origine principalement mécanique.

La présence de zones à forte porosité inter granulaire ne présentent pas de géode visible, mais des réseaux de porosité de dimension similaire. Ces réseaux peuvent être issus de géodes déformées / fusionnées, ou encore être antérieurs aux géodes, et avoir empêché leurs formations grâce à une bonne diffusion des fluides. L'ensemble de ces observations laissent supposer une phase solide encore ductile voir plastique permettant la mise en place de bulles de fluides repoussant les minéraux, et la présence de réseaux de porosité drainant les fluides.

Ensuite avec la perte de la solution, la poudre a séché, et la serpentinisation a légèrement continué, consommant ainsi les derniers liquides présents dans les géodes pour former des minéraux à partir des derniers éléments en solution, (chrysotiles, puis des hydro-andradites). L'assèchement de la roche et la précipitation des derniers minéraux ont permis la consolidation de la roche, gardant la structure de ces bulles de fluides denses. Des modèles physiques du type de ceux utilisés pour décrire les bulles de savon ou la densification de la mousse (e.g. *Bardenhagen et al., 2005; Kück et al., 2002; Muin et al., 2021*) et de leurs forces associées seraient utiles afin de valoriser et étoffer la compréhension sur leur mise en place (conditions limites, volumes réels, pression internes et externes, cinétiques, ...). La formation de telles bulles de gaz dans les roches volcaniques est étudiée notamment en laboratoire afin d'obtenir des observations acoustiques de séismes liés à leurs présences lors d'éruption et d'épisode de dégazage (e.g. *Spina et al., 2018*).

Elles indiquent aussi que lors d'une remontée trop rapide, ou d'une chute en pression trop importante, on peut avoir une cimentation ductile ou plastique de notre roche aboutissant à des propriétés mécaniques ne permettant pas au fluide de s'en échapper. Celui-ci n'a donc d'autre choix que de former des mini-géodes, dont les fluides vont lentement réagir, et se faire consommer pour finalement aboutir à la précipitation d'hydro andradite et de chrysotiles marqueur de la chimie finale du fluide. Les volumes de porosité associés à ces géodes sont de l'ordre de 5-10 %, et ne sont donc pas négligeables.

L' H_2 (mais aussi les autres gaz présents ou formés, e.g. N_2 , CO_2 , CH_4) alors produit peut-être piégé et/ou produit dans ces géodes, à l'instar des inclusions fluides présentes dans les olivines. Le mécanisme réactionnel est maximisé, avec une quantité très grande de minéraux pour une quantité très petite d'eau, ce qui aboutit à une réactivité très forte. Agissant ainsi comme des mini-réacteurs hydrothermaux.

Ces mini-réacteurs peuvent ainsi présenter des potentiels réactifs très importants, et d'autant plus importants s'ils renferment en plus des solutions aux compositions riches en

éléments impactant sur la cinétique de la réaction de serpentinisation, tels que l'Aluminium (*Andreani et al., 2013a; Pens et al., 2016*), le Chrome (i.e. *Huang et al., 2017*), ou encore le Nickel (cf. chapitre IV), et la présence de phase minérale catalytique (i.e. magnétite). Il serait intéressant d'approfondir l'étude de l'impact de la formation de ces géodes « mini-réacteurs » et de leurs potentiels sur la production d' H_2 . La présence de ces géodes de gaz en situation d'exploitation contrôlée, ou dans des roches naturelles peut être une source ou une preuve d'un système réactif très efficace et hors équilibre. Il peut aboutir à une production d' H_2 plus importante si les géodes s'ouvrent, mais aussi un risque lors des forages liés à la pression et aux gaz.

V.3 Conclusion sur les expériences avec catalyseurs

En conclusion, cette étude a démontré que le couplage entre les expériences d'électrochimie et de serpentinisation apporte de nombreuses informations, et permet d'obtenir des résultats très encourageant. En effet, les expériences réalisées ont permis d'explorer le cas où le catalyseur identifié avait un effet positif sur production d' H_2 par la serpentinisation dans des contextes hydrothermaux (concentration deux fois supérieure à une expérience sans magnétite P&NaCl) : c'est le cas de P&NaCl-Mgt. La catalyse de l'oxydation du fer à la surface de la magnétite accélère la consommation du Fe^{2+} en solution décalant en retour, l'équilibre de dissolution des minéraux de la péridotite, accélérant ainsi la cinétique de serpentinisation. Ces observations renforcent la validité des hypothèses faites dans le chapitre IV. Le détail des mécanismes de son/ses effet(s) catalytique(s) sur la production d' H_2 , de magnétite et sur la cinétique de serpentinisation reste à préciser dans de futures études, mais est clairement observé.

Cependant, ces expériences ont aussi permis d'observer l'effet inverse, une expérience (P&NaCl-Chalco) dont le catalyseur identifié par voltammétrie, la chalcopirite, n'a pas eu d'effet positif visible sur la production d' H_2 , mais a réagi dans nos conditions expérimentales. La réaction n'a pas permis la mesure d'une concentration importante d' H_2 à peine supérieure à celle observée dans une expérience de référence sans minéraux (NaCl-Ni80), mais à pour autant mis en évidence une serpentinisation active importante, et une précipitation de magnétite significative. En effet, la présence de chalcopirite (et sa dissolution) a eu un effet positif supérieur à celui de la magnétite sur la cinétique de serpentinisation (71 % contre 66 % pour P&NaCl-Mgt). L' H_2 estimé par l'analyse de la roche aurait dû être proche de celle mesurée dans P&NaCl-Mgt, et au minimum de l'ordre de P&NaCl, or il apparaît que celui-ci a été consommé ou inhibé par la décomposition de la chalcopirite. La valence du cuivre (Cu^I et Cu^{II}) et du fer (Fe^{II} et Fe^{III}) dans la chalcopirite implique une décomposition entraînant deux ensembles réactionnels différents. Dans un cas, elle apporte du Fe^{3+} dans le système par dissolution non oxydative et permet la formation de magnétite sans réaction redox associée (consommation du Fe^{II} de l'olivine), et donc sans production d' H_2 . Dans un second cas, on a une oxydation du Fe^{2+} (provenant de l'olivine ou de la chalcopirite) similaire à celle observée pour la serpentinisation mais qui réduit le Cu^{II} en Cu^I consommant l' H_2 produit. La réactivité de la chalcopirite dans ces conditions hydrothermales inhibe la production d' H_2 au cours de

la serpentinisation tout en oxydant le fer et précipitant de la magnétite. La consommation rapide du Fe^{2+} accélère ainsi la réaction de serpentinisation.

Le fait que la magnétite catalyse la cinétique de production d' H_2 et de serpentinisation dans un cas, et dans un second cas que la serpentinisation puisse se faire avec une production de magnétite et sans la libération d' H_2 rouvre une réflexion engagée dans le chapitre II. Cette réflexion portait sur les relations entre la cinétique de production d' H_2 versus cinétique de serpentinisation et versus concentration en Fe^{III} de la roche. La présence de chalcopyrite, et certainement d'autres sulfures/oxydes en contact avec la serpentinisation influencent la relation entre les réactions de serpentinisation (formation de serpentine), de production d' H_2 par oxydation du fer, et précipitation de magnétite. Leur(s) présence(s) pouvant accélérer ou inhiber la production d' H_2 , et fausser ses rapports classiques avec la cinétique de serpentinisation et de précipitation de magnétite.

Ces résultats encouragent le couplage entre les expériences d'électrochimie à l'ambiante et les expériences hydrothermales de serpentinisation afin approfondir le rôle des phases secondaires sur la réaction de serpentinisation et sur la production d' H_2 associée. D'autres expériences sont à réaliser pour contraindre précisément les réactions observées et aussi tester les impacts des autres phases identifiées par électrochimie (i.e. hématite, météorite sidérite), ainsi que des modèles thermodynamiques préalables afin d'identifier en amont les réactions d'altération de ces phases, et préciser les condition P-T à tester.

Les conséquences de l'arrêt brutal des expériences et de leur dépressurisation rapide a permis de s'interroger sur les évidences minéralogiques, structurales et texturales que pourrait avoir une exploitation in situ ou ex situ de la réaction de serpentinisation. La présence de géodes submillimétriques semblables à de « mini-réacteurs » ouvre de nombreuses perspectives d'études sur la plasticité de la serpentine, les caractéristiques physico-chimiques d'une dépressurisation rapide et ses apports sur la production d' H_2 naturel ou industriel.

Pour finir, ces expériences nous ont permis de découvrir de nouvelles perspectives d'investigation sur la cinétique de production d' H_2 , mais aussi sur celles des relations associées (réduction du carbone, ou déstabilisation de certaines phases minérales), et sur des processus physico-chimiques et mécaniques pouvant apporter des solutions prometteuses pour optimiser la production d' H_2 par serpentinisation.

VI. : Serpentinisation à partir d'une solution riche en formate (99 % ^{13}C)

VI.1 Problématique et protocoles

Comme exposée au début de ce manuscrit (chapitre I partie 2) et illustré par les expériences des chapitres précédents (chapitres IV et V), la serpentinisation en présence d'éléments sensibles aux réactions d'oxydoréductions, telles que les métaux de transition, le soufre ou le carbone, doit être étudiée avec attention. En effet, la consommation d' H_2 induite par ces réactions, et la nature des produits formés peuvent avoir des impacts importants sur la production d' H_2 finale (H_2 captable vs H_2 total produit) et sur la compréhension de ces systèmes réducteurs. En ce qui concerne le carbone, la présence de CH_4 , et d'hydrocarbures (HC) légers (type alcanes) associés à l' H_2 naturel issu de la serpentinisation est généralement attribuée à des réactions de type Sabatier ou de type Fischer-Tropsch (McCollom, 2013; Szatmari, 1989) qui consomment l' H_2 pour réduire les espèces carbonatées dissoutes. L'origine abiotique de ces composés dans les systèmes naturels est basée sur leurs signaux isotopiques (cf. Chapitre I partie 2 ; e.g. Etiope and Sherwood Lollar, 2013; Reeves and Fiebig, 2020).

L'étude de la base de données réalisée dans le chapitre II partie 2, à démontré qu'expérimentalement l'observation de CH_4 clairement associé à la réaction de serpentinisation est difficile, le CH_4 étant souvent sous forme de traces pouvant être associées à de la contamination (e.g. Barbier et al., 2020; McCollom, 2016; McCollom and Seewald, 2001). Et ce, même dans les expériences faites avec des catalyseurs supposés, tels que la chromite, l'awaruite, la sphalérite, la marcassite, la magnétite et les alliages fer-nickel (Foustoukos and Seyfried, 2004; Fu et al., 2007; Horita and Berndt, 1999; Ji et al., 2008; Mayhew et al., 2013; McCollom and Seewald, 2001). La formation de CH_4 est donc considérée comme cinétiquement limitée, laissant place à d'autres réactions intermédiaires qui peuvent théoriquement aboutir à de nombreuses phases métastables en fonction de la chimie du système (Milesi et al., 2015; Shock, 1992). Ils incluent par exemple les composés aliphatiques, hydrocarbures ramifiés, composés aromatiques, ou acides organiques.

Cela est corroboré par l'observation de petits acides organiques abiotiques, comme l'acide formique (le plus souvent sous forme de formiate, $HCOO^-$), associés à H_2 et CH_4 au niveau des sources naturelles (Lang et al., 2006; Reeves and Fiebig, 2020; Sherwood Lollar et al., 2021). Ils seraient des intermédiaires réactionnels à la réduction du CO_2 (Figure I-14) (Seewald et al. 2006), bien qu'une origine radiolytique puisse aussi être envisagée dans certains contextes spécifiques (Vandenborre et al., 2021). Le CH_4 et les HC abiotiques se formeraient alors lentement dans des inclusions fluides au sein desquels les temps de résidence seraient bien plus longs (Klein et al., 2019; McDermott et al., 2015). L'étude des roches serpentinisées naturellement a aussi permis de montrer des composés abiotiques plus complexes ou plus lourds, comme des acides aminés ou des matériaux condensés carbonacés, qui pourraient se former avec l'aide des phases minérales (Andreani and Ménez, 2019; Ménez et al., 2018; Nan et al., 2021; Pisapia et al., 2018; Sforza et al., 2018). La nature et la variabilité de ces diverses phases carbonées, volatiles, solubles ou condensées, ainsi que les chemins et cinétiques réactionnels aboutissant à leur formation sont très peu connus, et font

l'objet de nombreuses recherches (chapitre I partie 2) dans des domaines variés (e.g. géochimie, chimie prébiotique, énergie (H_2 / CH_4), stockage / valorisation du CO_2 , recherche de traces ou de conditions favorables à la présence de vie sur d'autres corps planétaires, chimie fondamentale).

L'origine et le devenir du carbone dans des systèmes réducteurs comme ceux imposés par la serpentinisation restent donc encore mal compris et sans consensus général. L'analyse de la base de données présentée dans le chapitre II met en évidence le manque général de données sur les phases liquides et solides, la production de gaz étant souvent au cœur des études. Afin d'apporter de nouvelles contraintes sur l'évolution de la spéciation du carbone dans ce type de système, nous avons choisi d'étudier expérimentalement la serpentinisation d'une péridotite par un fluide préalablement enrichi en H_2 , CO_2 et formiate, proche de ceux qui sont attendus dans les systèmes naturels « évolués », ayant déjà réagi avec des péridotites le long de leur circulation. Un effort particulier a été fait pour caractériser, autant que possible, les phases gazeuses, liquides et solides pour dresser un bilan du carbone. Cela a aussi permis de tester la cinétique de serpentinisation et le potentiel de production de H_2 avec ce type de fluides réducteurs, enrichis en carbone.

VI.1.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental et analytique utilisé est spécifique à la problématique du carbone, et dérive principalement de ceux détaillés dans le chapitre III et des observations faites dans le chapitre II.

Les expériences sont réalisées dans deux réacteurs hydrothermaux de type Parr en Hastelloy (*Figure VI-1*). Un rapport W/R de 1 est utilisé afin de mimer un environnement plus limité en eau et laisser un volume gazeux en tête de réacteur pour optimiser les conditions d'une éventuelle production de CH_4 (en contexte gazeux : *McCollom et al., (2016)*) (*n.b.* la réaction originale de Fischer-tropsch est réalisée en phase gaz) (*Figure VI-1*). La péridotite utilisée est la même que pour toutes les expériences de ce manuscrit. Il s'agit d'une poudre de péridotite de Borée (grains < 40 μm pour une cinétique réactionnelle plus rapide cf. chapitre II) préparée avec le protocole de broyage/nettoyage décrit dans le chapitre III partie 1. Elle a réagi à 300 °C - 300 bars avec solution de formiate de sodium marqué 0,29 m ($NaHCO_2$, 99 % ^{13}C , Sigma aldrich®). 40 g de solution de formiate de sodium marqué et 40 g de poudre de péridotite sont mélangés et pressurisés avec 100 bars d'azote (qualité scientifique) à 25 °C pour atteindre 300 bars une fois les 300 °C atteints (après calibrage interne pour atteindre à 300 °C - 300 bars) (*Tableau VI-1*). Chaque expérience est à échantillonnage unique (contrairement aux autres expériences des chapitres IV et V).

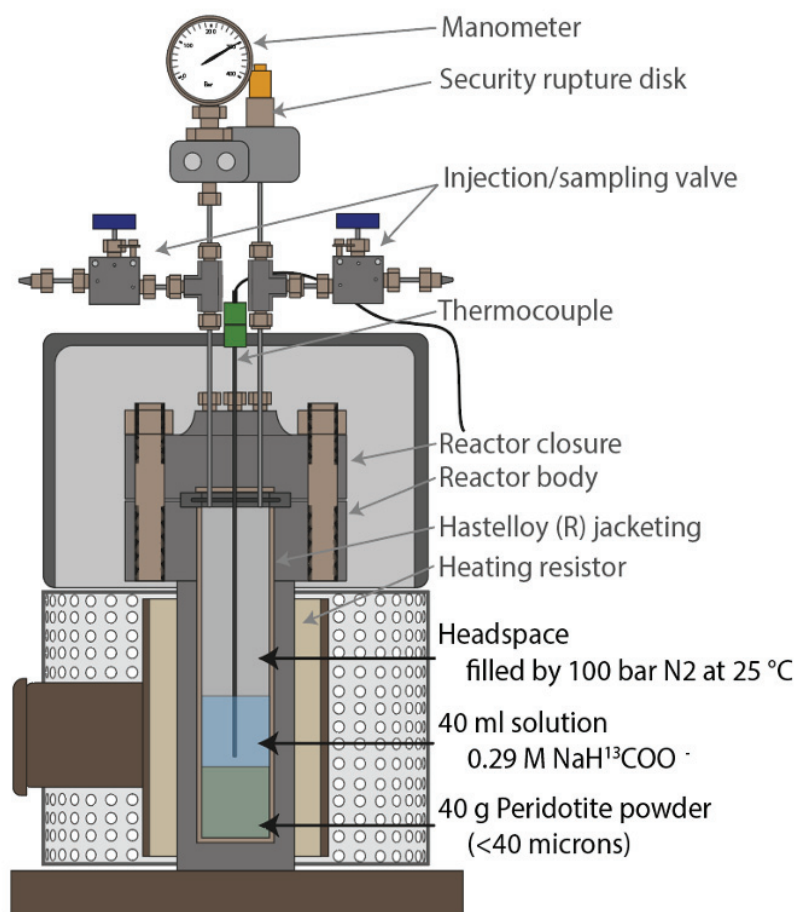
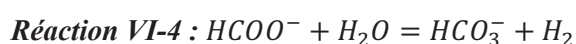
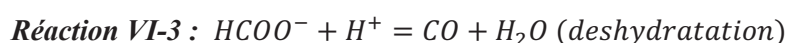
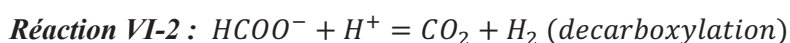
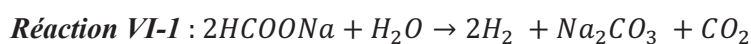


Figure VI-1 Schéma en coupe d'un réacteur de type Parr en hastelloy® de 100 ml utilisé pour ces expériences.

D'après des travaux antérieurs, le formiate de sodium se décompose partiellement en H₂, CO₂/CO, formiate, +/- carbonate de sodium pour des conditions de température et de pression similaires aux nôtres suivant la Réaction VI-1, qui peut aussi se décomposer en Réaction VI-2, Réaction VI-3 et Réaction VI-4 (McCollom and Seewald, 2003; Onwudili and Williams, 2010; Seewald et al., 2006; Yu and Savage, 1998). Les proportions des différents produits dépendent de l'équilibre métastable atteint pour les conditions P-T-pH considérées, CH₄ restant l'espèce théoriquement stable mais cinétiquement limitée (Seewald et al., 2006):



Afin de quantifier les produits obtenus via la réaction VI-1 dans nos conditions expérimentales, une première série de deux expériences sans phase minérale (i.e. blanc : *Mineral-free*), sont réalisées pour des temps de 7 et 35 jours (*Tableau VI-1*). L'expérience à

35 jours sert de référence pour les quantités initiales des espèces attendues (H₂, CO₂/CO, CH₄ et formiate), et pour estimer le fond de contamination provenant de l'installation expérimentale, et des expériences. La seconde n'a duré que 7 jours avant de perdre rapidement l'intégralité de sa phase fluide (fuite au niveau du disque de rupture à 300 °C - 300 bars), laissant quelques résidus solides (*Tableau VI-1*) analysés par FT-IR pour l'identification des solide(s) issue(s) de la décomposition seule du formate à 300 °C - 300 bars.

Tableau VI-1 synthétisant les expériences présentées dans ce chapitre associées à leurs conditions expérimentales.

Experiment	Duration (days)	Experiment pressure (bar) and temperature (°C)	Initial pressure (bar)	Final pressure (bar) at 25°C	Initial solution volume (g)	Final solution volume (g)	mass peridotite powder (g)
<i>Therory</i>		300/300	100	100	40	40	0/40
<i>Mineral-free*</i>	7	300/300	100	0	40	0	0
<i>Mineral-free</i>	35	300/300	100	105	40	39.5	0
<i>P&Formate 1</i>	71	300/300	100	97/95	40	26.5	39.9999
<i>P&Formate 2</i>	119	300/301	100	97	40	25.5	40.0040
<i>P&Formate 3</i>	139=>180	300/302	100	80	40	0	40.0079

Trois expériences de serpentinisation ont été réalisées : *P&Formate1* d'une durée de 71 jours, *P&Formate2* d'une durée de 119 jours et enfin *P&Formate3* d'une durée de 139 - 180 jours (139 jours à 300 °C - 300 bars et 41 jours à 25 °C - 100 - 80 bars). Cette période réactionnelle à 25 °C est la conséquence du premier confinement lié à la crise sanitaire, et offre la possibilité d'étudier le devenir du système après évolution à basse température et plus basse pression, comme cela peut avoir lieu dans la nature (e.g. exhumation des roches aux dorsales).

VI.1.2 Méthodes d'analyses spécifiques

Les méthodes d'échantillonnages et d'analyses sont en grande partie décrites dans le chapitre III. L'ensemble des phases est analysé, et les différences analytiques sont liées à la présence de carbone, et à son marquage.

Après une durée choisie, l'expérience est arrêtée et la chauffe de l'autoclave est stoppée pour refroidissement jusqu'à 25 °C. Trois échantillons de gaz sont prélevés, un pour les analyses micro-GC (analyse quantitative de l'H₂, CO, CH₄, CO₂, éthane, propane) et GC-MS, (analyse qualitative des autres composés organiques volatiles présents, cf. chapitre III partie 2 pour plus de détails). Un second pour les analyses par GCCIRMS et Picarro (détermination du marquage isotopique) réalisées par Olivier Sissmann à l'Institut Français du pétrole et des énergies nouvelles (IFPEN) de Paris, et un dernier pour réserve.

Les réacteurs sont ensuite ouverts, les liquides sont prélevés pour l'analyse des composés carbonés dissous (TOCL Shimadzu, analyse du Total Inorganic carbon (TIC) et du

Total Carbon (TC) dont le Total Organic Carbon (TOC) peut être extrait par différence) et l'identification des phases organiques dissoutes (Chromatographie Ionique ICS5000+). Ces analyses sont réalisées à l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA-laboratoire DEEP) de Lyon. Les cations sont analysés par ICP-AES à l'ENS (cf. chapitre III).

Le solide final est séché et collecté avec des spatules et aiguilles métalliques neuves et nettoyées à l'éthanol pour éviter toute source de contamination organique. L'échantillonnage est réalisé de manière à conserver la position relative en profondeur des blocs extraits.

Les échantillons sont analysés par DRX sur poudre pour une vision d'ensemble de la minéralogie, puis par FTIR sur lames fines à l'Institut de Physique du Globe (IPGP) de Paris et UV-Raman à l'École Normale Supérieure (ENS) de Lyon pour la détermination des composés organiques présents. L'imagerie MEB couplée à une analyse élémentaire (SEM-EDX) est utilisée pour caractériser les textures de l'assemblage minéralogique. Une analyse élémentaire en roche totale est également réalisée sur les poudres par ICP-OES, ICP-MS, et Thermo Scientific EA IsoLink IRMS, notamment pour estimer la progression de la réaction de serpentinitisation (SARM Nancy), et la teneur en carbone organique total (TOC, coll. Thomas Rigaudier CRPG Nancy). Pour la TOC, les échantillons sont préalablement décarbonatés par fumigation au HCl pendant au moins 5 jours à 65 °C.

L'ensemble des données n'est pas présent dans ce chapitre, *P&Formate2* a été stoppée peu de temps avant l'écriture de ces lignes, et de nombreuses analyses sont encore en cours, ou sont programmées.

VI.2 Résultats

VI.2.1 Analyse des gaz

Le *Tableau VI-2* présente les gaz analysés dans les différentes expériences et la *Figure VI-2* leurs évolutions en fonction du temps. Les teneurs sont données en mmoles de gaz, et non en concentrations, afin de discuter plus facilement de la distribution du carbone entre les différentes phases du système et tenter d'établir un bilan du carbone.

L'analyse des gaz de l'expérience *Mineral-free* confirme la décomposition partielle du sodium-formate en H₂ (3,95 mmol), CO₂ (0,14 mmol) et CO (0,001 mmol), avec quelques traces d'éthane et de propane mais ne présente pas de méthane (*Tableau VI-2 et Figure VI-2*). La décomposition du formiate pour former de l'H₂ est de l'ordre de 34 %, et atteste de l'approvisionnement d'H₂ dans le système. L'absence de méthane et la présence d'une très faible quantité d'éthane et de propane permet de fixer une valeur de contamination de base pour l'ensemble des expériences. Aucun composé plus lourd que le propane n'a été détecté par GC-MS dans la phase gaz. Les analyses en masse par GC-MS (*Figure VI-3*) et GCCIRMS (*Figure VI-4, Annexe 21*) montrent que le CO₂ présent dans cette expérience est très fortement marqué avec un rapport en masse 45/44 très important (estimation de 81,7 %¹³C par GCCIRMS). La quantité totale de carbone dans la phase gaz est principalement sous la forme

inorganique CO₂ et correspond à env. 1 % du carbone total présent dans le système (*Tableau VI-2*), en considérant une quantité de carbone total théorique de 11,6 mmol (0,29 m de sodium formate).

Tableau VI-2 Ensemble des espèces présentes dans la phase gaz pour les expériences *Mineral-free* et *P&Formate 1* à 3. Les quantités d'H₂, CO₂, CO, CH₄, C₂H₆ et C₃H₈ sont exprimées en mmol. Certains liquides ont été analysée 2 fois (*duplicatas*) L'incertitude est de maximum 10 %. Un bilan de la spéciation du carbone (organique et inorganique) exprimé en mmol est calculé. Les valeurs en italique sont indicatives (les valeurs mesurées en ppmv étant très proches des limites de quantifications du micro-GC (*Inf. à 0,8 ppmv*)).

Experiments	Final pressure (bar)	Gas sampled volume (ml)	H2 (mmol)	CO2 (mmol)	CO (mmol)	CH4 (mmol)	C2H6 (mmol)	C3H8 (mmol)	Total C (mmol)	Total inorganic carbon (mmol)	Total organic carbon (mmol)
<i>Mineral-free</i>	105	0.6	3.953	0.144	0.001	0.000	0.000088	0.00016	0.146	0.146	0.001
<i>P&Formate 1</i>	97	0.63	7.994	0.012	n.d	0.018	0.004	0.001	0.038	0.012	0.027
	92	0.68	8.153	0.015	n.d	0.018	0.003	0.001	0.041	0.015	0.026
<i>P&Formate 2</i>	97	0.63	3.357	0.030	n.d	0.010	0.002	0.000	0.044	0.030	0.014
	95	0.65	3.210	0.013	n.d	LQ	LQ	LQ	-	0.013	LQ
<i>P&Formate 3</i>	80	0.75	2.111	0.020	n.d	0.027	0.000	0.000	0.048	0.020	0.028

L'analyse des gaz issus des expériences de serpentinisation, i.e. *P&Formate 1, 2 et 3*, montre une évolution de la quantité d'H₂ à la baisse : celle-ci est la plus élevée à 71 jours (environ 8 mmol) soit le double de la quantité observée dans *Mineral-free*, puis chute progressivement de 3,4 mmol (119 jours) à 2,1 mmol après 180 jours d'expériences. La quantification de l'H₂ montre donc une production d'H₂ liée à la serpentinisation qui s'ajoute à celle issue de la décomposition du formate (*P&Formate 1*), puis une consommation importante de celui-ci pour les expériences plus longues (*P&Formate 2-3*). Les mesures de CO₂ dans les expériences *P&Formate* sont dix fois inférieures à celle observée dans *Mineral-free*. Contrairement à l'expérience *Mineral-free*, de faibles quantités de CH₄ (0,010 - 0,018 mmol) sont mesurées dans l'ensemble des expériences de serpentinisation, et aucun CO n'est détecté. Des traces de C₂H₆ et de C₃H₈ sont aussi observées, et sont du même ordre de grandeur dans toutes les expériences. Aucun composé organique plus lourd n'est identifié par GC-MS. La *Figure VI-3* montre l'analyse en masse du CO₂ (masse 45 pour ¹³CO₂, et 44 pour ¹²CO₂), du CH₄ (masse 17 pour ¹³CH₄, et 16 pour ¹²CH₄) et du C₂H₆ par GC-MS. Seule *P&Formate 3* présente un marquage net et important du CH₄ (*Figure VI-3*), dont la quantité est légèrement plus importante que dans les autres expériences (0,027 mmol).

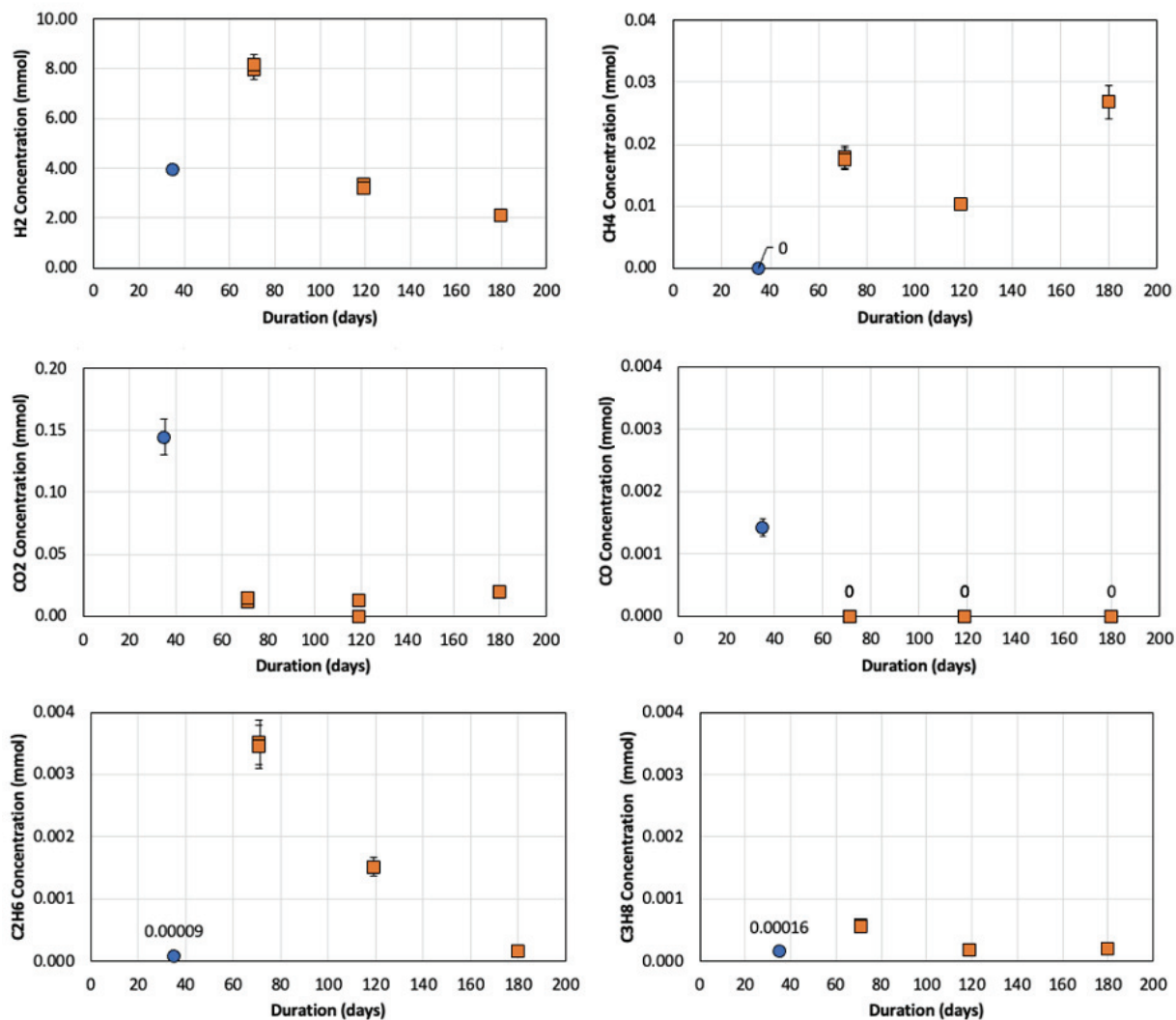


Figure VI-2 Graphiques représentant l'évolution avec le temps des quantités d'H₂, CO₂, CO, CH₄, C₂H₆ et C₃H₈ mesurées dans les expériences. Les données issues de Mineral-Free sont en bleu et celles des P&Formate en orange, les barres d'erreur sont de 10 %.

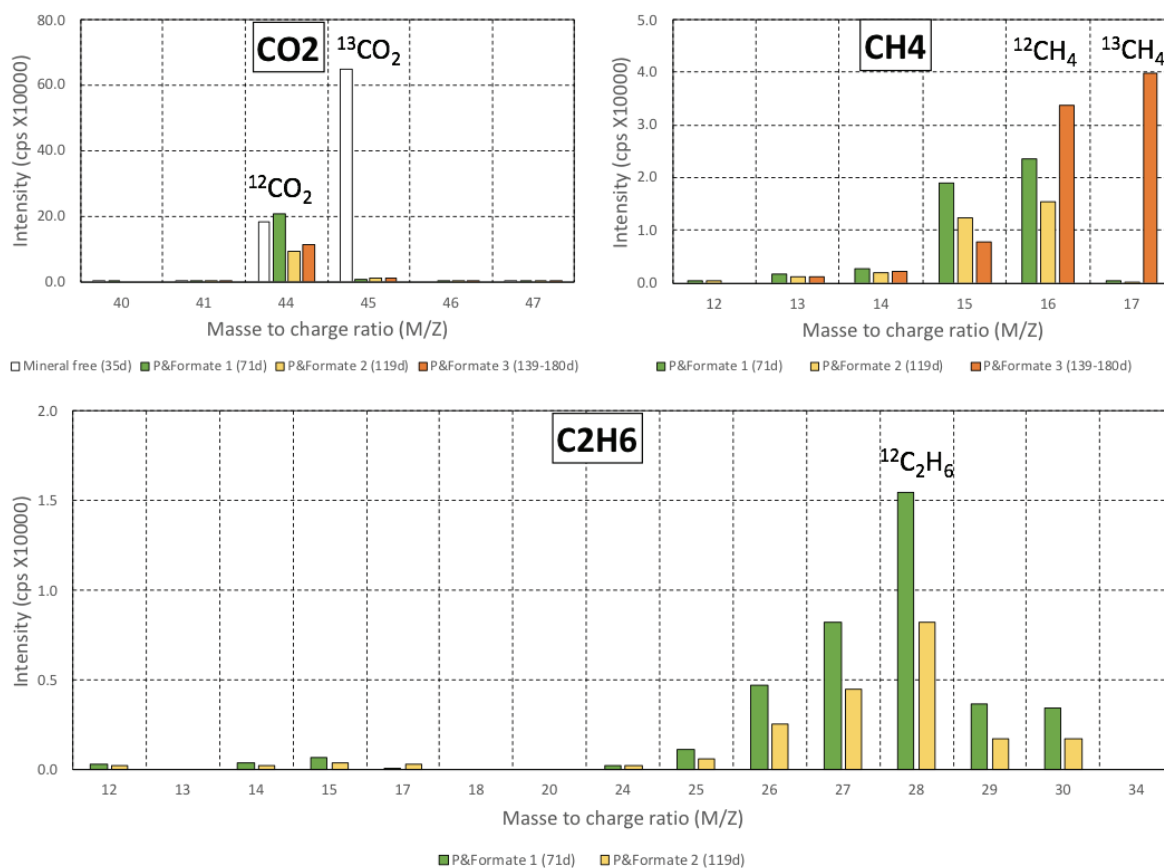


Figure VI-3 Analyses en masse du CO₂, CH₄ et C₂H₆ obtenues par GC-MS (coll. V. Grossi).

Les analyses par GCCIRMS et Picarro illustrées en *Figure VI-4* identifient plus facilement les marquages du CO₂, CH₄ et C₂H₆ (Tableaux de valeurs en *Annexe 21*). Les masses 45 symbolisées en vert démontrent bien la présence de ¹³C dans ces composés. La solution à 99 % de ¹³C choisie a abouti à des signatures isotopiques trop grandes pour les appareils de mesures dont les standards utilisés ne sont jamais aussi riches, impactant ainsi la valeur de la mesure. Elles prouvent toutefois leurs marquages. La reproductibilité des mesures (3-4 analyses/échantillons) et la similarité des résultats entre les méthodes d'analyses (GCCIRMS/Picarro) sont très bonnes (*Annexe 21*) et prouvent que les analyses sont pertinentes et robustes. Les mesures exprimées en pourcentages de ¹³C doivent être considérées comme indicatives. De nouveaux tests d'analyses, notamment par mélanges et dissolutions sont prévus pour préciser les concentrations observées. Des échantillons de gaz restants et de sauvegarde ont été spécifiquement conservés.

La *Figure VI-4* et l'*Annexe 21* montrent un enrichissement faible en ¹³C du CH₄ pour *P&Formate1* et *2* (1,4 - 1,5 %), et faible à moyen pour le CO₂ dans les trois expériences (9,1- 32,5 - 13 %), et un très fort enrichissement pour le CH₄ de *P&Formate3* de 79 %¹³C. Ces analyses confirment le signal isotopique observé avec le GC-MS, à part pour le CO₂ de *P&Formate2*, qui malgré un marquage de 32 % est peu visible (*Figure VI-3*). Un très faible enrichissement en ¹³C est observé dans l'éthane de *P&Formate2* (2,1 %).

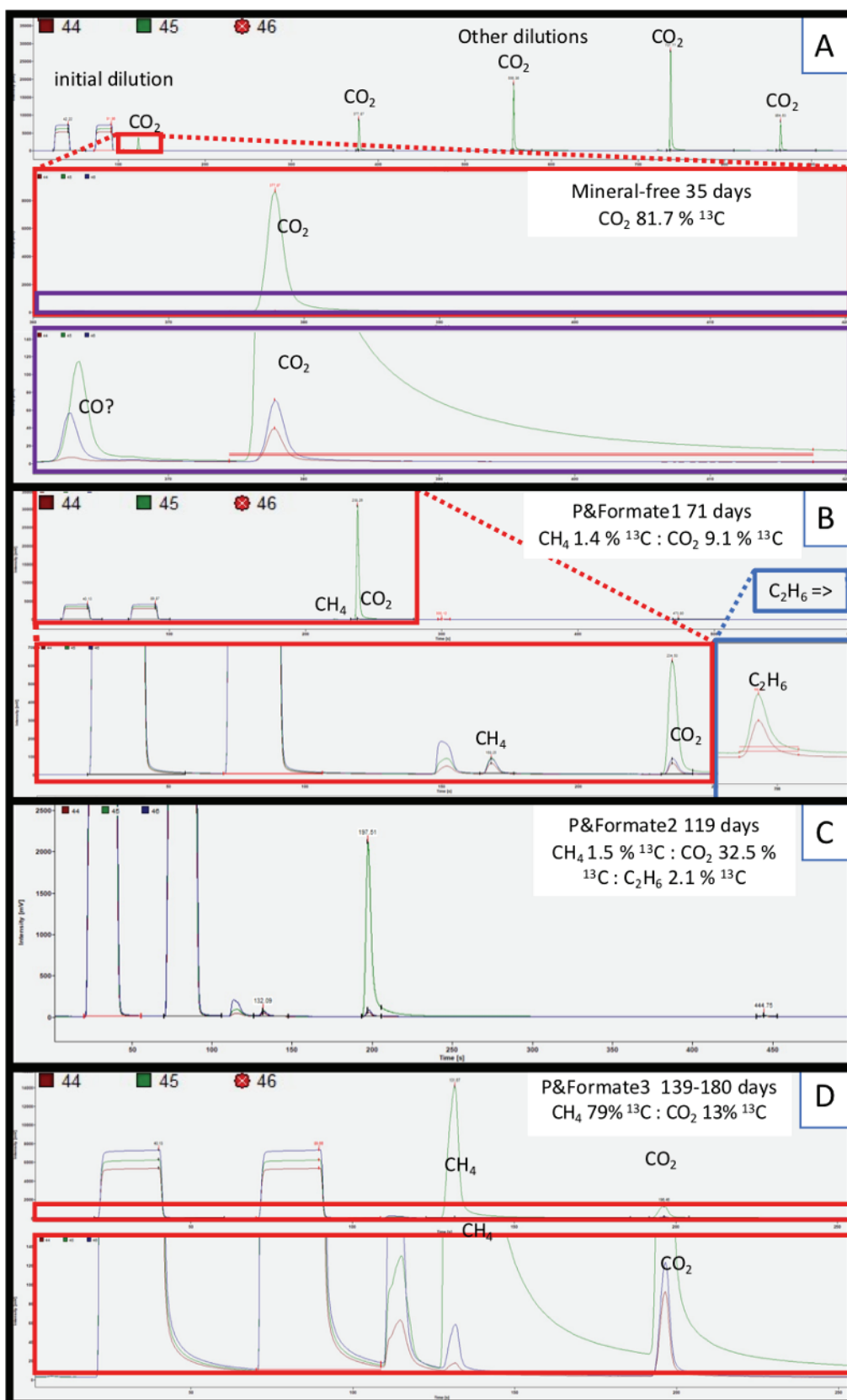


Figure VI-4 Analyses par GCCIRMS et quantifications associées (GCCIRMS/Picarro) des échantillons de gaz de Mineral-free (A), P&Formate1 (B), 2 (C) et 3 (D) réalisées à l'IFPEN en collaboration avec O. Sissmann. Les quantifications (%¹³C) sont indicatives du fait de la très forte concentration en ¹³C utilisé.

VI.2.2 Analyse des liquides et bilan de la partie fluide

L'ensemble des données sur l'analyse du carbone dans les liquides est présenté dans le *Tableau VI-3*, à nouveau en mmoles pour un suivi de la distribution du carbone entre les phases. La spéciation du carbone et le carbone total dans les fluides sont présentés en fonction des expériences et du temps dans la *Figure VI-5*.

La solution initiale est composée à 98,5 % de formiate (11,5 mmol), avec des traces d'acide lactique et acétique. La quantité mesurée est cohérente avec celle attendue théoriquement à partir de 0,29 m NaH¹³CO₂ (*i.e.* 11,6 mmol de HCOO⁻).

Tableau VI-3 Ensemble des données issues des analyses des liquides avec, en Tab A les quantités des acides organiques identifiés et converties en mmol. En Tab B sont reportés les volumes de solution restants, les pH ainsi que les quantifications en carbone inorganique (TIC) dissous, les estimations de carbone organique total (TOC), et les proportions de formiate correspondantes.

Tab A	Formic acid	Lactic acid	Acetic acid	Propionic acid	Butyric acid	Valeric acid
	(C mmol) ±5 %	(C mmol) ±5 %	(C mmol) ±10 %	(C mmol) ±10 %	(C mmol) ±10 %	(C mmol) ±10 %
Theory	11.592	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Initial	11.413	0.072	0.030	b.d	b.d	b.d
Mineral-free	1.348	0.006	0.006	b.d	b.d	b.d
P&Formate1	0.367	b.d	0.037	0.005	0.002	0.003
P&Formate2	0.172	b.d	0.012	b.d	b.d	b.d
P&Formate3	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a

Tab B	Duration	Final solution (g)	pH at 25 °C	Formiate	TIC (mmol)	TOC calc
	(Days)			proportion (%)	±5 %	(mmol) ± 10%
Theory				100.00	0.000	11.592
Initial	0	40	8.0	98.458	0.440	11.516
Mineral-free	35	39.5	9.0	11.628	6.738	1.360
P&Formate1	71	26.5	12.5	3.169	2.670	0.404
P&Formate2	119	25.4	12.1	1.480	0.332	0.183
P&Formate3	180	0	n.a	n.a	n.a	n.a

Les quantités de carbone total dans la phase liquide (TC_{liq}) sont largement sous-estimées à cause de la décomposition de l'acide formique sous forme de CO lors de l'analyse, (environ 15 fois inférieures à la quantification du formiate) et ne sont pas reportées. Les quantités en TIC_{liq} (Total Inorganic Carbon in the liquid) sont présentées dans le *Tableau VI-3*. En l'absence de mesure précise de TC_{liq}, le TOC_{liq} (Total Organic Carbon in the liquid) est assimilé à la quantification des acides identifiés. Le carbone total (TC_{liq}) présenté est calculé à partir du TOC_{liq} et du TIC_{liq}. Dans *Mineral-free*, la solution a légèrement précipité

(carbonate de sodium ?) durant l'analyse de TC_{liq} , impliquant une quantité de carbone plus faible qu'attendue (communication personnelle avec DEEP), la valeur présentée est donc un minimum.

Un changement de spéciation du carbone de près de 90 % est observé dans *Mineral-free* (Tableau VI-3, Figure VI-5) passant d'une forme organique à une forme inorganique. Les acides organiques présents restent majoritairement du formiate, et correspondent à 11,6 % du formiate initial.

À leurs ouvertures, les expériences de serpentinisation *P&Formate 1 et 2* comportaient encore une phase liquide. Une libération continue de bulles provenant de la phase solide était visible. *P&Formate 3* ne contenait presque plus de solution (quantité trop faible pour être analysée). Un changement de spéciation du carbone, de 96,9 % à 71 jours, et 98,5 % à 119 jours est également observé (Tableau VI-3, Figure VI-5). Il est associé à une consommation de plus de la moitié du TC_{liq} (3,1 puis 0,5 mmol restant après 71 et 119 jours), et à l'augmentation importante du pH (à 25 °C). Celui-ci passe de 8 à 9 dans *Mineral-free* et à 12 dans les expériences. Le rapport TC_{liq} final/ TC_{liq} initial montre qu'au bout de 71 jours, env. quatre/cinquième du carbone initialement en solution est consommé. Entre 71 et 119 jours (Tableau VI-3, Figure VI-5), le carbone organique (formiate) diminue fortement passant de 0,367 à 0,172 mmol, et le carbone inorganique diminue également et plus fortement, passant de 2,67 à 0,332 mmol. Des traces d'acide acétique et lactique (moins de 1 %) sont observées uniquement dans *P&Formate 1*.

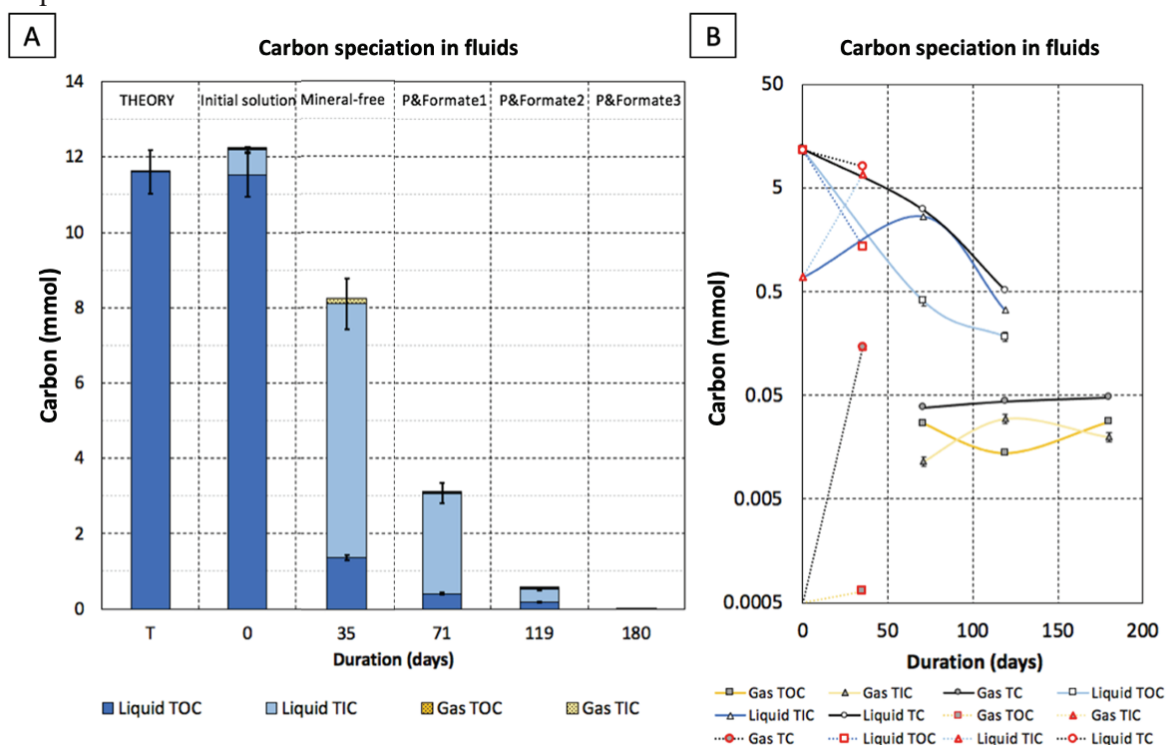


Figure VI-5 Graphique illustrant la distribution du carbone dans les liquides et les gaz des différentes expériences. En A, les données sont représentées en histogrammes cumulés pour donner une vision générale du bilan de masse du carbone en phase liquide et gazeuse. En B, les données sont tracées en fonction du temps et en échelle logarithmique. Les données issues du blanc sont cerclées de rouge et ont des traits en pointillé.

La comparaison entre la solution initiale, l'expérience sans phase minérale et celles avec la réaction de serpentinisation, montrent une diminution de la quantité de carbone organique dans le liquide de l'ordre de 10 à 100 fois entre la solution et les expériences à 300 °C - 300 bars. Le carbone total mesuré dans le blanc (*Mineral-free*) est principalement constitué de carbone inorganique, et il est presque 2,5 fois plus élevé que le carbone total mesuré dans les expériences. L'absence de précipitation d'une phase solide lors du prélèvement de la solution de *Mineral-free*, et la précipitation observée lors de l'analyse indiquent que la concentration initiale en carbone inorganique était encore plus élevée, ce qui pourrait expliquer les quelques mmoles de carbone manquant pour atteindre la valeur introduite (11,6 mmol).

L'analyse des cations (*Figure VI-6*) a été réalisée sur la solution initiale et *P&Formate1*, et en cours pour *P&Formate2*. *P&Formate1* présente une concentration en Si, Fe, Mg et Ca supérieure à la solution initiale. Le rapport Si/Mg de *P&Formate1* est proche de 1 ce qui diffère des autres expériences où il est de 4 - 6.

<i>Experience</i>	<i>Duration days</i>	<i>Al mmol/kg</i>	<i>Si mmol/kg</i>	<i>Fe mmol/kg</i>	<i>Mg mmol/kg</i>	<i>Ca mmol/kg</i>
<i>Initial</i>	0	0.002	< 0.035	0.001	0.003	< 0.025
<i>P&Formate1</i>	71	< 0.019	0.050	0.003	0.069	0.036
<i>P&Formate2</i>	119	<i>In process</i>	<i>In process</i>	<i>In process</i>	<i>In process</i>	<i>In process</i>
<i>P&Formate3</i>	180	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a

Figure VI-6 Analyse des cations dissous issus des différentes expériences de ce chapitre (précision de l'ordre de 3 %).

VI.2.3 Analyses des solides

La phase solide après le prélèvement de la solution est séchée et prélevée en fonction de la profondeur. Pour toutes les expériences, la poudre forme un bloc très induré. Optiquement, la partie supérieure montre un front blanc plus faiblement induré sur les quelques premiers millimètres composés aussi de quelques petits cristaux sombres. Le reste du solide est composé de roche grise compacte, avec un dégradé du gris clair au gris plus foncé corrélé avec la profondeur dans le réacteur et avec une dureté accrue de la « roche ». Les observations MEB confirment la présence de magnétite et de serpentine (lizardite et chrysotiles) qui cimentent les minéraux initiaux : la réaction de serpentinisation a bien eu lieu (*Figure VI-7*). Les textures internes sont identiques entre les expériences.

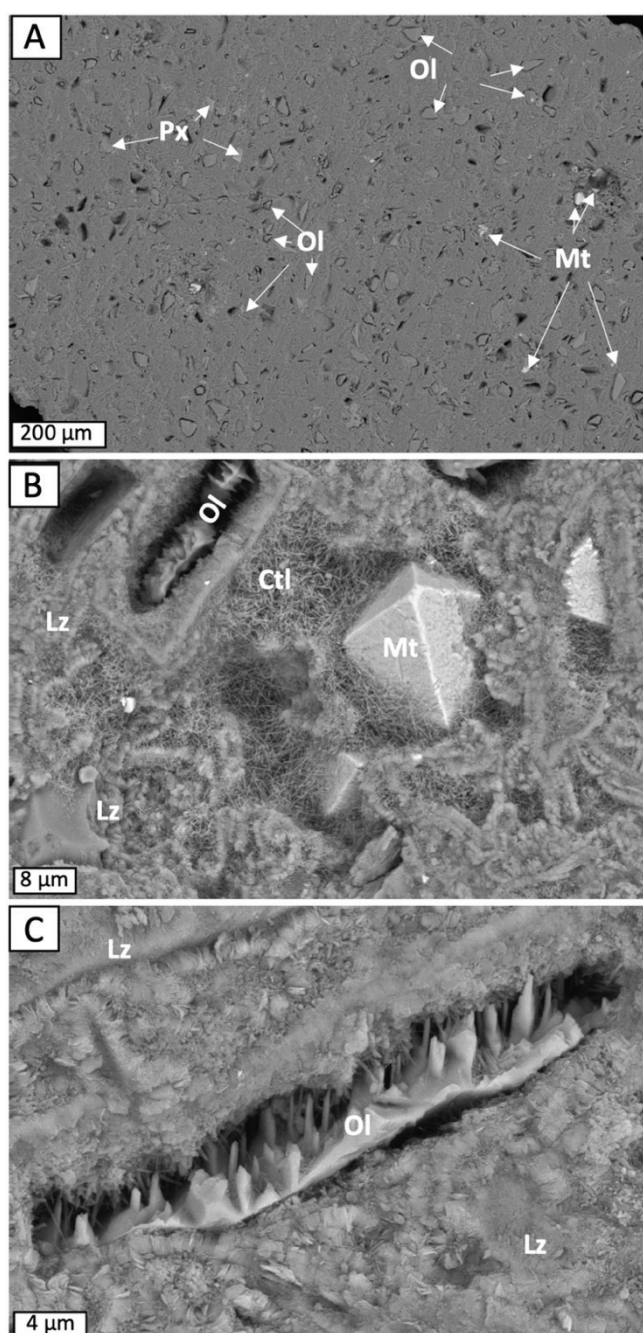


Figure VI-7 En A, Image MEB globale d'un échantillon poli de P&formatel qui montre l'uniformité et la texture rocheuse de la poudre finale. L'analyse EDX d'un échantillon comparable est illustrée dans l'Annexe 26. A cette échelle, des reliques de minéraux initiaux, inaltérés (pyroxène/spinelle), et/ou altérés et accompagnés de porosités sont observées. Celles-ci sont imprégnées dans un ciment de serpentine composé de lizardite. Certaines magnétites massives peuvent être aperçues et sont principalement localisées dans de grandes porosités et associées avec du chrysotile.

B, Zoom du même échantillon que A présentant un exemple d'assemblage de minéraux représentatifs de la poudre indurée. La texture présente des formes de fantômes de minéraux initiaux soulignés par de la lizardite, et de la porosité parfois remplie de grandes magnétites automorphes, de chrysotile et de reliques de minéraux initiaux tels que les olivines. Ces dernières présentent des figures de dissolution (ech-pits) très marquées, et qui sont entourées d'une grande porosité.

C, Zoom du même échantillon que A sur un exemple de relique d'olivine avec des ech-pits très marquées et bordées de lizardite soulignant des formes fantômes dérivées des minéraux dissous après 71 jours de réactions.

À l'échelle microscopique, les différents niveaux de gris semblent être corrélés à la présence de magnétite, mais également à la distribution des polymorphes de serpentine (*Figure VI-7*). Des exemples de textures de surface observées au MEB sont présentés dans la *Figure VI-8*.

Les observations MEB (mode électrons rétrodiffusés) du front de réaction de *P&Formate1* montrent du chrysotile long associé à de la magnétite automorphe massive (supérieure à 40 microns), et avec un peu de brucite et de carbonate (*Figure VI-8A*). Le chrysotile et la lizardite sont tous deux présents de manière significative avec quelques restes d'olivine ayant fortement réagi, et quelques pyroxènes et spinelles (*Figure VI-7, Figure VI-8*). Le chrysotile est présent sous une forme très longue, fine et fibreuse, semblable à des cheveux, et est principalement lié aux cristaux de lizardite et de magnétite.

Dans *P&Formate 3*, ni brucite ni magnétite ne sont observées dans la poudre de surface. Celle-ci comporte quelques carbonates et de la chrysotile fibreuse agglomérée sous la forme d'un voile recouvrant de la lizardite (*Figure VI-8 G et H*) et localement de forme plus tubulaire (*Figure VI-8 E*). La lizardite de surface forme des habitus en plaquettes dont la croissance est perpendiculaire au support (*Figure VI-8H*), pseudo-morphosant ainsi les formes initiales des minéraux. Elle apparaît sous la forme d'une couche encroûtante sur l'ensemble des minéraux (*Figure VI-8 G-H*) et aboutit parfois à des formes semblables à des cheminées (*Figure VI-8 G*). Au-delà de quelques millimètres de profondeur, les échantillons de *P&Formate3* sont peu cohésifs mais présentent une texture et organisation minéralogique très proche de celles observées pour *P&Formate1* (*Figure VI-7*). Les différences sont limitées à la surface (3 premiers millimètres) et à une cohésion moins importante de la « roche ».

La partie plus profonde des échantillons (au-delà des premiers millimètres) est semblable pour *P&formate1 et 3*. Elle est composée de chrysotile massif et plus court, sans organisation particulière, et l'ensemble de la roche est délimitée par de larges veines de lizardite (+/- chrysotile) cimentant les minéraux initiaux encore présents (*Figure VI-10*). Certaines olivines présentent des éch-pits très visibles (puits de dissolutions formés par la dissolution, ici les puits ont laissé des « aiguilles » d'olivines). Les minéraux initiaux ont moins réagi, mais sont entourés d'un squelette de lizardite, avec de la porosité, des chrysotiles fins, et parfois des magnétites. De grosses magnétites automorphes sont encore observées dans des zones de porosité importantes et qui sont semblables à des chenaux remontant en surface. Très peu de carbonates sont observés, quasi uniquement en surface (*Figure VI-8 F et H*).

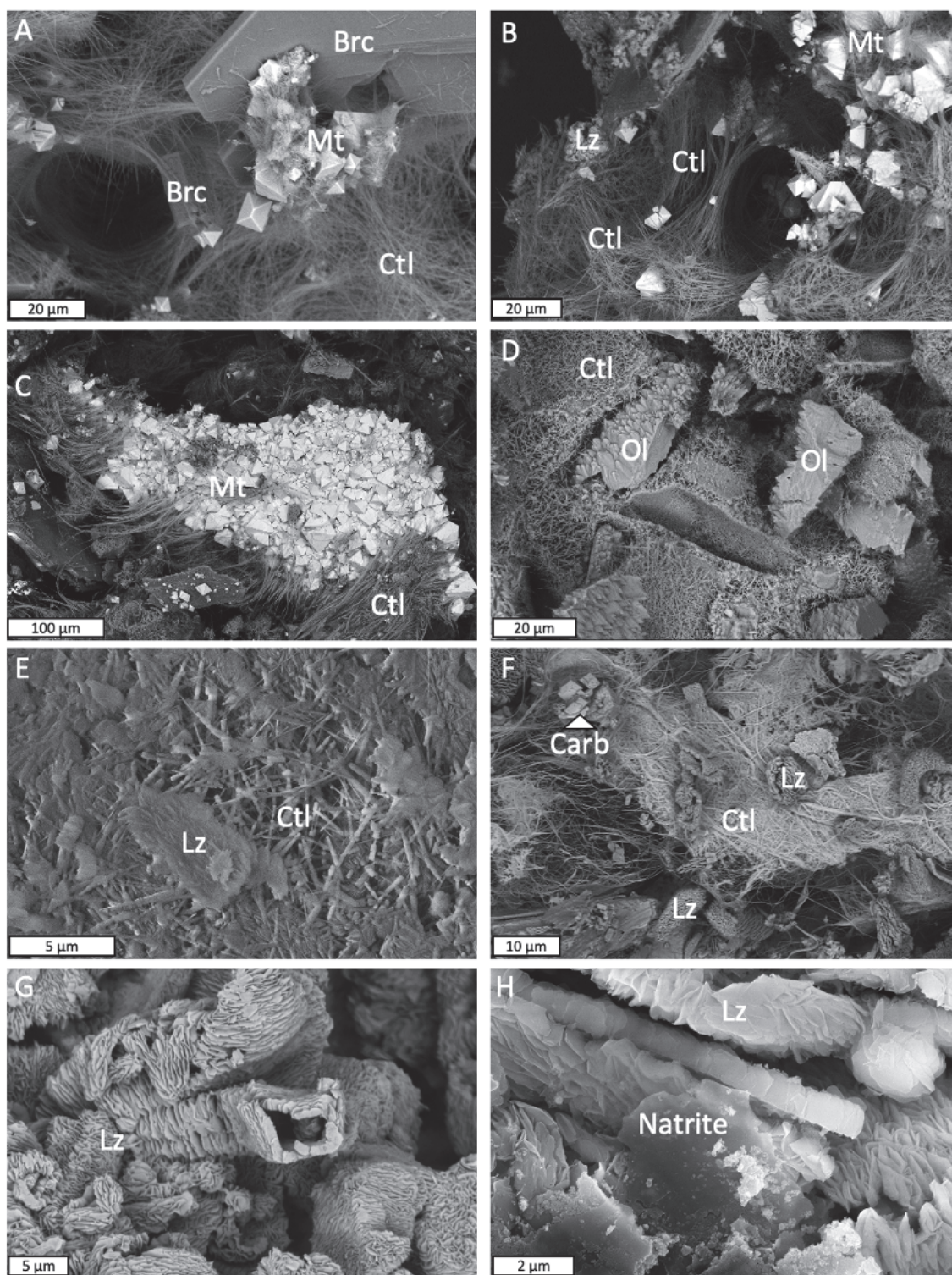


Figure VI-8 Image MEB en mode électrons secondaires illustrant la diversité texturale et minéralogique observée à la surface des blocs de poudre. Les images A à D correspondent à l'expérience P&Formate1, et les images E à H correspondent à l'expérience P&Formate3. L'expérience P&Formate1 présente quelque brucite en surface (A), des magnétites automorphes de grande taille et parfois groupées (A, B, et C), de la chrysotile fibreuse très fine (A, B, C, et D) et des restes de minéraux initiaux (D). L'expérience P&Formate3 ne présente pas de brucite ni magnétite en surface, mais quelques carbonates (F et H) et de la chrysotile fibreuse agglomérée sous la forme d'un voile (F), ou tubulaires (E) associés à de la lizardite (E, F, G et H). Les lizardites forment dans cet échantillon des petites cheminées tel qu'observé en G

Comme indiquée dans le chapitre III et les chapitres précédents (IV et V), la quantification de la serpentinisation par DRX standard est difficile, du fait de la difficulté à séparer précisément olivine et pyroxène, ainsi que de la structure des phyllosilicates et de leur réponses aux rayons X qui entraînent une sous-estimation systématique de la proportion de serpentines. L'analyse de la poudre initiale est discutée dans le chapitre III, les quantifications des poudres après expériences sont reportées dans l'Annexe 22, à titre indicatif. Les poudres analysées sont issues du milieu du bloc de « roche formé », et montrent une petite quantité de magnétite de 1 à 2 % pour *P&formate1* et *2* respectivement, et de carbonate de 3 à 7 % et une quantité de pyroxène très faible (6 %) et d'olivine importante (75 et 56 %).

Tableau VI-4 Analyse élémentaire en roche totale des poudres issues des différentes expériences. Les données sont présentées pour la roche hydratée (A) et converties en valeurs anhydres (B). Des échantillonnages de poudre ont été réalisés à 2 profondeurs dans le réacteur (premier centimètre et au milieu du bloc) et la moyenne des deux est calculée (en gras).

A) Chemical composition	SiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	MnO (wt%)	MgO (wt%)	CaO (wt%)	Na ₂ O (wt%)	K ₂ O (wt%)	TiO ₂ (wt%)	P ₂ O ₅ (wt%)	LOI (wt%)
P init	44.0	2.6	9.1	0.1	43.0	1.1	0.1	<L.D.	0.1	<L.D.	-0.5
<i>P&Formate1 Top</i>	38.7	2.0	8.1	0.1	39.3	1.0	1.3	<L.D.	0.1	<L.D.	9.0
<i>P&Formate1 Middle</i>	38.4	2.1	8.1	0.1	39.3	0.9	0.7	<L.D.	0.1	<L.D.	9.9
P&Formate1	38.5	2.1	8.1	0.1	39.3	1.0	1.0	<L.D.	0.1	<L.D.	9.5
<i>P&Formate2 Top</i>											
<i>P&Formate2 Middle</i>											
P&Formate2											
<i>P&Formate3 Top</i>	38.2	2.1	7.9	0.1	37.6	1.0	0.5	<L.D.	0.1	<L.D.	12.3
<i>P&Formate3 Middle</i>	38.0	2.2	7.9	0.1	37.5	1.0	0.4	<L.D.	0.1	<L.D.	11.9
P&Formate3	38.1	2.2	7.9	0.1	37.5	1.0	0.4	<L.D.	0.1	<L.D.	12.1

B) Anhydrous values	SiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	MnO (wt%)	MgO (wt%)	CaO (wt%)	Na ₂ O (wt%)	K ₂ O (wt%)	TiO ₂ (wt%)	P ₂ O ₅ (wt%)	Total (wt%)
P init	44.0	2.6	9.1	0.1	43.0	1.1	0.1	<L.D.	0.1	<L.D.	100.0
<i>P&Formate1 Top</i>	42.7	2.3	9.0	0.1	43.4	1.1	1.4	<L.D.	0.1	<L.D.	100.0
<i>P&Formate1 Middle</i>	42.8	2.4	9.0	0.1	43.7	1.1	0.8	<L.D.	0.1	<L.D.	100.0
P&Formate1	42.7	2.3	9.0	0.1	43.6	1.1	1.1	<L.D.	0.1	<L.D.	100.0
<i>P&Formate2 Top</i>											
<i>P&Formate2 Middle</i>											
P&Formate2											
<i>P&Formate3 Top</i>	43.7	2.4	9.1	0.1	43.0	1.1	0.5	<L.D.	0.1	<L.D.	100.0
<i>P&Formate3 Middle</i>	43.6	2.5	9.1	0.1	43.0	1.2	0.4	<L.D.	0.1	<L.D.	100.0
P&Formate3	43.7	2.5	9.1	0.1	43.0	1.1	0.5	<L.D.	0.1	<L.D.	100.0

Les données des analyses élémentaires en roche totale (BULK) des poudres sont présentés dans le *Tableau VI-4*. Les incertitudes sont : SiO₂, MgO (< 2 %), Fe₂O₃, Al₂O₃, (< 10 %), CaO, Na₂O (< 15 %), MnO (< 20 %), et TiO₂ (< 25 %). Elles montrent que les échantillons utilisés sont comparables et ont une composition similaire avant et après expérience (*Tableau VI-4*). Les variations observées pour Na₂O sont liées à la solution de sodium formate.

Le détail des constituants de la perte au feu (PF) est donné dans le *Tableau VI-5*. Les limites de détection de l'H₂O et de FeO sont de 0,05 %. Les données sur le carbone (CO₂) obtenues par perte au feu ne sont pas présentées. Leurs concentrations ont été faussées par le

marquage (dérèglement des cellules de mesures, communication personnelle avec le SARM et HORIBA).

Tableau VI-5 Détail de l'analyse de perte au feu (H_2O , $Fe^{II}O$), et rapport Fe^{III}/Fe_{tot} des poudres de surface (premiers centimètres) et du milieu-fond des serpentines formées. Estimation de la quantité de serpentine formée (à partir de la teneur en eau), de la quantité de magnétite (à partir de l'analyse du Fe^{III} considérant l'ensemble du Fe^{III} précipitant sous forme de magnétite), et de l' H_2 attendu à partir de l'oxydation du fer.

Lost of ignition composition	H2O tot (wt%)	Fe(II)O (wt%)	Fe(III)/Fe tot	Magnetite (wt%)	Serpentinization (wt%) **	H2 (mmol) ***
P init	0.10	7.7	0.05	0.7		
<i>P&Formate1 Top</i>	8.34	5.5	0.31	4.1	64	7.0
<i>P&Formate1 Middle</i>	9.45	5.5	0.32	4.2	73	7.3
P&Formate1	8.90	5.5	0.31	4.1	68	7.1
<i>P&Formate2 Top</i>						
<i>P&Formate2 Middle</i>						
P&Formate2						
<i>P&Formate3 Top</i>	11.65	4.4	0.46	6.1	90	10.4
<i>P&Formate3 Middle</i>	11.38	4.5	0.44	5.8	88	10.0
P&Formate3	11.52	4.4	0.45	5.9	89	10.2

** Based on the hypothesis that water content is only attributed to serpentine minerals and that full serpentinization corresponds to 13 wt% of H_2O . Hence this value is considered as a maximum value.

*** H_2 production estimated by Fe^{III} differences between the finals and the initials concentrations.

Comme pour les chapitres IV et V, le pourcentage de serpentinisation est estimé à partir de l'analyse de l' H_2O contenue dans la poudre (*Tableau VI-5*). Celui-ci est basé sur l'hypothèse que la proportion en eau de la roche est uniquement attribuée à la serpentine, considérant une serpentinisation totale pour 13 wt% de H_2O (cette valeur est maximale, et peut-être légèrement plus faible vu l'observation de quelques brucites au MEB en extrême surface, et non identifiées par DRX). L'estimation de la quantité de magnétite produite par la réaction (*Tableau VI-5*) est obtenue à partir de l'analyse du Fe^{III} et du fer total contenus dans la poudre, en considérant que l'ensemble du Fe^{III} précipite sous forme de magnétite. Il est ainsi possible d'estimer que *P&Formate 1* (71 jours) est serpentinisée à 68 % avec 4,1 % de magnétite, et que *P&Formate 3* (139-180 jours) est serpentinisée à 88,6 % avec 5.9 % de magnétite.

Les quantités de H_2 théoriques obtenues à partir de l'oxydation du fer sont supérieures à celles mesurées (analyse des gaz dans le *Tableau VI-2*). Dans *P&Formate1* la production de H_2 attendue par serpentinisation est de 7 mmol contre 4 mmol mesurés (sur les 8 mmol totales mesurées après soustraction de ceux attribuables à la décomposition du formiate). Dans *P&Formate3*, seules 2 mmol sont mesurées contre 10 estimées d'après le redox du Fer. Ce qui implique une consommation précoce et continue de l' H_2 ou bien une fuite de l' H_2 à basse température. Cette consommation est de l'ordre de 3 mmol dans *P&Formate1* (4 issues du Formate + 7 de la serpentinisation, soit 11 attendues contre 8 mesurées) et de 12 mmol pour *P&Formate 3* (4 issues du Formate, 10 de la serpentinisation soit 14 contre 2 mesurées). Les données pour la réaction de 119 jours sont en cours d'acquisition.

Les méthodes de quantification du TOC et TIC des solides semblent moins impactées par le marquage et aboutissent à des quantifications cohérentes de TC présentées dans le *Tableau VI-6*. Les valeurs de TC/TOC/TIC des solides sont indiquées avec l'indice (sol) dans le texte. Afin d'estimer le pourcentage de carbonate correspondant au carbone inorganique mesuré dans la phase solide, le *Tableau VI-6* estime les quantités (g et wt%) de calcite, magnésite et natrite correspondante pour 100 % du TIC_{sol}. Les quantités estimées sont de l'ordre de 2 à 3 % et varient peu suivant le carbonate. La quantification par DRX est supérieure (*Annexe 22*) et peut être liée à la répartition hétérogène des carbonates dans le bloc de roche formée. Les résultats du contenu en carbone organique de la phase solide (*Tableau VI-6*) confirment la présence de 3,83 et 3,14 mmol de carbone organique dans la roche pour *P&Formate1* et *P&Formate3*, respectivement.

La teneur en ¹³C est en cours d'analyse et nécessite la mise en place d'un protocole adapté, avec une calibration spécifique. Pour les solides comme pour les gaz, les outils analytiques classiques ont été développés pour des rapport isotopiques naturels, voire un peu plus marqués, mais pas pour des échantillons dont la source principale de carbone est à 99 % ¹³C.

Tableau VI-6 Analyse TOC et TIC de la poudre (wt%), et conversion en mmol. Estimation de la quantité/proportion de carbonate (calcite/magnésite/natrite) correspondante aux Cinorg mesurés.

Carbon in solid	Duration (Days)	Corg (wt%)	Cinorg (wt%)	Corg mmol	Cinorg (mmol)	Ctot (mmol)
P&Formate1	71	0.21	2.32	3.83	8.71	12.54
P&Formate2	119	<i>in process</i>	2.15	<i>in process</i>	8.43	<i>in process</i>
P&Formate3	180	0.24	2.65	3.14	11.21	14.34
Carbonates proportions	Duration (Days)	100 %Cinog as CaCO ₃ (g and solid wt%)		100 %Cinog as MgCO ₃ (g and solid wt%)		100 %Cinog as Na ₂ CO ₃ (g and solid wt%)
P&Formate1	71	0.88	2.2%	0.74	1.9%	0.93 2.3%
P&Formate2	119	0.85	2.1%	0.72	1.8%	0.90 2.3%
P&Formate3	180	1.13	2.8%	0.95	2.4%	1.20 3.0%

Des analyses FTIR ont été réalisées afin de préciser la présence de carbone réduit dans la poudre. Le sel de départ, et les sels issus de l'expérience *Mineral-free** de 7 jours ont aussi été analysés (*Figure VI-9 A*), et présentent des signatures très distinctes. Dans *Mineral-free**, le signal observé est très proche de celui présenté en *Annexe 23* provenant de la base de données NIST (<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C497198&Contrib=IARPA-IR-S&Type=IR-SPEC&Index=0> et <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C497198&Type=IR-SPEC&Index=1>) qui correspond à un carbonate de sodium (natrite) et de ceux observés pour la calcite/dolomite (e.g *Stanienda-Pilecki, 2019*). Les pics à 879 - 852 cm⁻¹, autour de 1049 - 1076 cm⁻¹ et autour

de 1400 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration asymétrique ν_2 (874 pour CaCO_3), ν_1 (1090 pour CaCO_3) et ν_3 (pic large autour de 1400) de CO_3^{2-} (Rodriguez-Blanco et al., 2011), ceux autour de 1770 cm^{-1} à $\text{C}=\text{O}$, et ceux vers $2450 - 2541\text{ cm}^{-1}$ et $2769 - 2877\text{ cm}^{-1}$ à la présence de carbonates (cf. table pour les carbonates plus ou moins riches en Ca et Mg présentés dans Stanienda-Pilecki, 2019) ou à la présence de groupement C-H indiquant alors un hydrogéno-carbonate (bicarbonate de sodium). Les petits décalages observés sont attribuables à la présence de sodium à la place du Ca/Mg, et au ^{13}C . Aucune donnée FTIR de $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$ n'a été trouvée, cependant les similitudes avec les carbonates et avec l'exemple issu de la base de données NIST semblent confirmer qu'il s'agit de natrite. Les observations de Onwudili and Williams, (2010) vont dans le même sens.

La *Figure VI-9 B* présente les données FTIR issues de *P&Formate1* (échantillon de sub-surface ou profond). Les signaux observés sont très homogènes sur l'ensemble des échantillons et des analyses (cf. pour plus de détails l'*Annexe 24*). Seule une augmentation avec la profondeur de l'intensité des pics liés aux composés carbonés (liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $\text{C}=\text{C}$, aromatique), et au carbonate de sodium (*Figure VI-9 B*), sont observés.

Les données issues de *P&Formate3* sont peu exploitables à cause de la fragilité des échantillons, mais leurs analyses ponctuelles montrent des résultats similaires. De nouvelles analyses ainsi que des analyses sur *P&Formate2* sont prévues afin de compléter le jeu de données.

Que ce soit dans *P&Formate1* ou *3*, le carbone est présent de manière homogène dans l'ensemble de la roche. Quelques zones légèrement plus concentrées (pics de liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ légèrement plus intenses $2850 - 3000\text{ cm}^{-1}$) sont toutefois observées. Les composés présents sont des composés aliphatiques ($1450, 2850 - 3000\text{ cm}^{-1}$) et/ou aromatiques ($1790 - 2050\text{ cm}^{-1}$) avec de possibles groupements $-\text{OH}$ mais cela reste difficile à établir le signal des $-\text{OH}$ au-delà de 3000 cm^{-1} , provenant principalement de la serpentine. Ils peuvent aussi comporter des liaisons cétones dont le signal est en surimposition avec la Natrite ($1716 - 1770\text{ cm}^{-1}$). Des analyses par Raman-UV présentées en *Annexe 25* ont été réalisées sur *P&Formate1* et *3* et confirment la présence de composés organiques dans les poudres (bande de graphite G très visible), et bandes associées aux composés organiques entre $900 - 1050\text{ cm}^{-1}$. Des analyses XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) sont prévues pour préciser la nature de ces composés.

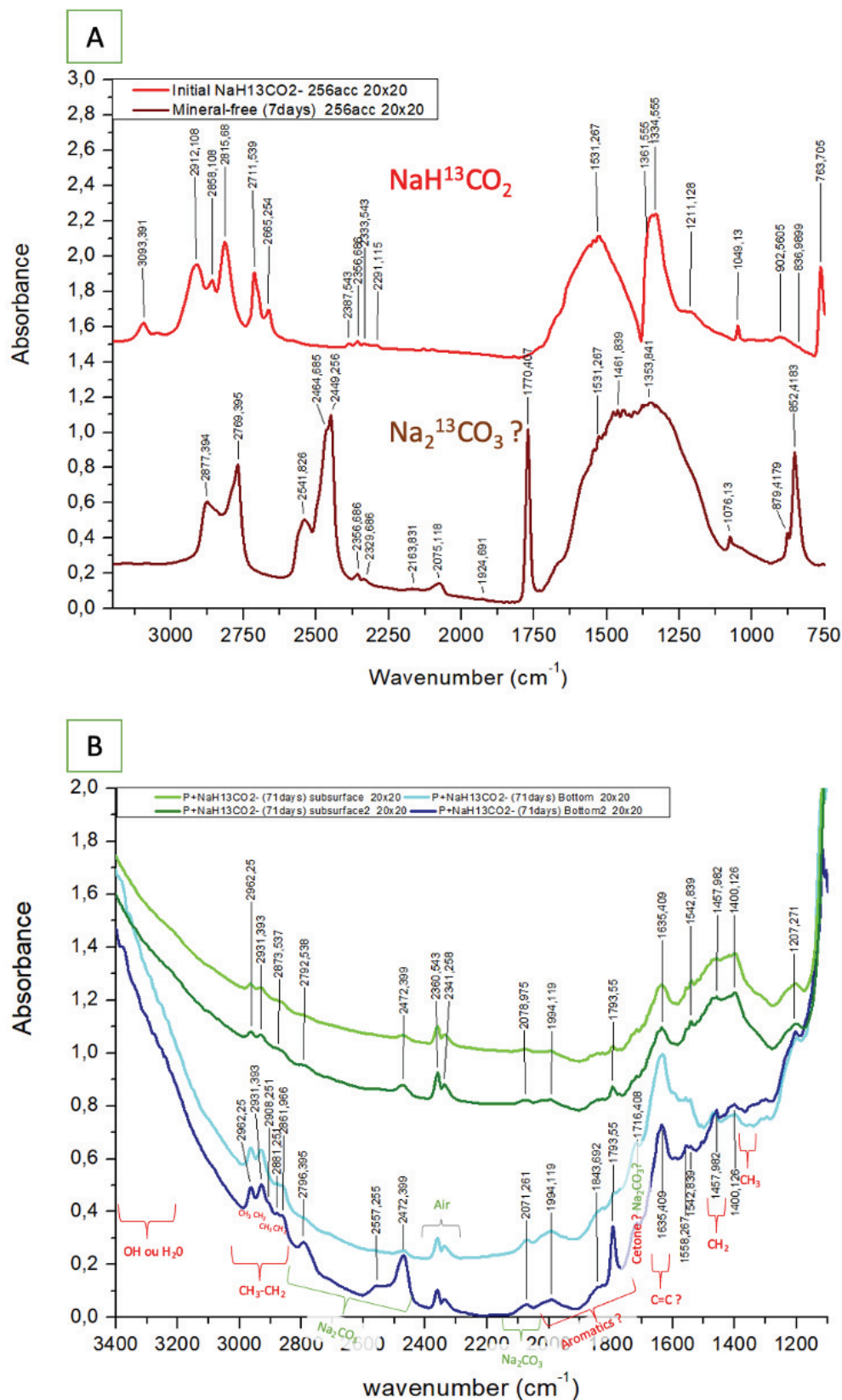


Figure VI-9 A Exemple de spectre FTIR obtenu à partir de NaH¹³CO₂ et des sels présents après 7 jours de réactions (Mineral-free*). En B exemple des spectres obtenus pour l'expérience P&Formatel de 71 jours. Les courbes vertes sont extraites des données issues des blocs de surfaces et les bleues des données issues de blocs plus profonds.

L'analyse MEB (mode électrons rétrodiffusés) des échantillons analysés par FTIR confirme aussi l'omniprésence d'un matériel organique dans l'échantillon (*Annexe 26*) disséminé au sein des textures de serpentinisation. Quelques zones sont cependant plus concentrées en carbone (*Figure VI-10*). Ces « hotspots » ne sont pas ou peu corrélés avec d'autres éléments tels de Na, Ca et Mg qui pourraient correspondre à des carbonates. Certaines de ces zones très riches en carbone (cadre jaune sur la *Figure VI-10*) affichent une texture particulière dont des exemples sont présentées sur les *Figure VI-11*, *Figure VI-12*, et en *Annexe 27*.

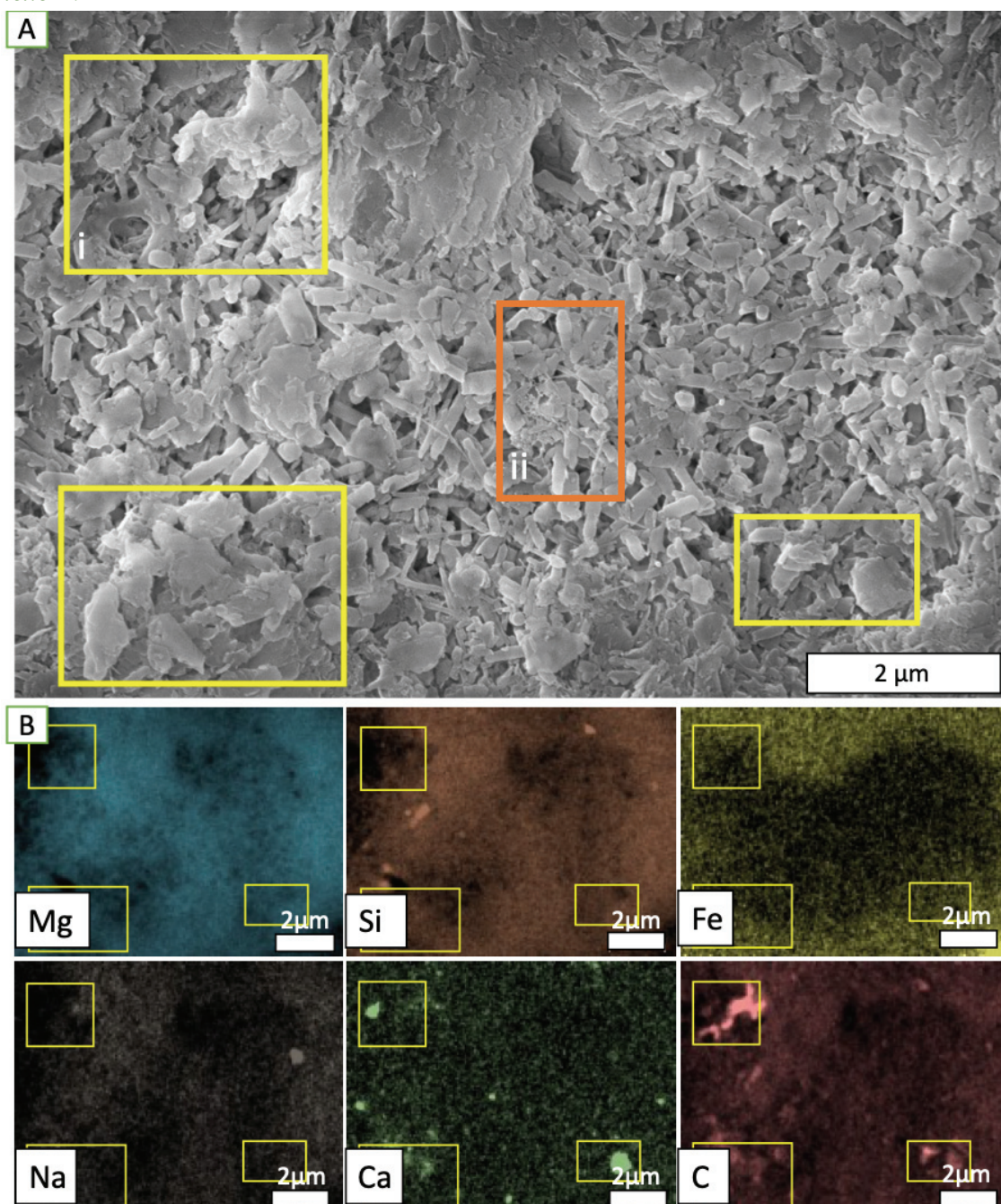


Figure VI-10 Image MEB (A) et cartographie élémentaire EDX (B) d'une zone plus concentrée en carbone confirmant l'omniprésence du carbone, mais aussi la présence de certains « hotspots » facilement identifiables (cadre jaune). Les zones nommées i et ii correspondent aux zooms présentés dans la *Figure VI 11*. L'échantillon est situé dans la partie inférieure du bloc de roche extrait dans P&formatel.

Sur la *Figure VI-11*, le carbone se présente sous une forme d'un gel « mouillant » les cristaux de serpentines et qui devient de plus en plus poreux en périphérie, pour former une « dentelle » de carbone. La *Figure VI-11ii* montre un exemple de carbone en « dentelle » qui semble plus mature, et qui présente la formation de petites sphères de carbone, suggérant que cette forme est plus dense. Au vu de ces observations, le carbone condensé présent dans des échantillons indurés comme ceux observés dans ces expériences a mécaniquement beaucoup plus de chance d'être préservé. Ce qui augmente fortement la possibilité de les observer par FTIR et MEB.

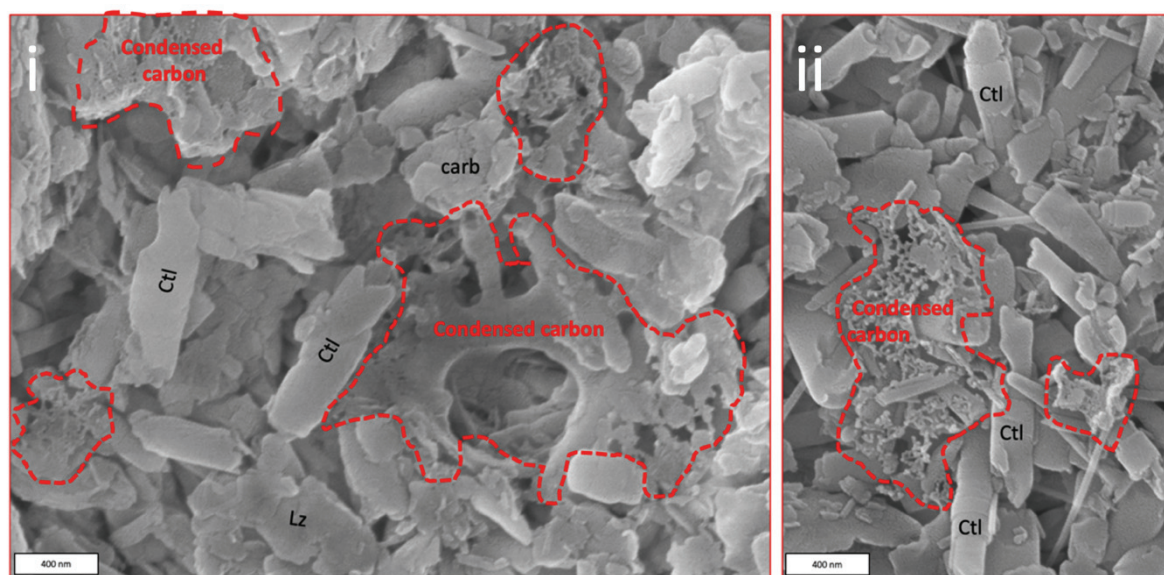


Figure VI-11 Images MEB correspondant à des grossissements réalisés dans des zones très concentrées en carbone (e.g. zone nommée i et ii dans la *Figure VI-10*). Le carbone observé (zone cerclée de rouge) est présent sous des formes condensées. Sur l'image (i) une transition nette entre des formes gélifiées et des formes plus poreuses, à « dentelle » est présente. Sur l'image (ii), des formes à « dentelle » plus avancées sont observées. L'échantillon est situé dans la partie inférieure du bloc de roche extrait dans P&formatel.

L'exemple de la *Figure VI-12* provient cette fois-ci d'un échantillon de la partie supérieure (quelques dizaines de millimètres de profondeur) de P&Formatel (différents zooms de cette zone, sont présentés dans l'*Annexe 27A*). Elle montre un amas de carbone condensé « gélatineux » s'étant formé au sein de serpentine à l'interface de deux cristaux d'olivine. À l'exception des quelques cristaux de chrysotiles, cet amas est homogène et la signature élémentaire (spectre EDX avec la signature de l'olivine et du carbone, et les cartographies élémentaires) démontre qu'il ne s'agit pas de carbonates (cf. carte de Na, Ca, Mg). D'autres exemples de carbone condensé sont présentés dans les *Annexe 27B, C et D* (échelles de grossissement progressives) avec des formes de carbone plus en amas (*Annexe 27 B et D*) ou en plaquage (*Annexe 27 C*), démontrant ainsi la diversité et l'omniprésence de ce carbone condensé observé dès 71 jours d'expérience.

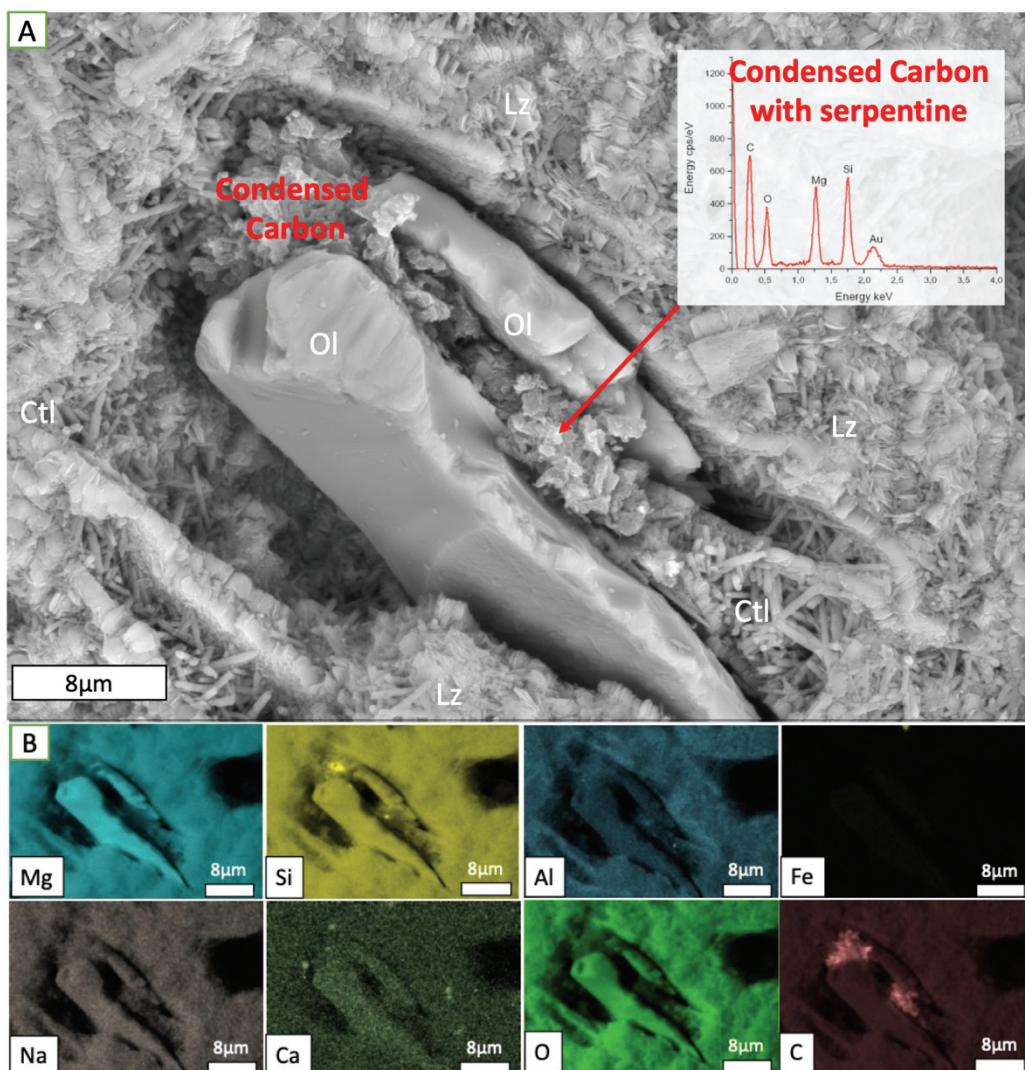


Figure VI-12 A) Image MEB d'une olivine partiellement serpentinisée et divisée en deux, avec à l'interface de ses deux parties du carbone condensé et de la serpentine. Une analyse EDX ponctuelle (A) et des cartographies élémentaires (B) confirment la présence de carbone condensé sans lien avec les autres éléments autres que la serpentine. L'échantillon est situé dans la partie supérieure (quelques dizaines de millimètres de profondeur) du bloc de roche extrait dans P&format1.

VI.3 Discussion

VI.3.1 Décomposition thermique du formiate de sodium à 300°C 300 bars

L'analyse des gaz de *Mineral-free* donne des concentrations de 3,952 mmol de H₂, 0,144 mmol de CO₂, et 0,001 mmol de CO, sans traces de méthane après 35 jours à 300 °C 300 bars (*Tableau VI-2*). L'H₂ mesuré correspond à une décomposition thermique partielle du formiate de 34 % à 300 °C - 300 bars, majoritairement en H₂ et CO₂ (+ des traces des CO) (*Figure VI-3-Figure VI-5-Tableau VI-2-Tableau VI-3*) dans cette expérience de référence, comme attendu d'après les études précédentes (e.g. *Onwudili and Williams, 2010, McCollom and Seewald, 2003; Seewald et al., 2006; Yu and Savage, 1998*). Le marquage important du CO₂ (80 %¹³C) observé prouve bien que la source du CO₂ est bien la décomposition du formiate.

Ce pourcentage est légèrement inférieur à celui observé par *Onwudili and Williams, (2010)*, qui pour des conditions similaires ont observé une conversion de 50 %. Inversement, un rapport H₂/CO₂ de 28 est obtenu, ce qui est supérieur à celui de 10 qu'ils observent. L'étude de *Yu and Savage, (1998)* montre un taux de conversion plus proche, allant de 38-100 % pour des températures de 320 - 500 °C et une pression de 178 à 303 bars, mais pour protocole expérimental différent plus difficilement comparable. Ils utilisent un autoclave tubulaire à flue C-276 (*Thornton and Savage, 1990*), et à échantillonnage multiple avec des paliers en température/pression et une concentration en formiate bien inférieure (à partir de 15 mmol/kg). L'étude de *Brunet and Lanson, (2019)* porte sur l'effet de l'or et de la magnétite sur la décomposition du formiate à 200 °C et à pH très acide (2-4) donc dans des conditions qui ne sont pas directement comparable à cette étude. La configuration diphasique de notre dispositif expérimental, le protocole d'échantillonnage et la durée de l'expérience (de l'ordre du mois contre des durées de l'ordre de l'heure, ou avec multiples injections) peuvent expliquer les différences observées avec les précédentes études.

Néanmoins, toutes ces études portant sur la décompositions d'acides organiques, souvent de durée plus courte, décrivent qu'un équilibre est rapidement atteint (e.g. *Brunet and Lanson, 2019; McCollom and Seewald, 2003, 2001; Onwudili and Williams, 2010; Seewald et al., 2006; Yu and Savage, 1998*), ce qui atteste que la composition du fluide dans *Mineral-free* a dû rester constant après quelques jours de réaction.

Pour les liquides, l'analyse de la solution initiale confirme la nature et la concentration initiale du carbone : plus de 96 % du carbone est organique, et composé à 99 % de formiate (*Figure VI-5-Tableau VI-3*).

Dans l'expérience sans minéraux (*Mineral-free*), le carbone en solution est à 88,4 % sous forme inorganique indiquant un changement quasi-total de spéciation du carbone en solution de HCOO⁻ vers les ions (bi-)carbonates au cours de la décomposition du formiate,

comme décrit par la Réaction VI-4. La partie organique restante est toujours composée à 99 % de formiate. Le pH final à l'ambiante de 9 est du même ordre de grandeur que celui des expériences antérieures, précédemment cités (entre 9,31 et 9,38), ce qui, même ramené à 300 °C, devrait être dans le domaine des ions bicarbonates. Aucune précipitation de solide n'est observée au niveau des réacteurs ce qui suggère que le carbonate de sodium (natrite) prédit par la Réaction VI-1 est encore dissous dans *Mineral-free*. Il ne précipitera que plus tardivement, lors du protocole d'analyse du TIC/TC de la solution (communication pers. avec l'INSA). Cela pourrait expliquer le déficit en carbone observé dans le bilan du fluide (*Figure VI-5A*). En effet, le carbone total en solution dans *Mineral-free* est inférieur à celui de la solution initiale, et la quantité infime (< 1 %) de carbone contenu dans le gaz, n'explique pas la différence observée. Or la précipitation de seulement 0,8 % de natrite soit $0,36 \pm 0,02$ g permettrait d'expliquer la différence observée (env. 3,35 mmol en comparaison avec la valeur théorique, et 3,7 mmol pour la valeur mesurée, soit à 0,4 g et 0,9 % de natrite formée). Bien que la valeur exacte de carbonate précipité ne soit pas connue, le bilan de masse du carbone dans le blanc semble raisonnable. Il est présenté avec celui des expériences de serpentinisation dans le *Tableau VI-7* et la *Figure VI-14* présents dans la partie suivante. La *Figure VI-13* schématise les équilibres réactionnels observés dans *Mineral-free*, la flèche noire correspondant à l'équilibre réactionnel lié à la décomposition du formate entre la phase gaz et la phase liquide.

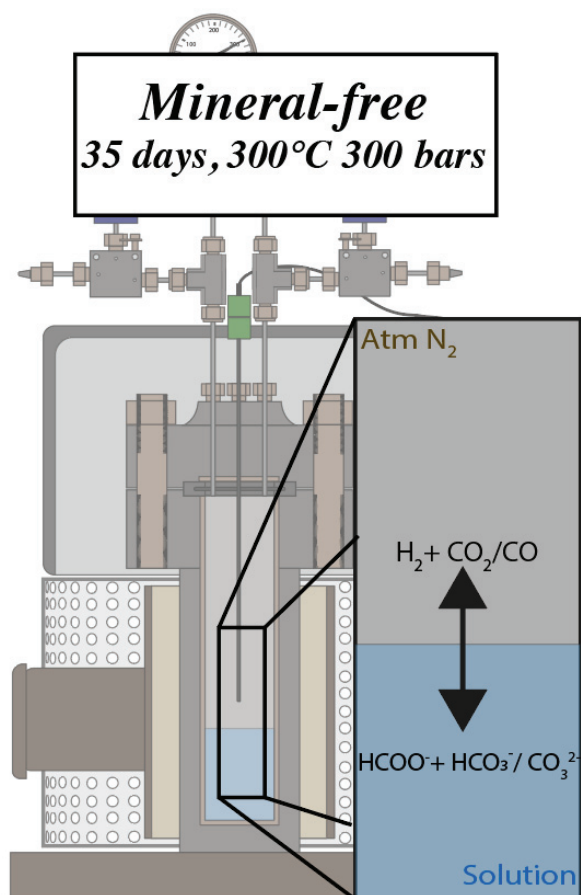


Figure VI-13 Synthèse de l'équilibre réactionnel observé dans *Mineral-free* au bout de 35 jours d'expériences à 300°C - 300 bars. La décomposition du formate aboutie à la production de H_2 , CO_2/CO , HCOO^- et $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ en plus des ions Na^+ .

L'étude de *Mineral-free* permet de fixer la composition initiale du fluide qui va réagir avec la péridotite dans les expériences de serpentinisation. La décomposition du formiate fourni rapidement de l' H_2 , et une source en carbone inorganique et organique (formiate) (*Figure VI-5*) localisée principalement dans le liquide. En effet, après 35 jours la phase gazeuse ne correspond qu'à un maximum de 1 % du carbone disponible dans le dispositif expérimental (*Tableau VI-2-Tableau VI-3*). Les analyses montrent aussi que la décomposition seule du formiate à 300 °C - 300 bars n'aboutit pas à la production de CH_4 , ni de composés organiques plus lourds aussi bien en phase gazeuse que liquide. L' H_2 et le CO_2 issu de la décomposition du formiate ne permettent pas la réduction du carbone sous forme de CH_4 , à cette échelle de temps. Les teneurs en hydrocarbures légers et acides organiques autres que le formiate fournissent le niveau de base de contamination carbonée attendu dans les expériences, qui est de l'ordre de 10^{-2} mmol (dans le liquide) à 10^{-3} mmol (dans le gaz) de carbone.

VI.3.2 Réaction de serpentinisation à partir d'un liquide riche en H_2 , CO_2 et formiate

Les expériences réalisées avec la poudre de péridotites montrent des résultats très différents de ceux observés dans *Mineral-free*. Deux bilans de masse peuvent être fait, celui de l' H_2 (paragraphes suivants), et celui du carbone (dont l'ensemble des données est présenté dans le *Tableau VI-7*, et dans la *Figure VI-14*). Ils aboutissent aux figures de synthèses réactionnelles illustrées dans la *Figure VI-16*.

VI.3.2.1 Production et consommation d' H_2

Une production rapide de H_2 , d'environ 4 mmol, est attendue par la décomposition initiale du formiate. Dans *P&Format1-3*, une production additionnelle d' H_2 par serpentinisation est également attendue compte tenu des évidences de progression de la réaction : le pH de la solution augmente de 3 unités, la poudre de péridotite est bien serpentinisée avec près de 68,4 % (71 jours) et 88,6 % (180 jours) de serpentine formée (cf. *Tableau VI-5*), et la poudre initiale est complètement indurée en une roche qui présente une texture typique de serpentinite, similaire à celles observées dans les chapitres précédents.

Dès 71 jours (*P&Format1*), l'observation de grosses magnétites automorphes (autour de 1 %), confirme l'oxydation du fer. La quantité d' H_2 mesuré est de 8 mmol, ce qui correspond au double de celle observée dans *Mineral-free*, confirmant ainsi la capacité du système à produire de l' H_2 (~ 4 mmol) même si le système en contient déjà une concentration importante. Cependant, l'analyse redox du fer indique une quantité d' H_2 produite par serpentinisation de 7 mmol (*Tableau VI-5*). La quantité total d' H_2 présente devait être de l'ordre de 11 mmol, indiquant ainsi une consommation d'environ 3 mmol d' H_2 . L'hypothèse d'une fuite d' H_2 est très peu probable car la pression dans les réacteurs est très stable durant l'expérience, avec une très faible chute de quelques bars à la fin (à 25 °C), qui correspondent à la consommation en eau de la réaction (*Tableau VI-2*).

L'expérience de 180 jours (*P&Formate3*) présente un ensemble moins cohésif et constitué de beaucoup de chrysotile très fins et de lizardite en « cheminée » et aussi des carbonates en surface (calcite et natrite). Non observées dans l'expérience sans minéraux, ces carbonates sont observés en surface dans l'expérience *P&Formate3* où presque l'ensemble de la solution a été consommée par la serpentinisation. Il est important de rappeler que cette expérience est restée 1,5 mois à l'ambiante, après 139 jours en conditions hydrothermales. Par comparaison avec *P&Formate2*, qui a eu une durée proche en conditions hydrothermales (119 jours), il est raisonnable de penser que qu'il y avait encore du liquide dans *P&Formate3* au bout de 139 jours, c'est-à-dire avant la baisse de température, et que la consommation de l'eau, associée notamment à la précipitation des carbonates, ait continué pendant cette phase à l'ambiante. Des magnétites automorphes sont également observées à partir de quelques millimètres de profondeur attestant d'une oxydation du fer, d'ailleurs mesurée en analyse roche totale (*Tableau VI-5*).

Malgré ces évidences de serpentinisation et d'oxydation du fer, au bout de 119 et 180 jours la quantité d' H_2 (3,3 mmol et 2,1 mmol, respectivement) est bien inférieure à celle attendue, et devient même inférieure à celle observée dans *Mineral-free*. Pour l'expérience de 180 jours, la quantité d' H_2 est estimée à 10 mmol par serpentinisation soit environs 14 mmol total. Indiquant ainsi une consommation d'environ 12 mmol d' H_2 . L'évolution de la quantité d' H_2 suggère sa consommation avec le temps, sans pour autant être liée à une production significative de CH_4 ou d'autres composés gazeux réduits (*Figure VI-2*). En revanche, l'analyse des solides offre une meilleure piste réactionnelle, puisque des évidences de matériel carbonacé, réduit et très probablement hydrogéné, ont été observés. Le manque d'information sur leur nature exacte ne permet pas d'écrire de réactions ou d'établir un bilan de consommation à ce stade.

VI.3.2.2 Évolution de la distribution et de la spéciation du carbone

Le bilan de masse du carbone (TC, TIC, TOC en mmol) présent dans l'ensemble des phases est présenté dans le *Tableau VI-7*. Sa répartition sous forme organique et inorganique dans les fluides et dans les solides de chaque expérience est illustrée par la *Figure VI-14*.

De manière générale, le carbone est très faiblement représenté dans la phase gaz (moins de 1 % pour *Mineral-free*) et de l'ordre de 0,004 mmol pour les expériences *P&Formate*, soit moins 0,04 %. Dans ces dernières, le CO_2 est très bas et stable autour de 0,1-0,2 mmol dès 71 jours, soit de l'ordre de 10 % de la valeur observée dans *Mineral-free*, ce qui montre qu'il a été rapidement consommé. Il a très probablement précipité sous forme de carbonates ; l'ordre de grandeur du CH_4 mesuré (0,010 à 0,027), même très marqué dans *P&formate3* (79 %), ne permettant pas d'expliquer la consommation observée de CO_2 (0,12 mmol).

La très faible quantité de méthane mesurée ici est de l'ordre de grandeur de celle observée dans des expériences de serpentinisation utilisant du carbone marqué ou non (*Jones et al., 2010; Klein and McCollom, 2013; McCollom, 2016; McCollom and Seewald, 2001*),

ainsi que dans des expériences spécifiques à la réduction du carbone à l'aide de catalyseurs métalliques (cf. chapitre II.2, e.g. *Horita and Berndt, 1999; McCollom, 2003; McCollom and Seewald, 2003; Seewald et al., 2006*). Les valeurs obtenues dans *P&Formate 1 et 2* (0,01-0,02 mmol) sont de l'ordre de grandeur de celles attribuées à de la contaminations (background) (cf. *Barbier et al., 2020; Klein and McCollom, 2013; McCollom and Donaldson, 2016*). Dans les expériences de ce chapitre, une contamination de CH₄ en provenance de la phase solide est certainement responsable des teneurs mesurées dans *P&Formate1-2*, puisque que le CH₄ est non marqué et qu'il n'est pas détecté dans *Mineral-free*. Cependant, le CH₄ mesuré dans *P&Formate3*, un peu plus élevée que celui des deux autres expériences tout en restant dans le même ordre de grandeur (0,027 mmol), est fortement marqué, ce qui indique qu'il s'est formé à partir du ¹³C utilisé. Ces données, qui montrent que le carbone dans la phase gaz reste largement minoritaire, font ressortir toute la difficulté d'établir la quantité de CH₄ réellement formé dans ce type d'expériences, puisque le niveau de contamination est du même ordre de grandeur que celui attendu pour les réactions. En termes de bilan du carbone, la phase gaz reste négligeable dans notre système.

Tableau VI-7 Bilan de masse du carbone dans l'ensemble des expériences de ce chapitre

Carbon mass balance	Duration (Days)	In gas			In liquid		
		TC (mmol)	TIC (mmol)	TOC (mmol)	TC (mmol)	TIC (mmol)	TOC (mmol)
Theoric	T	-	-	-	11.592	0.000	11.592
Initial	0	-	-	-	11.956	0.440	11.516
Mineral-free	35	0.1464	0.1458	0.0006	8.098	6.738	1.360
P&Formate1	71	0.0383	0.0115	0.0267	3.074	2.670	0.404
P&Formate 2	119	0.0437	0.0298	0.0139	0.515	0.332	0.183
P&Formate3	180	0.0475	0.0198	0.0277	-	n.a	n.a
	Duration (Days)	In solids			Total system		
		TC mmol	TIC mmol	TOC mmol	TC mmol	TIC mmol	TOC mmol
Theoric	T	-	-	-	11.59	0.00	11.59
Initial	0	1.80	1.80	<0.33	13.76	2.24	11.52
Mineral-free	35	-	-	-	8.24	6.88	1.36
P&Formate1	71	12.54	8.71	3.83	15.65	11.39	4.26
P&Formate 2	119	In process	8.43	In process	In process	8.79	In process
P&Formate3	180	14.34	11.21	3.14	14.39	11.23	3.16

Dans la partie liquide, la forte diminution du carbone total observée indique là aussi une consommation importante du carbone en solution conjointement à celle de l'H₂. Environ 3 à 12 mmol d'H₂ et 9 - 11 mmol de carbone en solution ont été consommés. Cette dernière ne peut être qu'attribuée à une précipitation du carbone dans la phase solide, étant donné la faible contribution des gaz au bilan du C. Il est intéressant de noter que HCOO⁻ (assimilé au TOC_{liq}) et les ions (bi-)carbonates (TIC_{liq}) diminuent tous les deux, et que le rapport TOC_{liq}/TIC_{liq}, plus faible que dans *Mineral-free* (~ 0,2), diminue légèrement de 0,38 à 0,28 entre *P&Formate1 et 3*. L'équilibre entre ces espèces dépendant notamment de la quantité d'H₂, suivant la Réaction VI-4, la diminution de TOC_{liq}/TIC_{liq} pourrait être liée à la

diminution progressive de H₂ dans le système, malgré l'augmentation du pH lié à la serpentinisation, théoriquement favorable aux ions formiate dans cette gamme, mais pour une concentration donnée en H₂ (McCollom and Seewald, 2003).

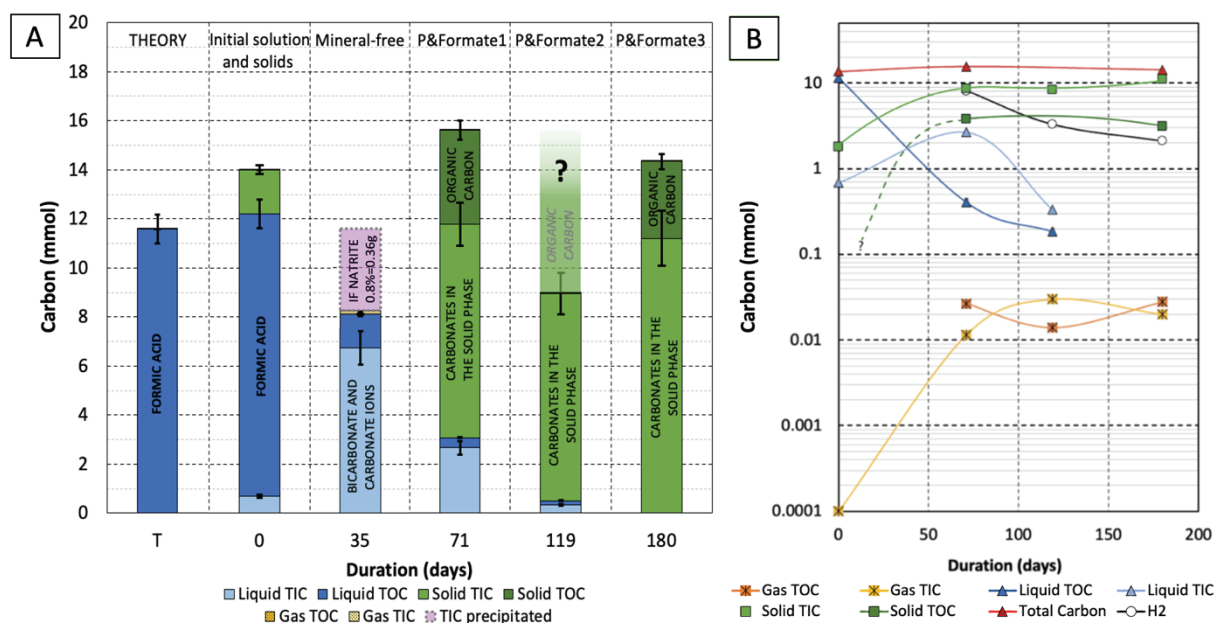


Figure VI-14 Bilan de masse du carbone pour l'ensemble des expériences réalisées dans ce chapitre. A) histogrammes des concentrations mesurées dans chaque phase sont additionnées. Le bilan pour l'expérience « Mineral-free » est supposé à cause de la précipitation de natrite lors de l'analyse de la solution, et celui pour « P&Formate2 » est estimé en l'attente des derniers résultats d'analyses TOC. B) Évolution des quantités de TOC-TIC, TC et H₂ des expériences en fonction du temps.

Dans la phase solide, le carbone est principalement stocké sous la forme de carbonates. L'observation de 2,5 - 7 % de carbonates par DRX est renforcée par l'estimation des quantités de carbonates (calcite/magnésite/natrite) obtenue à partir de l'analyse TIC de la roche, qui est de l'ordre de 2 à 3 % pour un TIC de 8,7 à 11,2 mmol. L'analyse TOC indique la présence de 3,84 et 3,14 mmol de carbone organique dans la roche (71 et 180 jours). Soit un TC de 12,54 mmol pour *P&Formate1*, et 14,34 pour *P&Formate3* (Tableau VI-7, Figure VI-14). Bien que non précis à la mmol près, le bilan total du carbone de ces expériences est cohérent. Les valeurs estimées des solides sont de l'ordre de ceux attendus pour combler le bilan proposé par l'analyse des liquides et des gaz (Figure VI-14).

L'analyse des poudres des autres expériences de ce manuscrit réalisées sans carbone additionnel (autre qu'un peu de CO₂ atmosphérique résiduel) donne une quantité de TC moyenne de 1,80 mmol (P&NaCl-Ni80 2,27 ; P&NaCl-Ni800 1,45 ; et P&NaCl 1,73 mmol). Le carbone de contamination lié à la poudre reste très minoritaire (0,1 - 0,2 %) soit inférieur à 1 mmol pour 40 grammes de péridotite non serpentinisée (moins de 0,33 mmol de TOC, et 0,01 de TIC). La valeur issue des autres expériences après serpentinisation est considérée comme maximale, et est reportée pour le carbone apporté par la poudre dans le bilan de masse présenté dans le Tableau VI-7 et la Figure VI-14. La Figure VI-14 A présente sous forme d'histogramme le bilan carbone de chaque expérience et les valeurs théoriques attendues. Les concentrations dans chaque phase sont additionnées et un chevauchement entre les

concentrations issues des liquides et des solides est possible (non quantifiable, lié à l'évaporation) ce qui entraîne une incertitude sur le TC final. L'évolution du carbone (TOC-TIC) dans les expériences de serpentinisation en fonction du temps est présentée dans la *Figure VI-14 B*. L'échelle log permet de suivre plus précisément leurs évolutions (TIC/TOC) en fonction de son état (gazeux, liquide et solide) et du temps. Le transfert du carbone de la phase liquide à la phase solide apparaît plus clairement, tout comme son état stationnaire dans la phase gaz.

Le TC initial des expériences de serpentinisation peut ainsi être estimé à 13,76 mmol +/- 0,4 mmol (*Tableau VI-7*). Soit une quantité en carbone maximale issue des poudres correspondant à 7-13 % du carbone totale (8 - 16 % du carbone ajouté sous forme de formiate marqué). À titre de comparaison, le carbone condensé correspond à env. 28 % (*P&formate1*) et env. 23 % (*P&Formate 3*) du TC initial. La fraction de carbone organique formé par les expériences est donc largement supérieure à la quantité pouvant provenir de la poudre (< 0,33 mmol pour la poudre initiale et inférieure à 1,8 mmol TC), démontrant ainsi leur production par l'expérience à partir du formiate.

Les valeurs TC des solides, additionnées (12,54 et 14,34 mmol) à celles des liquides (\approx 3-0 mmol), et des gaz (*Tableau VI-7, Figure VI-14*), permet de dresser un bilan de masse du carbone proche que l'initial (15,65 - 14,39 mmol contre 13,76 mmol initial). L'écart observé est de 1,89 - 0,63 mmol, soit une erreur de 14 à 5 %, de l'ordre de grandeur des erreurs liés aux différentes analyses (5 et 10 %). Le protocole d'analyse du TOC-TIC des liquides doit être amélioré pour les futurs échantillons. Pour les solides, l'écart entre les analyses TOC-TIC, et le TC issues de la perte au feu sont très importants (de plus de 50 %) et liés au marquage isotopique des échantillons, ce qui illustre les limites analytiques de ce type d'étude. Pour *P&Formate2*, l'analyse TOC de la phase solide est en cours, et est estimée dans la *Figure VI-14A* à partir de *P&Formate 1 et 3*.

Bien que le bilan de masse du carbone dans ces expériences présente une erreur sur la quantification précise (dépendante des erreurs relatives aux analyses et protocoles), les proportions des différentes phases entre les valeurs théoriques (avec ou sans phase minérale), et les analyses des expériences sont cohérentes. Leurs proportions relatives sont indicatives des étapes de transfert du carbone entre les phases liquides, gazeuse et solide.

La *Figure VI-15* montre l'évolution du bilan de masse du carbone de chaque expérience ramenée en pourcentage (le TOC pour *Mineral-free* de la solution et du solide de *P&formate2* sont calculés à partir des données estimées présentés en amont). Cette présentation en pourcentage permet de visualiser précisément l'évolution du carbone et son transfert dans la phase solide sous forme de carbonate à plus de 56 à 78 % et de carbone condensé autour de 22 - 24 %. La diminution du TOC solide dans *P&formate3* pourrait être attribué à la production de CH₄ marqué lors de sa période à l'ambiante (flèche orange sur la *Figure VI-16*), par exemple à partir de la déstabilisation d'une partie du carbone condensé. La *Figure VI-16* représente schématiquement les différents équilibres réactionnels observées pour le carbone et l'hydrogène dans ces expériences.

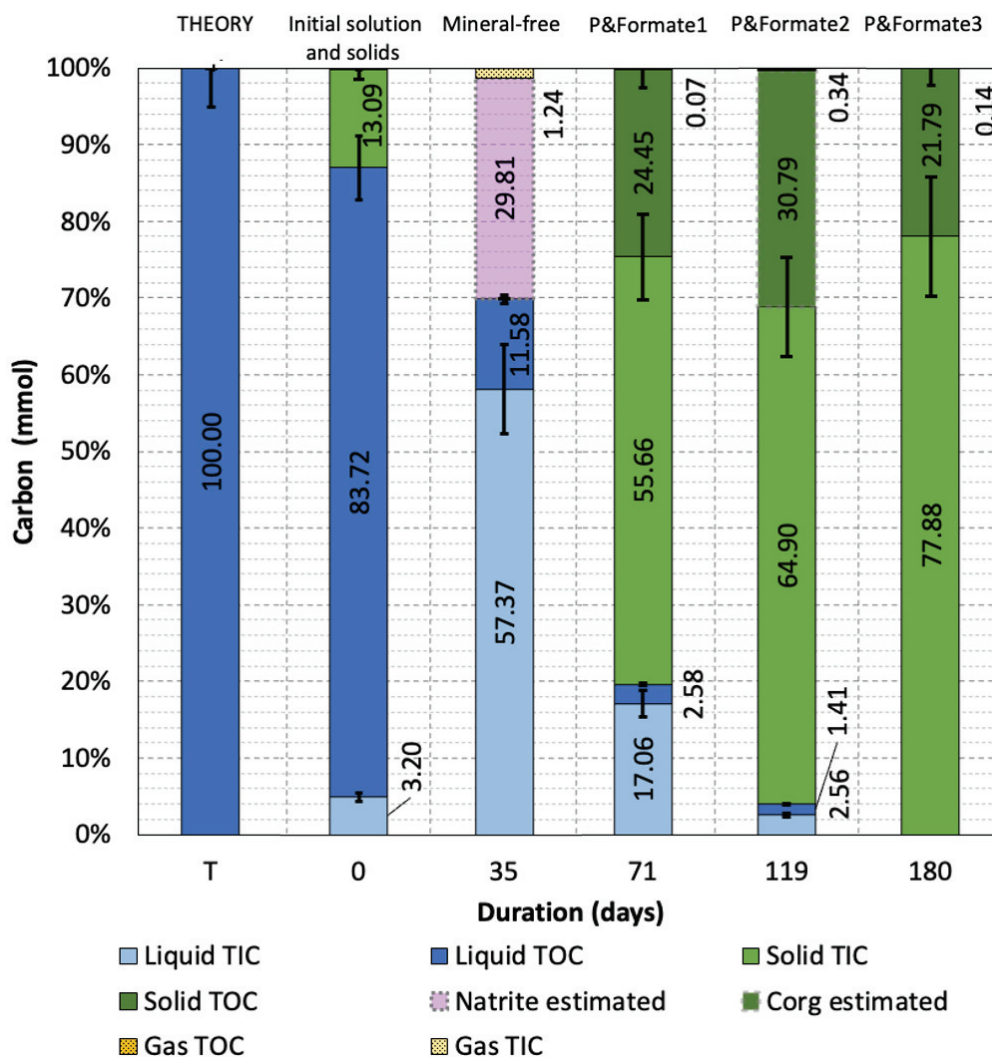


Figure VI-15 Bilan carbone des expériences ramené à 100 %, les valeurs indiquées sont en %. Les pourcentages pour la phase gaz sont négligeables et indiqués pour le TC (inférieurs à 1 %)

Une part importante du carbone présent dans le système, autour de 12 - 14 mmol, est stocké dans la phase solide sous forme de carbonate, ou sous forme de carbone condensé (Figure VI-2, Tableau VI-2). Le rapport TC final/TC initial dans la phase solide montre qu'au bout de 71 jours, plus de quatre cinquièmes du carbone initialement en solution est transféré dans la phase solide (flèches grises et violettes sur la Figure VI-16). Dans P&Formate3, plus de 99 % du carbone est stocké dans la phase solide. La réaction de serpentinisation agit comme une véritable éponge à carbone, le transférant efficacement dans la phase solide quelle que soit sa spéciation, pour former des carbonates ou du carbone organique condensé.

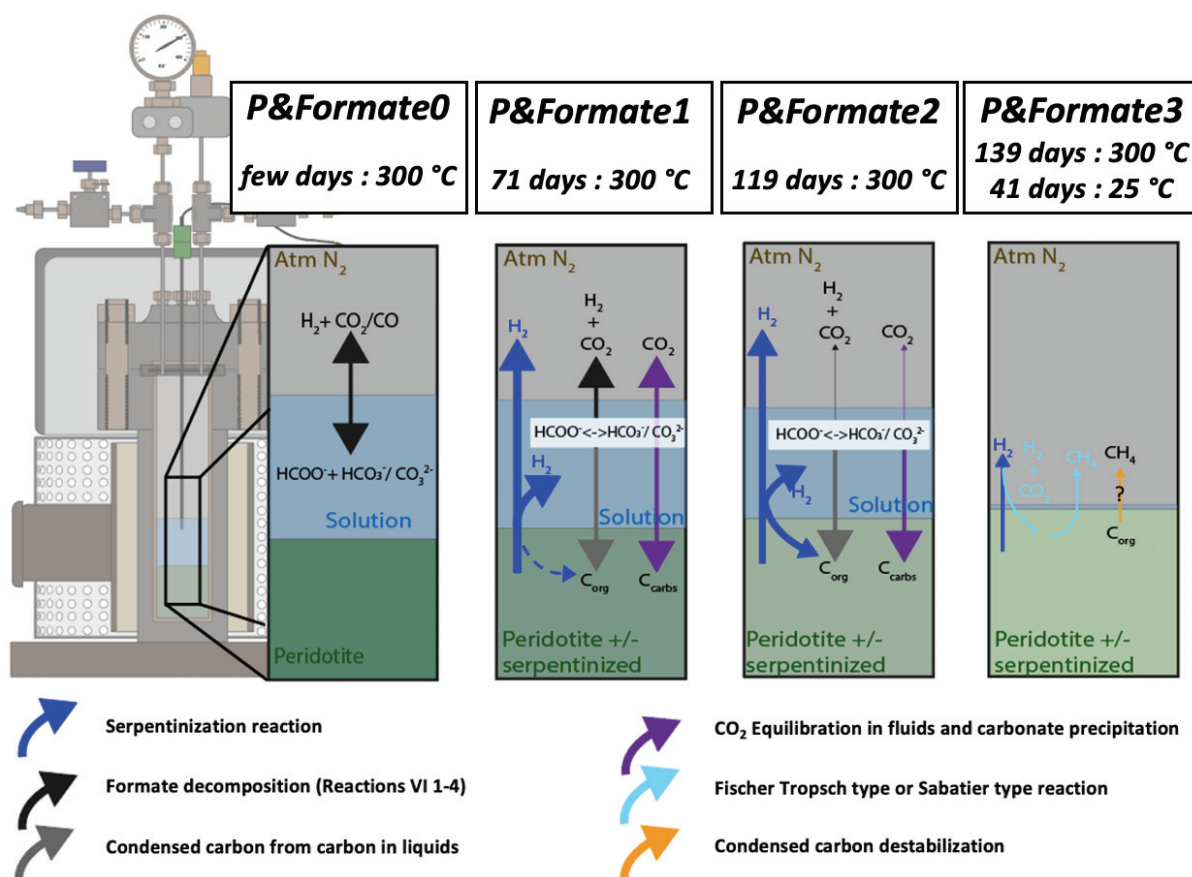


Figure VI-16 Schéma interprétatif des réactions ayant eu lieu dans les différentes expériences de serpentinisation avec une solution de 0,29 m de formiate de sodium. Ce dernier se décompose suivant la réaction présentée dans la Figure VI-13, puis le carbone « migre » progressivement de la phase liquide à la phase solide (carbonates/carbone condensé). La consommation de l'H₂ produit par la serpentinisation, ainsi que la diminution de la quantité d'eau favorise le stockage du carbone sous une forme solide (très faible et constante concentration dans les gaz).

En l'absence de quantité significative de CH₄ (ou autre) dans la phase gaz, l'H₂ consommé (flèche bleue) semble entièrement lié à la réduction du carbone dans la phase solide pour former des espèces condensées métastables (à partir de HCOO⁻ symbolisé par la flèche grise). Les ions carbonates précipitent sous forme de carbonates (symbolisé par la flèche violette dans la Figure VI-16). Il n'apparaît pas dans ces expériences d'autre élément (autre que le carbone) redox sensible comme le nickel ou le cuivre des chapitres précédents. La consommation de 3 à 12 mmol d'H₂ et la présence de 3 - 4 mmol de carbone organique dans la poudre indique un rapport H₂/C variant de 3 à 1, donc cohérent avec la formation de groupement de CH₂-CH₃ tels qu'observés par FTIR (et Raman UV). La comparaison de ces formes de carbone avec celles observées dans les systèmes naturels, dans le sous chapitre qui suit, offre des pistes de compréhension du mécanisme à l'origine de leur formation, qui est favorisée par rapport à celle de CH₄.

VI.3.2.3 Formation abiotique de carbone condensé

En termes de mécanisme réactionnel, un des résultats les plus importants de ce chapitre, est la formation de carbone organique sous forme condensé, aussi appelée matériel carbonacé (carbonaceous material - CM, ou condensed carbonaceous material - CCM) dans la littérature, en l'absence d'une meilleure identification. Ce matériel est étroitement associé aux minéraux présents dans l'ensemble de la roche formée. Les observations texturales (*Annexe 27, Figure VI-9, Figure VI-11 et Figure VI-12*) et la quantité de carbone organique mesuré dans les poudres (*Figure VI-14, Tableau VI-7*), indiquent qu'ils sont distribués de manière homogène dans le solide, et qu'ils sont produits par les expériences. Ils sont très bien répartis dans l'ensemble de la roche, avec une légère tendance à être de plus concentrés vers le bas du réacteur. L'analyse FTIR (*Figure VI-9*) montre qu'il s'agit principalement de composés à groupements aliphatique +/- aromatique, sans variabilité visible entre le haut et le bas de réacteur, attestant d'un mécanisme commun de formation. La texture mouillante observée sur la *Figure VI-11i*, à la fois sur la serpentine et sur les minéraux initiaux, renforce une formation *in situ*, associée à la réaction de serpentinisation. D'autres expériences ont déjà observé la formation de carbone condensé mais à partir de protocoles et de réactions très différents (e.g. *Ferrari et al., 2014; Milesi et al., 2015; Tingle et al., 1990; Tingle and Hochella Jr, 1993*).

Ceux observés dans les expériences de ce chapitre (*Figure VI-11 et Annexe 27*) présentent diverses morphologies, dont certaines (forme « gel » et en « dentelle ») sont extrêmement similaires à celles observées dans des inclusions fluides au sein d'olivine de la lithosphère océanique ; i.e. formées dans un contextes relativement similaire (*Andreani et al., submitted, Figure VI-17*, nommée PACM pour polyaromatic carbonaceous material), ou à la surface de d'échantillons naturels ou expérimentaux dans des contextes différents (e.g. *Ferrari et al., 2014; Pizzarello et al., 2006*). La forme mouillante de type gel observée sur la *Figure VI-17i*, est très proche de celles observées dans les inclusions fluides (*Figure VI-17*) où elle est intimement liée aux serpentines (PACM1). La forme en « dentelle » avec ses nanofilaments rappelle celle imagée sur les bords de l'inclusion (PACM2). Dans nos expériences, ces deux formes de carbone semblent interconnectées, variant latéralement d'une forme à l'autre (*Figure VI-11*), suggérant une évolution de leur degré de maturation, comme observé dans les inclusions fluide. Une analyse Raman haute résolution du même type que celle illustrée sur la *Figure VI-17* serait à réaliser, bien que moins évidente dans ce type de textures. Par analogie, les formes en « dentelle » seraient les plus matures, plus riches en carbone et en groupement aromatiques. La consommation progressive de l'eau au cours de la serpentinisation, en particulier au niveau du front réactionnel situé plus en profondeur, serait un facteur favorable à leur formation par déshydratation locale du système (flèche orange *Figure VI-16*) aboutissant à une condensation du carbone. Ce processus a été évoqué pour expliquer la formation des composés au sein des inclusions fluides au cours de la consommation du fluide aqueux initialement piégé dans l'inclusion (*Andreani et al 2022 submitted*). Dans un tel système, la formation du CH₄ a été proposé comme plus tardive, au cours du refroidissement du système et par hydrogénation du matériel condensé et/ou

réactions de type Fischer-Tropsch ou de type Sabatier avec pour rôle de catalyseur la magnétite automorphe clairement formée et l'assèchement de la roche à l'ambiante favorisant la réaction. Une déstabilisation du carbone condensé, par définition métastable, a pu être initié dans *P&Formate3* au cours de l'épisode réactionnel à l'ambiante, puisque cette expérience présente le seul CH₄ marqué mesuré. Étant donné la faible quantité de CO₂ disponible au-delà de 199 jours, et de la durée de nos expériences, un procédé de type Fischer-Tropsch paraît moins probable. Les quantités de CH₄ formées, deux ordres de grandeur plus faible que les quantités de carbone dans le solide, ne permettent pas de voir dans le bilan de masse si le CH₄ provient effectivement d'une telle conversion. La nature et la métastabilité de ces formes de carbone condensé, notamment à l'ambiante et sous atmosphère gazeuse, comme à la fin de *P&Fromate3*, n'est pas connue mais il est probable qu'une telle phase ait tendance à rapidement évoluer. Cela ouvre de nouvelles voies réactionnelles de formation de CH₄ dans des systèmes réducteurs et riches en carbone.

Pour préciser les réactions abiotiques de formation de composés organiques condensés et de CH₄, ainsi que les bilans de masse du carbone dans ces systèmes, des expériences avec une concentration en carbone plus importante permettraient de diminuer notre sensibilité aux limites analytiques. Des analyses complémentaires (Raman UV et XPS) sont également à réaliser afin de déterminer plus précisément les espèces organiques produites.

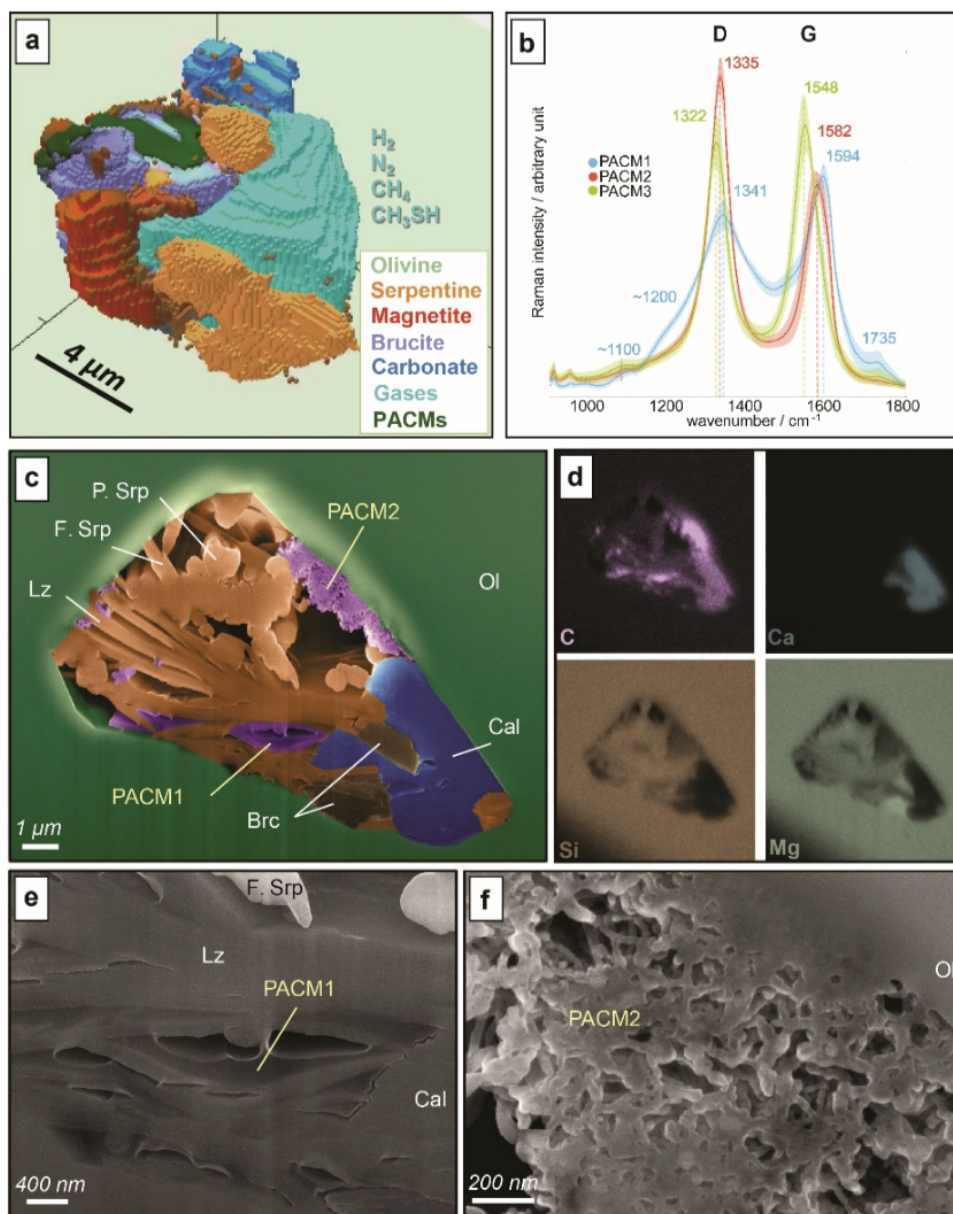


Figure VI-17 Extrait de Andreani et al 2022, *subm.* : Diversité des composés organiques abiologiques gazeux et condensés associés à des minéraux secondaires dans des inclusions fluides piégées dans des olivines de la lithosphère océanique profonde. a, Imagerie Raman tridimensionnelle des matériaux carbonés poly-aromatiques coexistant avec des espèces gazeuses réduites (H_2 , N_2 , CH_4 et CH_3SH) et des phases minérales micrométriques dérivées de la serpentinisation. b, spectres Raman mettant en évidence les 3 types de PACM (Polyaromatic Carbonaceous Materials) dans les deux inclusions fluides individuelles, tous caractérisés par deux larges bandes attribuées à la bande de désordre (D) et à la bande de graphite (G) (position, intensité et largeur variables). Pour chaque membre final, un spectre Raman moyen est présenté (trait gras) avec l'écart type (ombres colorées). c, image MEB en fausses couleurs d'une inclusion fluide fraîchement ouverte par FIB, montrant des types distincts de PACM qui contrastent par leurs textures apparentes : de type gel ou mésoporeux avec des nanofilaments sont caractéristiques de PACM1 et PACM2, respectivement. d, La cartographie élémentaire associée (EDX) de l'inclusion fluide de l'olivine (Ol), permet l'identification des PACM, de la serpentine polygonale fibreuse (F. Srp), de la serpentine lamellaire (lizardite, Lz), de la serpentine polyédrique (P. Srp), la calcite (Cal) et de la brucite (Brc). e-f, vues MEB agrandies de c, mettant en évidence PACM1 et PACM2, respectivement.

VI.4 Conclusion

Ces expériences sur la décomposition du formiate de sodium seule et conjuguée à la réaction de serpentinisation montrent qu'il est possible de produire de l' H_2 par serpentinisation même dans un environnement déjà riche en H_2 mais que celui-ci fini par être rapidement consommé en présence de carbone organique ou inorganique dissous. La réaction entre l' H_2 et ces sources de carbone aboutissent à la réduction du carbone sous forme dissoute puis condensé dans la serpentine. Le stockage du carbone dans le solide se fait également sous forme inorganique, ce qui reste le processus principal dans nos conditions (plus de 55 % et jusqu'à 78 % du carbone total présent). L'alcalinisation progressive du système accompagnant la réaction de serpentinisation favorise la formation de carbonates. Le stockage du carbone sous forme une forme organique, dont la nature reste à préciser, est secondaire (autour de 22 - 24 %), mais significative.

Malgré la consommation de l' H_2 , cette réaction correspond à une manière intéressante de valoriser ou de stocker nos émissions de carbone. La réaction réagit comme une pompe à carbone qui pourrait être valorisée, stabilisant et stockant le carbone sous une forme éphémère valorisable ou minérale stable (carbonate).

La très faible quantité de CH_4 présent dans les expériences n'est pas détecté dans l'expérience sans phase minérale (*Mineral-free*), et ne provient donc pas d'une contamination issue de des réacteurs/sels. Dans *P&Formate 1 et 2*, le fait que son marquage en ^{13}C soit très faible indique une origine liée à la poudre. Le protocole de préparation utilisé est conçu pour éliminer toute contamination carbonée de la poudre initiale, mais ne peut pas éliminer le carbone présent sous forme d'inclusions. Le CH_4 présent dans les inclusions est libéré par leurs ouvertures lors de la serpentinisation.

La formation de méthane abiotique est difficile, voire impossible à former dans la plupart des expériences. Largement associé à la réaction de FFT ou de Sabatier, le méthane observé sur le terrain peut provenir d'autres réactions abiotiques, catalysées par des métaux présents sous forme de phases minérales mineures, ou par des réactions à long terme. Plus largement, les conditions de la formation/inhibition de CH_4 dans les expériences reste encore mal connue et à contraindre. Le rôle de la quantité d'eau disponible, et de la température sur la réaction FFT /de Type Sabatier sont à approfondir mais encourageant. En effet, le CH_4 produit dans l'expérience *P&Formate 3*, dont le marquage est significatif (79 % ^{13}C) montre qu'il est possible d'en produire en faible quantité. Dans cette expérience, sa production est associée à la partie réactionnelle à basse température (25 °C), qui s'est poursuivi après la réaction précédente à 300 °C - 300 bars. La continuité de la réaction à 25 °C a impliqué une très faible quantité d'eau finale favorisant certainement la production de CH_4 . Elle ouvre à de nouvelles perspectives expérimentales pour arriver à le former dans les expériences de serpentinisation. D'autres expériences, non présentées dans ce manuscrit, sont en cours et/ou en cours d'analyses, et montres des résultats très prometteurs.

Ces premières expériences ont permis de réaliser un bilan de masse complet du carbone (*Tableau VI-7*), et d'avoir une vision complète du système expérimental, ce qui est très rare (cf. chapitre II). Celui-ci comporte quelques imprécisions : l'écart observé est de l'ordre de 5 - 14 % par rapports à la valeur attendue, soit un écart de l'ordre de grandeur de la précision des analyses, le plus souvent liés aux limites analytiques rencontrées. Par la suite, les expériences et les protocoles d'analyses seront améliorés afin d'obtenir des bilans de masses plus précis. Au vu des concentrations observées, les analyses dont la précision est à améliorer, sont principalement celles du dosage du TIC en solution (et du TOC), et du carbone présent dans la phase solide (DRX, et BULK).

L'étude des réactions reproduites dans ces expériences a des implications fondamentales importantes. Elles reproduisent les conditions rencontrées en domaines hydrothermales favorable à la réduction du carbone le transférant abiotiquement d'une forme inorganique à une forme organique. L'H₂, et le carbone réduit alors produit par la réaction de serpentinisation à basse température, et en conditions alcaline, sont reconnues pour remplir des conditions favorables à l'émergence et au maintien des premières formes de vie. L'origine abiotique du carbone ainsi réduit, est l'une des principales théories sur les processus d'origine et/ou de durabilité de la vie sur terre, et autres corps rocheux planétaires (e.g. *Fryer, 2012; Martin and Russell, 2007; Preiner et al., 2018; Russell et al., 2010; Sleep et al., 2011; Villafañe-Barajas et al., 2021; Vinogradoff et al., 2020, 2017; Zolotov and Shock, 1999*). L'analyse de certaines météorites carbonées montrent des textures de carbone condensé au niveau des olivines/serpentes (e.g. *Ferroir et al., 2010; Pizzarello et al., 2006; Vinogradoff et al., 2017*), comme celles observées dans cette étude. L'étalonnage des instruments pour l'exploration de la poussière stellaire et des comètes est calibré avec du carbone condensé expérimental obtenu par laser pulsé (e.g. *Ferrari et al., 2014*) lui aussi similaire au carbone condensé observé dans nos expériences et dans les inclusions fluides naturelles (*Andreani et al submitted*).

VII. : Discussion et perspectives

VII.1 Bilan des expériences

VII.1.1 Quelle(s) paramètre(s) « optimise(nt) » le mieux la production d'H₂ ?

La compilation des analyses des gaz issues des expériences de cette thèse portant sur la cinétique de production d'H₂ est présentée dans la *Figure VII-1*. Elle est comparée à des données issues de la littérature (*Malvoisin et al., 2012; McCollom et al., 2016*) dont les protocoles sont proches. Les données issues du chapitre VI ne sont pas représentées car leur protocole est très différent et affecte les cinétiques (tailles de grains inf. à 40 microns et W/R=1)

Malgré une cinétique initiale plus lente, l'expérience de référence (P&NaCl) présente des concentrations d'H₂ similaires à celles mesurées (*McCollom et al., 2016*), ou estimées à partir du Fe^{III} (*Malvoisin et al., 2012*) dans la littérature. Les différences observées, notamment au début de la réaction, pourraient être liées à la configuration de l'autoclave (tube vertical ou horizontal), et aux petites différences de protocoles : olivine San-Carlos au lieu de péridotite, pression légèrement plus importante (350 bars / 500 bars), avec un rapport eau/roche de 2/5 (*Malvoisin et al., 2012*) ou autour de 2 (*McCollom et al., 2016*), différent de celui utilisé ici (3,6 - 4). Cela démontre l'intérêt d'avoir une expérience de référence propre à chaque protocole expérimental ou set de donnée.

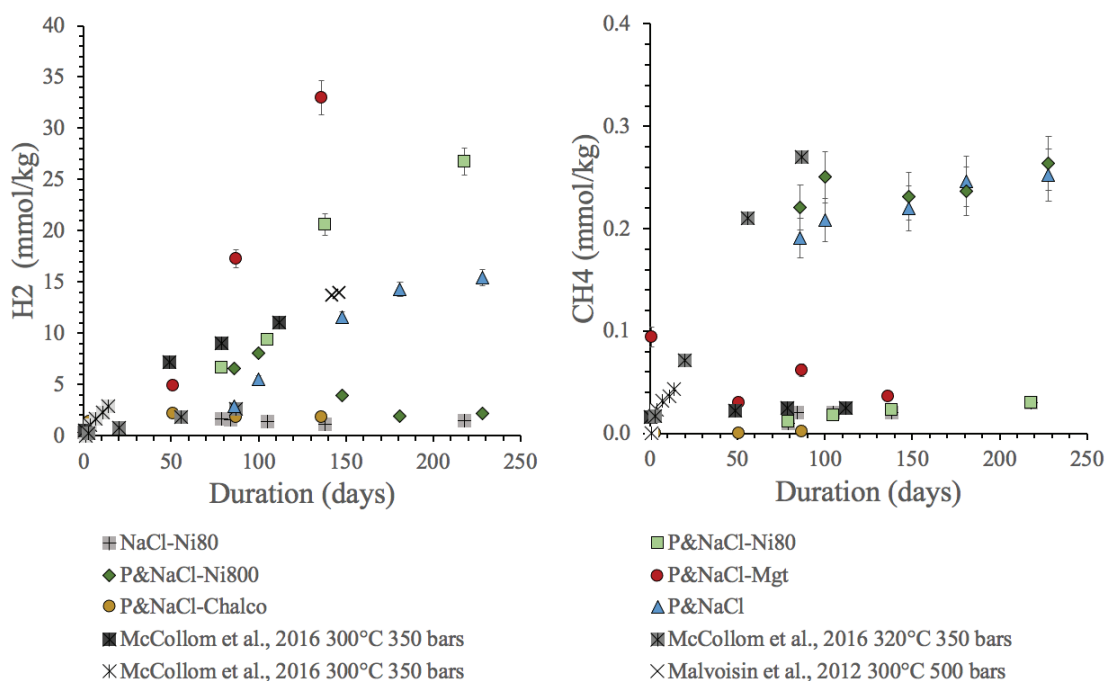


Figure VII-1 Compilation des concentrations d'H₂ et CH₄ des expériences réalisées dans les chapitres 4 et 5, et de quelques données issues de la littérature pour des expériences aux protocoles similaires (*McCollom et al 2016, et Malvoisin et al 2012* calculées d'après le redox du fer).

L'expérience P&NaCl-Mgt ressort clairement comme la plus efficace pour « optimiser » la production d'H₂ à 300 °C - 300 bars. Elle dépasse la valeur maximale produite par l'expérience de référence (P&NaCl) environs 75 jours plus tôt. A environ 140 jours, la concentration en H₂ observée atteint 33 mmol/kg soit le triple de celle mesurée dans P&NaCl (11,5 mmol/kg), et 1/3 de plus que dans P&NaCl-Ni80. Comme discuté dans le chapitre spécifique (chapitre V partie 2), cette efficacité est attribuée au rôle catalytique de la magnétite, présente dès le début, pour le transfert des électrons au sein de sa structure semi-conductrice entre le Fe^{II} et les hydrogènes adsorbés à sa surface.

L'expérience P&NaCl-Ni80, dépasse également largement la concentration de P&NaCl, avec une concentration finale presque deux fois plus élevée au bout de 218 jours (26,8 mmol/kg contre 15,4 mmol/kg). La présence du Ni²⁺ en solution initie rapidement la précipitation de ni-serpentine, et de ni-magnétite. Si l'ensemble du nickel est consommé avant d'atteindre une concentration en H₂ suffisante pour le réduire sous forme métallique, alors la serpentinitisation se poursuit plus lentement et les ni-magnétites présentent catalysent la production d'H₂. Toutefois, si la quantité de Ni²⁺ est initialement trop importante, elle entraîne l'effet inverse, c'est à dire la consommation de l'H₂ produit au profit de la réduction du nickel sous forme métallique. Ces dernières ont formé des particules métalliques parmi les textures Ni-serpentine et Ni-magnétite.

Les expériences qui optimisent le plus la production d'H₂ sont donc celles contenant initialement, ou produisant rapidement, de la magnétite. La présence initiale ou précoce de magnétite est donc un paramètre clé pour la production d'H₂ qu'elle catalyse. L'effet du Ni sur sa capacité catalytique serait à évaluer, les centre Fe-Ni étant à l'origine de propriétés catalytique accrue dans divers matériaux. Il est intéressant de voir que ce minéral communément observé dans les roches ultramafiques serpentinisées, impacte drastiquement la cinétique d'oxydation du fer et la production de H₂. La serpentinitisation de roches partiellement serpentinisées et contenant de la magnétite pourraient s'avérer à l'origine d'une production significative d'H₂.

Nos expériences montrent également que la présence de cations métalliques communs de ces environnements, comme le nickel ou l'aluminium, peuvent avoir un impact non négligeable et parfois contrasté sur la production de H₂ et il est important de mieux les caractériser afin de comprendre la variabilité des flux naturels et localiser d'éventuelles zones sources plus propices. Il en est de même pour le carbone, qui peut être présent sous forme dissoute organique ou inorganique dans les systèmes naturels où il peut consommer localement l'H₂ produit par serpentinitisation.

En termes de production, les concentration d'H₂ finales exprimées en M³/M³ de péridotite sont : P&NaCl : 3,3 ; P&NaCl-Ni80 : 6,8 ; P&NaCl-Ni800 max (et non pas finales) : 1,8 ; P&NaCl-Mgt : 12,6 et P&NaCl-Chalco : 0,7. Attention toutefois, il s'agit là des concentrations d'H₂ présent dans le fluide et donc hypothétiquement exploitable, et non pas de la quantité maximale d'H₂ productible *sensu stricto* par les expériences (et donc possiblement consommé par des réactions synchrones), et qui est obtenu à partir de l'analyse

du Fe^{III}. Dans ce cas elles sont de P&NaCl : 3,8 ; P&NaCl-Ni80 : 8,0 ; P&NaCl-Ni800 : 12,6 ; P&NaCl-Mgt : 3,9* - 10,5* et P&NaCl-Chalco : 4,8* - 9,4* (* ces données sont impactées par l'importante quantité de Fe^{III} initiale/finale et sont indicatives, cf. chapitre V pour plus de détails). Ces valeurs ne correspondent pas à une production associée à 100 % de serpentinisation.

La *Figure VII-2* permet cette fois-ci de comparer nos données par rapport à celles issues de la littérature pour des conditions expérimentale plus larges, notamment la température (cf. chapitre II.2.3 pour plus de détails). La gamme de concentrations que nous mesurons est parmi les plus élevées (autour de 10-30 mmol/kg) pour des conditions similaires de température et pression (encadré vert *Figure VII-2*). Seules quelques données (issues de *Berndt et al., 1996; Grozeva et al., 2017; Huang et al., 2016, 2015; McCollom and Seewald, 2001; Seyfried et al., 2007*) sont supérieures et comportent des protocoles très différentes : pression dix fois supérieure (*Huang R et al, 2016, 2015*), ou expériences portant sur la réduction du carbone (*Grozeva NG et al, 2017, McCollom TM, Seewald JS, 2001*), ou les deux (*Berndt ME et al, 1996*). Seule une expérience à 200 °C - 500 bars dépasse nos données (76,4 mmol/kg d'H₂ ; *Seyfried et al., 2007*) et diffère de nos protocoles puisque contenant initialement du bicarbonate.

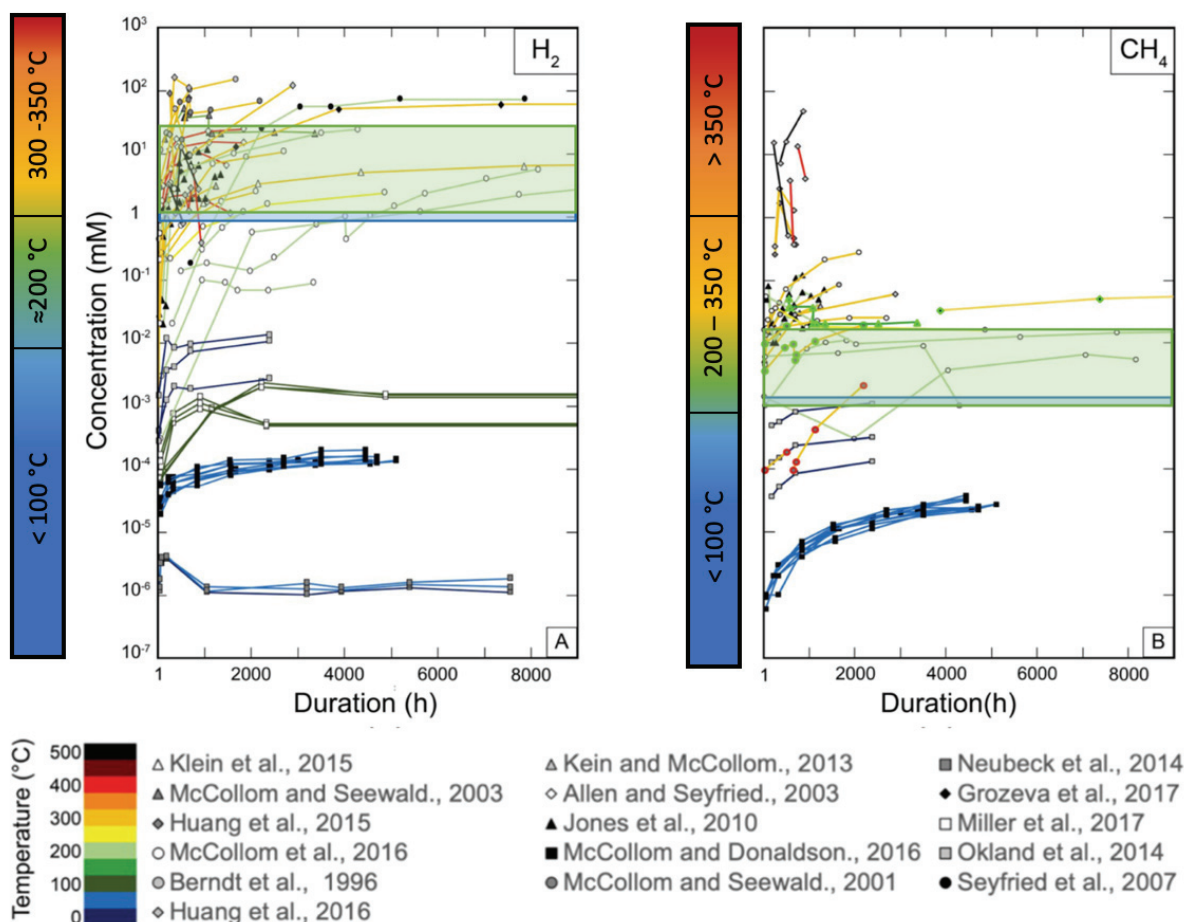


Figure VII-2 modifiée d'après Barbier et al 2020, représentant la concentration en H₂ et CH₄ mesurée dans différentes expériences de serpentinisation. Les données extraites des expériences réalisés dans les chapitres IV, V et VI sont représentées sous forme d'encadrés (vert pour les concentrations issues des expériences, et en bleu le niveau de base observé dans le blanc).

L'expérience sans phase minérale (blanc), présente une concentration en H₂ autour de 1 mmol/kg, (encadré bleu sur la *Figure VII-2*) bien inférieure aux données de *McCollom et al.*, (2016), et aux autres expériences de serpentinisation réalisées à 300 °C. Cette concentration est de l'ordre de celle observée par *Fowler et al.*, (2019), dans leur étude sur la production d'H₂ par l'oxydation des tubes en titane. Elle permet de définir une gamme de concentration pour le niveau de base d'H₂ produit par ce type de réacteur et d'expériences. Il est important de souligner ici que les autres expériences ayant des quantités d'H₂ plus faibles sur la *Figure VII-2* correspondent principalement aux expériences à basse température (< 100 °C) qui sont réalisées et analysées avec des protocoles différents (par exemple des flacons en étuve), qui ont donc un niveau de base différent. Elles ne sont donc pas directement comparables. Les expériences réalisées dans ce domaine de T-P est d'ailleurs celui qui montre le plus de blancs spécifiques dans la littérature, contrairement aux expériences hydrothermales où ils sont rares.

La même approche peut être faite pour le CH₄, qui dans nos expériences (chapitres IV et V) est introduit par contamination avec les teneurs suivantes : réacteur ou solution env. 0,002 mmol/kg et par la poudre, env. 0,02 mmol/kg. Il atteint des concentrations de l'ordre de celles observées dans certaines expériences comme celles de *McCollom et al.*, (2016) utilisées ici en tant que référence externe (*Figure VII-1*) et pour lesquelles ce niveau correspond au background expérimental. Toutes les expériences présentées dans ce manuscrit ont été réalisées avec deux tranches internes d'une même péridotite de départ, soit deux séries de poudre (DRX identique) dont l'une pour P&NaCl et l'autre pour P&NaCl-Ni800, la variation de contamination observée peut correspondre à une accumulation plus importante d'inclusions fluides dans la section utilisée pour ces expériences. Sur la *Figure VII-2*, nos valeurs sont bien inférieures aux concentrations observées dans les autres expériences à 300 °C portant principalement sur la production de CH₄ par réduction d'une source de carbone implémenté dans la réaction. Confirmant ainsi que la concentration mesurée correspond à un background expérimental dans ce type d'expériences sans carbone ajouté. Là encore, seules les données des expériences faites à plus basse température/pression sont en dessous. Notons la présence d'un blanc expérimental proposant des concentrations inférieures qui recoupe la gamme définie par notre blanc à env. 1800 heures (75 jours) soit proche de notre premier point d'analyse, ce qui est donc cohérent avec nos mesures.

Une zone de concentration en CH₄ minimum liée à la contamination par la poudre dans ces expériences peut donc être définie.

De manière générale, la comparaison des données avec celles présentes dans la littérature est complexifiée par les unités choisies pour quantifier l'H₂ / CH₄ produit. Cela n'a pas facilité l'établissement de la base de données présentées dans ce manuscrit. En effet, il s'agit le plus souvent de mmol/kg de solution, mais on rencontre les mmol, mmol/kg d'olivine, ou ppmv, qui demandent une conversion vers une unité commune, comparable.

VII.1.2 Quelle(s) paramètre(s) « optimise(nt) » le mieux la serpentinisation ?

Le set de données ne présentant pas de durée expérimentale exactement similaire (expériences avec les catalyseurs arrêtées plutôt), il n'est pas possible de comparer directement les pourcentages de serpentinisation sans prendre en compte l'écart de durée. P&NaCl-Mgt et P&NaCl-Chalco ont été serpentinisés respectivement à 66 et 71 % en 136 jours égalant et dépassant le pourcentage estimé dans P&NaCl (67 % en 228 jours) et dépassant largement celui de P&NaCl-Ni80 (57 % en 218 jours). Il est donc possible d'en extraire l'ordre relatif suivant : P&NaCl-Ni80 < P&NaCl < P&NaCl-Mgt < P&NaCl-Chalco. La comparaison avec P&NaCl-Ni800 est plus délicate car à 228 jours cette expérience avait serpentinisée à 81 %, et peut donc être de l'ordre de P&NaCl-Mgt, de P&NaCl-Chalco, ou même supérieur pour une durée de 136 jours. La cinétique de serpentinisation est aussi clairement positivement impactée par la dissolution de la chalcopyrite.

Il est intéressant de noter ici que les expériences serpentinisant le plus ne sont pas celles qui ont produit le plus d'H₂ échantillonnable. De même les expériences ayant la plus forte proportion de Fe^{III} ne sont pas celles qui ont montré les concentrations en H₂ les plus élevées. Cela montre bien la décorrélation possible entre H₂ mesurée, Fe oxydé et degré de serpentinisation. La cinétique de serpentinisation est optimisée par la présence de certains cations métalliques en solutions (i.e. Ni, Al) et /ou issues de la dissolution de certains minéraux secondaires (i.e. chalcopyrite). Les éléments sensibles au redox ainsi libérés sont réduits par l'H₂ produit, et aboutissent à la précipitation de métaux, d'hydroxydes ou sulfures. Ces derniers entraînent une oxydation plus importante du fer soit par une dissolution plus rapide des olivines, soit par un potentiel catalytique de transfert d'électrons au sein de leur structure interne. Là encore, la présence de ces cations métalliques typiques des environnements ultrabasiques, impactent la réaction de serpentinisation. Leur impact est discuté dans ce manuscrit pour le nickel (e.g. *Schrauzer and Guth, 1976; Shipko and Douglas, 1956; Song et al., 2021*), et dans la littérature pour le rôle de l'aluminium et du chrome (e.g. *Andreani et al., 2013a; Huang et al., 2017; Pens et al., 2016*).

VII.1.3 Quel(s) devenir(s) pour le carbone ?

Les expériences sur la consommation de l'H₂ par la réduction du carbone (chapitre VI) ont permis de valider une production d'H₂ par la serpentinisation qui se surimpose à la quantité d'H₂ initialement présent dans le système. Il est donc possible produire davantage d'H₂ dans un système qui est déjà riche. Cependant, ces expériences, tout comme P&NaCl-Ni800 et P&NaCl-Chalco, montrent qu'à partir d'une concentration d'H₂ donnée, les éléments sensibles aux redox peuvent être réduits et donc le consommer.

La serpentinisation a aussi montré un rôle sur la distribution et la spéciation du carbone en solution. La serpentinisation agit ainsi comme une véritable éponge à carbone, le transférant efficacement de la phase liquide à la phase solide.

Dans la phase gaz, le CO₂ est consommé, et le CH₄ n'est quant à lui pas formé, tous comme les autres alcanes légers (éthane, propane, ...). Une exception est cependant observée dans le cas où l'expérience se poursuit à basse température et dans un système de plus en plus gazeux et sec. La concentration de CH₄ formé est indiscutablement produit par l'expérience (marquage), mais reste négligeable par rapport à la quantité de carbone transféré dans la phase solide (de env. 80 à 96 % pour les expériences dans lesquelles il reste de la solution). La production de CH₄ par serpentinisation semble donc passer par une étape de transfert du carbone dans la phase solide avant d'être réduit davantage.

Ces premières expériences sur le carbone sont encourageantes, puisqu'elles ont mis en évidence des mécanismes réactionnels nouveaux et ont permis l'établissement du premier bilan de carbone entre les différentes phases solides, liquides et gazeuses d'une expérience de ce type. Elles ont aussi mis en avant les difficultés analytiques spécifiques aux expériences utilisant une source de carbone marqué à 99 %, et qui doivent être approfondie pour être adaptées à ces expériences pour améliorer le bilan (discuté dans la sous partie précédente).

VII.1.4 Limites techniques / analytiques actuelles

L'analyse de la littérature et les expériences réalisées ont montré que les analyses des gaz étaient plutôt bien contraintes. Les variations observées sont liées aux précisions analytiques et aux variations de protocole. Seules l'analyse du marquage pour les expériences très enrichie en ¹³C montrent les limites analytiques actuelles pour ces systèmes. L'analyse des liquides a posé quelques difficultés, en effet l'omniprésence de sodium dans les expériences rend difficile l'analyse et la quantification des composés organiques dissous par chromatographie ionique. Réalisée en collaboration avec l'ISA, de nombreux tests, d'analyse, de calibration et de filtration ont été réalisés afin d'obtenir des analyses sur nos échantillons. La quantification du formate a été réalisé par le laboratoire DEEP de l'INSA, à l'aide d'un protocole spécifique développé en amont pour leurs problématiques de recherches. L'identification des composés dissous est elle aussi difficile à obtenir en l'absence d'a priori sur leurs compositions (il existe une multitude de composés organiques possibles). Des tests et la mise en place spécifique d'une machine (LC) serait nécessaire afin d'effectuer une série d'analyses sur de très nombreux composés organiques dissous afin de pouvoir indexer précisément les mesures. L'analyse des poudres est elle aussi bien maîtrisée, et permet de faire le lien entre les transferts produits entre les différentes phases.

On a vu dans l'étude de la base de données que la formation de CH₄ dans ces expériences est difficile, aussi sans l'utilisation d'une source de carbone marquée, la détection de carbone réduit (gaz/liquide/solide) resterait soumise à réfutation et associée à de la contamination. Aussi, pensant bien faire, nous avons opté pour l'utilisation d'un sel de formate (sodium-formate) très enrichi en ¹³C (99 %), ne pensant pas qu'une solution si riche ne pose autant de difficulté analytique. En effet, que ce soit au niveau de l'analyse des gaz (marquage) que des liquides (TC/TIC) et des solides, réalisés en collaboration par des spécialistes du domaine, les appareils d'analyses ne sont pas adaptés à des concentrations si élevées en ¹³C, mais plutôt à des enrichissements de quelques ordres de grandeurs maximum

des concentrations naturelles. Les quantifications, et les analyses des expériences ont donc nécessité des dilutions importantes. Les marquages des gaz sont indicatifs, et encore en cours pour les solides. L'analyse même du contenu en carbone (TC - TIC) est affectée, pour la poudre et les liquides. Le marquage du carbone ou l'analyse du formiate pose aussi des problèmes analytiques au niveau de l'analyse du TC / TIC (formation de CO, ou impact du ^{13}C ?). Il a été déterminé à partir de la quantification des acides présents. Le contenu en carbone de la poudre (CO_2 par perte au feu) est très fortement impacté par le marquage (dérèglement des cellules de mesures), tout comme son marquage trop élevé pour être quantifié précisément. Ces expériences ont ainsi été confrontées à des limites analytiques, et semblent indiquer la nécessité de devoir utiliser des sources moins marquées pour les expériences futures, aux risques d'avoir le contre-argument de la contamination, ou alors de devoir, en parallèle des expériences, définir et tester des protocoles d'analyses spécifiques à partir des échantillons de ces premières expériences.

VII.1.5 Modèles thermodynamiques

Afin d'approfondir la compréhension sur les processus réactionnels observés dans nos expériences, j'ai pu commencer à me former à l'utilisation de *EQ3-6* et *Suprcrt92b* (Introduction lors de l'école d'été *Forsterite meets Enki*), puis en suivant à distance une formation de Dimitri Sverjensky fin 2020. Cependant, avec la crise sanitaire la priorité a été de poursuivre le travail expérimental et analytiques.

Un premier modèle de serpentinisation à 300 °C - 300 bars a été réalisé à partir d'une périclote dont la composition est celle utilisée dans l'ensemble de ce manuscrit, et réagissant avec une solution de 0,55 m de NaCl (w/r moyen des expériences présentées dans les chapitres IV et V). De ce modèle doivent aboutir des modèles spécifiques aux expériences autres expériences. L'absence dans la base de données des équilibres thermodynamiques pour les minéraux nickélifères n'a pas permis la modélisation des expériences avec le Ni^{2+} en solution pour le moment. Elle nécessite en amont l'élaboration de modèles appliqués aux minéraux nickélifères. Une alternative est possible, l'utilisation de *Thermodem* (<https://thermoddem.brgm.fr/>) avec *Phreeqc*, qui comprend dans sa base de données des minéraux nickélifère. Cependant, je n'ai pas encore eu la possibilité de me former à son utilisation durant la thèse, mais compte le faire par la suite (coll. Éric C Gaucher).

Les expériences avec la magnétite sont basées sur des processus catalytiques, non modélisable avec les modèles thermodynamiques, mais avec des modèles électrochimiques spécifiques. Les modèles pour les expériences avec la chalcopirite doivent incorporer le soufre et une chalcopirite composée de $\text{Fe}^{\text{II-III}}$ et $\text{Cu}^{\text{I-II}}$. Enfin pour les expériences avec le formate, un modèle dérivé de celui de la serpentinisation « simple » est en cours, il nécessite d'incorporer les espèces intermédiaires et ne pas permettre la formation de CH_4 ou de graphite final. Ce modèle devrait permettre de discuter de l'équilibre du formiate, des ions bicarbonates, du CO/CO_2 avec l' H_2 , est des espèces organiques dissoutes attendues.

VII.2 Perspectives

VII.2.1 Potentiel de stockage et de valorisation du carbone et des métaux

La capacité de la serpentinisation à stocker les composés organiques sous forme condensée dans la phase solide, et à réduire le nickel dissous (Ni^{2+}) sous forme métallique (Ni^0) implique de forts potentiels d'applicabilité industriels.

Comme discuté dans le chapitre VI, la serpentinisation semble agir comme une « éponge à carbone » pompant le carbone présent dans le fluide avec lequel elle réagit. Dans nos expériences, le passage du carbone du fluide au solide est particulièrement efficace avec la quasi-totalité du carbone piégé en 4 mois (env. 96 %) sous forme minérale et organique. Cette observation n'est pas nouvelle en ce qui concerne le stockage minéral du CO_2 (*Andreani et al., 2009; Dufaud et al., 2009; Escario, 2018; Jones et al., 2010; Kaszuba et al., 2013; Kelemen et al., 2011; Kelemen and Matter, 2008; Kularatne, 2018; Kularatne et al., 2018; Luquot et al., 2012; Peuble et al., 2015b*), mais elle est plus inattendue concernant la conversion du carbone dissous sous forme organique condensée. Au-delà des implications fondamentales sur l'origine et le maintien de la vie, sa capacité à réduire le carbone sous une forme métastable ouvre de nombreux champs d'investigation sur le traitement, le stockage et la valorisation du CO_2 émis par nos activités.

Un exemple industriel d'application atypique ayant abouti dans le cas du stockage minéral (*Figure VII-3*) est celui de la société Derbigum.be qui utilise de la poudre d'olivine dans les panneaux d'étanchéité de toitures afin d'améliorer la qualité de l'air (<https://derbigum.be/fr/etancheite/toiture-depolluante/>). Ils expliquent que leur olivine réagissant à température ambiante avec le CO_2 lors des épisodes de pluies pour former un mélange de dioxyde de silice et de carbonate de magnésium... et ce à l'échelle de 1,25 kg de CO_2 par kg d'olivine, soit 1,75 kg de CO_2/m^2 de toiture. Outre le caractère commercial et l'absence du temps de réaction nécessaire, il est envisageable d'extrapoler leur exemple d'utilisation à des contextes plus spécifiques. Par exemple pour le traitement des eaux à l'aide de bassin à décantations possiblement maintenu à une température élevée récupérée par l'échauffement des machines. Que ce soit pour les eaux d'épurations issues de l'industrie ou du recyclage, ou encore de lieux contaminés. Il serait intéressant de poursuivre les expériences en variant les sources de carbones et les conditions afin de déterminer ses potentiels industriels notamment sur certains composés cibles (composés organiques liés à certains process industriel, antibiotiques, perturbateur endocriniens, microplastiques, ...).

LA TOITURE DÉPOLLUANTE

Grâce au développement du Derbicolor FR® Olivine, tout le monde a maintenant la possibilité d'agir face au problème du CO₂. Tout compte fait, les petits ruisseaux font les grandes rivières.

Grâce à sa couche supérieure spécifique en olivine, le Derbicolor FR Olivine peut neutraliser le CO₂ présent dans l'atmosphère. Il contribue ainsi à un meilleur environnement.



Figure VII-3 Exemple d'applicabilité industrielle de l'olivine pour la réduction du CO₂ atmosphérique issue du catalogue des produits et solutions de l'entreprise [Derbergum®](https://derbigum.be/fr/etancheite/toiture-depolluante/). <https://derbigum.be/fr/etancheite/toiture-depolluante/>

L'exemple issue du chapitre IV montre qu'à partir d'une certaine concentration, la serpentinisation permet la réduction du nickel dissous (Ni²⁺) sous une forme métallique (Ni⁰) ou pour une concentration plus faible, sous la forme de serpentine riche en nickel. Cette précipitation n'avait encore pas été observée dans des expériences hydrothermales similaires associées à la serpentinisation, mais la présence de nickel est typique de nombreuses ophiolites (i.e. Massif du Koniambo en Nouvelle-Calédonie). On l'observe régulièrement associée à des serpentinites, comme la népouite, mais aussi sous la forme métallique mélangé avec du fer (awaruite/joséphinite), d'oxyde (bunsenite, et trace dans les magnétites) et de sulfure (pentlandite).

La serpentinisation permet donc une captation active et très rapide du Ni²⁺ dissous jusqu'à son épuisement. Le transférant sous une forme stable et exploitable, tout en purifiant l'eau.

Le nickel en solution peut être toxique pour l'humain, la faune et la flore (e.g. *Kierczak et al., 2021; Pędziwiatr et al., 2020; Vithanage et al., 2019, 2014*), et est sous forme métallique une ressource importante pour l'industrie. Il est possible d'imaginer des réacteurs à serpentinisation qui filtreraient les eaux issues de l'industrie (par exemple minière/métallurgie/recyclage, ou minière), afin de les décharger en nickel.

L'impact et la sélectivité réactionnelle liée à la présence d'autres métaux dissous est inconnue, mais pourrait apporter une spécificité particulière à son utilisation (exemple ; captation uniquement de certains métaux/éléments). Un exemple précédent d'étude (*Kularatne, 2018*) a illustré une voie de valorisation des résidus miniers riches en nickel de Nouvelle-Calédonie par une production d'H₂ et un stockage de CO₂. Liant ainsi les deux aspects. Le traitement d'eaux ou de roches riches en nickel par serpentinisation peut donc aboutir à une production de +/- d'H₂, +/- pompage de CO₂ (réduction) et un stockage du nickel sous forme minérale ou métallique. D'autres cations métalliques pourraient aussi être étudiés.

VII.2.2 Identification isotopique d'une serpentinisation active

L'exploration de l'H₂ natif est en plein développement. Une des problématiques est la détection et l'observation de marqueurs de serpentinisation active en surface ou à l'aide de forage. Dans cette optique une expérience test avait été réalisée afin d'observer le fractionnement isotopique de l'H et de l'O par la consommation de l'eau lors de la serpentinisation. Cette expérience d'une durée de 95 jours utilise une poudre de péridotite d'une taille inférieure à 40 microns (40,001 g). La solution utilisée est la même que *P&NaCl* (0,5 m NaCl; masse de solution utilisée 81,34 g). Un échantillon initial et final de l'expérience a été envoyé au BRGM (Bureau de recherches géologiques et minières) de Nancy pour son analyse isotopique (H et O) par C. Flehoc. Le protocole d'analyse utilise la méthode développée dans *Gehre et al., 2004*. Les mesures des rapports isotopiques de l'hydrogène et de l'oxygène de l'eau sont obtenues par conversion à haute température (TC/EA) et par l'analyse en spectrométrie de masse gazeuse sous flux d'hélium (CF-IRMS, Delta plus XP ; équipement Thermo Finnigan). Pour chaque analyse, l'échantillon est injecté 6 fois. Les séquences comprennent trois eaux de référence, répétées tous les 3 ou 6 échantillons, qui permettent de calibrer et de normaliser les valeurs dans l'échelle SMOW-SLAP. Les valeurs brutes sont corrigées des effets mémoire et les valeurs delta sont calculées en utilisant la méthode de *Gehre et al., (2004)*.

Tableau VII-1 Résultat de l'analyse isotopique de l'eau avant et après serpentinisation d'une poudre de péridotite (taille de grain inférieure à 40 microns, 300 °C 300 bars, 95 jours).

Nom Echantillon	δD ‰ V-SMOW ($\pm 1.0\text{‰}$)	$\delta^{18}O$ ‰ V-SMOW ($\pm 0.2\text{‰}$)
Solution initiale	-77.7	-11.4
Echantillon final	-74.4	-7.6

Les données obtenues montrent bien un décalage isotopique pour l'hydrogène et l'oxygène qui deviennent tous les deux plus lourds (*Tableau VII-1*). En replaçant ces données sur la figure (*Figure VII-4 A*) de *Wenner and Taylor, (1973)*, qui présente un diagramme d'équilibre calculé de $\delta D - \delta O^{18}$ pour des eaux en équilibre (100 - 200 °C) avec une roche partiellement serpentinisés, en inclusion ou formant la serpentine, il est possible d'observer que les données issues de cette expérience sont en accord avec leurs prédictions. L'eau de départ se place bien sûr la ligne des eaux météoriques, puis après réaction à 300 °C, son équilibre isotopique ($\delta D - \delta O^{18}$) suit une tendance à l'enrichissement en isotopes lourds tels que calculé dans leur étude. Les données de l'expérience placée dans leur domaine défini pour les eaux à l'équilibre avec une dunite partiellement serpentinisée, montre qu'elles sont en accords.

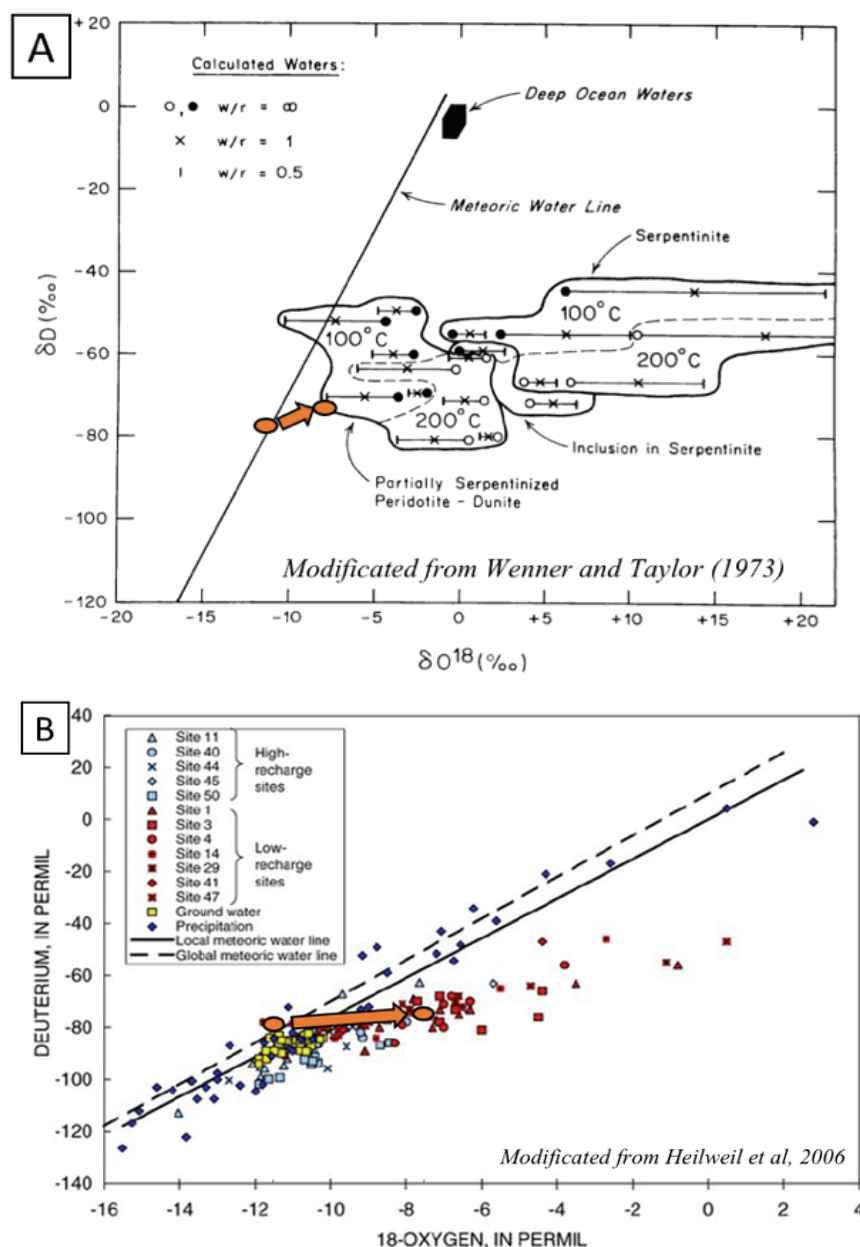


Figure VII-4 A) Diagramme modifié issue de Wenner and Taylor (1973) représentant le δD - δO^{18} calculé d'eaux à l'équilibre avec la serpentine de Vourinos à 100 °C et 200 °C pour différents rapports W/R. L'eau échangée avec les roches partiellement serpentinisées ont une signature isotopique clairement distincte par rapport à celle qui forme la serpentine. Les données de l'expérience réalisée à 300 °C sont symbolisées en orange et suivent la même tendance avec un équilibre isotopique qui se décale de la ligne des eaux météoriques sur laquelle figure l'analyse de l'eau de départ. B) Diagramme modifié issue de Heilweil et al, 2006 représentant la relation entre les rapports d'isotopes stables du deutérium et de l'oxygène dans l'eau interstitielle de la zone vadose, les échantillons d'eau de puits sélectionnés et les précipitations à Sand Hollow, UT par-dessus lesquels sont ajoutées nos données montrant que celles-ci suivent une évolution vers des eaux peu renouvelées.

D'autres études présentent des diagrammes calculés en accord avec les données issue de cette expérience pour des eaux à l'équilibre avec la serpentinisation (e.g. Magaritz and Taylor Jr, 1974), ou alors avec l'analyse d'eaux souterraines peut être « rechargé » par des eaux de surfaces (Figure VII-4 B), et ou d'évaporation dans des lacs salés ou de ruisseaux

fortement soumis à l'évaporation (e.g. *Heilweil et al., 2006; Pourcelot et al., 2013*). Les perspectives pour cette expérience est l'analyse isotopique de la serpentine, et observer si ces résultats peuvent permettre à partir de l'analyse des eaux de forage s'ils passent au travers d'une zone de serpentinisation active.

Ces premiers résultats sont encourageants, par la suite, des échantillons issus des autres expériences seront aussi analysés et ajoutés pour comparaison. La mise en place de davantage d'expériences mesurant ce décalage et les données en ressortant permettrons d'améliorer nos connaissance sur l'impact de la serpentinisation sur l'équilibre isotopiques des eaux. Les implications de ces données sont principalement portées sur son utilisation en tant que traceurs pour l'exploration de l'H₂ naturel à partir de l'analyses des eaux de source.

VIII. Références

- Agrinier, P., Cannat, M., 1997. Oxygen-isotope constraints on serpentinization processes in ultramafic rocks from the Mid-Atlantic Ridge (23 N). *Notes* 47, 91–95.
- Agrinier, P., Cornen, G., Beslier, M.-O., 1996. Mineralogical and oxygen isotopic features of serpentinites recovered from the ocean/continent transition in the Iberia Abyssal Plain, in: *Proceedings-Ocean Drilling Program Scientific Results*. National Science Foundation, pp. 541–552.
- Allen, D.E., Seyfried, W.E., 2004. Serpentinization and heat generation: Constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1347–1354. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.09.003>
- Allen, D.E., Seyfried, W.E., 2003. Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400 °C, 500 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1531–1542. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01173-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01173-0)
- Alt, J.C., Shanks, W.C., 1998. Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: Serpentinization processes and microbial sulfate reduction. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 103, 9917–9929. <https://doi.org/10.1029/98JB00576>
- Andreani, M., 2003. Les microstructures de déformation des serpentines et la partition sismique-asismique : exemple de la Californie. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
- Andreani, M., Daniel, I., Pollet-Villard, M., 2013a. Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. *Am. Mineral.* 98, 1738–1744. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4469>
- Andreani, M., Escartin, J., Delacour, A., Ildelfonse, B., Godard, M., Dymont, J., Fallick, A.E., Fouquet, Y., 2014. Tectonic structure, lithology, and hydrothermal signature of the rainbow massif (Mid-Atlantic Ridge 36° 14'N). *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 15, 3543–3571. <https://doi.org/10.1002/2014GC005269>
- Andreani, M., Grauby, O., Baronnet, A., Muñoz, M., 2008. Occurrence, composition and growth of polyhedral serpentine. *Eur. J. Mineral.* 20, 159–171. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1801>
- Andreani, M., Luquot, L., Gouze, P., Godard, M., Hoise, E., Gibert, B., 2009. Experimental study of carbon sequestration reactions controlled by the percolation of CO₂-rich brine through peridotites. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1226–1231. <https://doi.org/10.1021/es8018429>
- Andreani, M., Ménez, B., 2019. New Perspectives on Abiotic Organic Synthesis and Processing during Hydrothermal Alteration of the Oceanic Lithosphere, in: Orcutt, B.N., Daniel, I., Dasgupta, R. (Eds.), *Deep Carbon*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 447–479. <https://doi.org/10.1017/9781108677950.015>
- Andreani, M., Mével, C., Boullier, A.M., Escartín, J., 2007. Dynamic control on serpentine crystallization in veins: Constraints on hydration processes in oceanic peridotites. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 8. <https://doi.org/10.1029/2006GC001373>
- Andreani, M., Muñoz, M., Marcaillou, C., Delacour, A., 2013b. μ XANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization. *Lithos* 178, 70–83. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.04.008>
- Auzende, A.L., 2003. Evolution des microstructures des serpentinites en contexte convergent: effet du degré de métamorphisme et de la déformation. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- Barbier, S., Huang, F., Andreani, M., Tao, R., Hao, J., Eleish, A., Prabhu, A., Minhas, O., Fontaine, K., Fox, P., Daniel, I., 2020. A Review of H₂, CH₄, and Hydrocarbon Formation in Experimental Serpentinization Using Network Analysis. *Front. Earth Sci.* 8, 209. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00209>
- Bardenhagen, S.G., Brydon, A.D., Guilkey, J.E., 2005. Insight into the physics of foam densification via numerical simulation. *J. Mech. Phys. Solids* 53, 597–617. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2004.09.003>
- Baronnet, A., Grauby, O., Andreani, M., 2006. Microstructures and microchemistry of serpentines. *Macla Rev. la Soc. Española Mineral.* 6, 15–17.
- Baronnet, A., Mellini, M., Devouard, B., 1994.

- Sectors in polygonal serpentine. A model based on dislocations. *Phys. Chem. Miner.* 21, 330–343. <https://doi.org/10.1007/BF00202098>
- Beard, J.S., Frost, B.R., Fryer, P., McCaig, A., Searle, R., Ildefonse, B., Zinin, P., Sharma, S.K., 2009. Onset and progression of serpentinization and magnetite formation in olivine-rich troctolite from IODP Hole U1309D. *J. Petrol.* 50, 387–403. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp004>
- Beard, J.S., Hopkinson, L., 2000. A fossil, serpentinization-related hydrothermal vent, Ocean Drilling Program Leg 173, Site 1068 (Iberia Abyssal Plain): Some aspects of mineral and fluid chemistry. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 105, 16527–16539. <https://doi.org/10.1029/2000JB900073>
- Berger, E.T., 1981. Enclaves ultramafiques, mégacristaux et leurs basaltes-hôtes en contexte océanique (Pacifique Sud) et continental (Massif Central français): DIPL, Sciences naturelles : Paris 11 : 1981.
- Berger, E.T., 1978. Origine cumulative des enclaves de péridotites à structures poecilitique et tabulaire à gros grains, comparaison avec les tectonites. Conséquences sur l'interprétation de la structure du manteau supérieur, ses relations avec la croûte inférieure ... *Bull. Minéralogie* 101, 506–514. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1978.7221>
- Berndt, M.E., Allen, D.E., Seyfried Jr, W.E., 1996. Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300 C and 500 bar. *Geology* 24, 351–354. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)024<0351:ROCDSO>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<0351:ROCDSO>2.3.CO;2)
- Boschi, C., Früh-Green, G.L., Delacour, A., Karson, J.A., Kelley, D.S., 2006. Mass transfer and fluid flow during detachment faulting and development of an oceanic core complex, Atlantis Massif (MAR 30°N). *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 7. <https://doi.org/10.1029/2005GC001074>
- Boulart, C., Chavagnac, V., Monnin, C., Delacour, A., Ceuleneer, G., Hoareau, G., 2013. Differences in gas venting from ultramafic-hosted warm springs: The example of Oman and Voltri ophiolites. *Ophioliti* 38, 143–156. <https://doi.org/10.4454/ofioliti.v38i2.423>
- Brunet, F., Lanson, M., 2019. Effect of gold and magnetite on the decomposition kinetics of formic acid at 200 °C under hydrothermal conditions. *Chem. Geol.* 507, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.12.02>
- 8
- Caër, S. Le, 2011. Water radiolysis: Influence of oxide surfaces on H₂ production under ionizing radiation. *Water (Switzerland)* 3, 235–253. <https://doi.org/10.3390/w3010235>
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., Yeghicheyan, D., 2001. Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: A study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostand. Newsl.* 25, 187–198. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00595.x>
- Caruso, L.J., Chernosky, J. V., 1979. The stability of lizardite. *Can. Mineral.* 17, 757–769.
- Cervelle, B.D., Maquet, M., 1982. Cristallochimie des lizardites substituées Mg-Fe-Ni par spectrométrie visible et infrarouge proche. *Clay Miner.* 17, 377–392. <https://doi.org/10.1180/claymin.1982.017.4.01>
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Holm, N., 2002. Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chem. Geol.* 191, 345–359. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00134-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00134-1)
- Charlou, J.L., Fouquet, Y., Donval, J.P., Auzende, J.M., Jean-Baptiste, P., Stievenard, M., Michel, S., 1996. Mineral and gas chemistry of hydrothermal fluids on an ultrafast spreading ridge: East Pacific Rise, 17° to 19°S (Naudur cruise, 1993) phase separation processes controlled by volcanic and tectonic activity. *J. Geophys. Res. B Solid Earth* 101, 15899–15919. <https://doi.org/10.1029/96jb00880>
- Chavagnac, V., Ceuleneer, G., Monnin, C., Lansac, B., Hoareau, G., Boulart, C., 2013a. Mineralogical assemblages forming at hyperalkaline warm springs hosted on ultramafic rocks: A case study of Oman and Ligurian ophiolites. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 14, 2474–2495. <https://doi.org/10.1002/ggge.20146>
- Chavagnac, V., Monnin, C., Ceuleneer, G., Boulart, C., Hoareau, G., 2013b. Characterization of hyperalkaline fluids produced by low-temperature serpentinization of mantle peridotites in the Oman and Ligurian ophiolites. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 14, 2496–2522.

- <https://doi.org/10.1002/ggge.20147>
- Chernosky, J.V., 1973. An Experimental Study of the Serpentine and Chlorite Group Minerals in the System MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. Abstracts. pp. V51B-1488. <https://doi.org/10.1029/148GM07>
- Chernosky Jr, J. V, Berman, R.G., Bryndzia, L.T., 1988. Stability, phase relations, and thermodynamic properties of chlorite and serpentine group minerals. *Hydrous Phyllosilicates* 295–346. <https://doi.org/10.1515/9781501508998-014>
- Choukroun, M., Grasset, O., Tobie, G., Sotin, C., 2010. Stability of methane clathrate hydrates under pressure: Influence on outgassing processes of methane on Titan. *Icarus* 205, 581–593. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.08.011>
- Cluzel, D., Boulvais, P., Iseppi, M., Lahondère, D., Lesimple, S.S., Maurizot, P., Paquette, J.-L.L., Tarantola, A., Ulrich, M., 2020. Slab-derived origin of tremolite–antigorite veins in a supra-subduction ophiolite: the Peridotite Nappe (New Caledonia) as a case study. *Int. J. Earth Sci.* 109, 171–196. <https://doi.org/10.1007/s00531-019-01796-6>
- Coltat, R., Boulvais, P., Branquet, Y., Collot, J., Epin, M.E., Manatschal, G., 2019. Syntectonic carbonation during synmagmatic mantle exhumation at an ocean-continent transition. *Geology* 47, 183–186. <https://doi.org/10.1130/G45530.1>
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses. Wiley-vch Weinheim. <https://doi.org/10.1515/CORRREV.1997.15.3-4.533>
- D’Hondt, S., Spivack, A.J., Pockalny, R., Ferdelman, T.G., Fischer, J.P., Kallmeyer, J., Abrams, L.J., Smith, D.C., Graham, D., Hasiuk, F., Schrum, H., Stancin, A.M., 2009. Subseafloor sedimentary life in the South Pacific Gyre. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 106, 11651–11656. <https://doi.org/10.1073/pnas.0811793106>
- Debierne, M.A., 1914. Recherches sur les gaz produits par les substances radioactives. Décomposition de l’eau. *Ann. Phys. (Paris)* 9, 97–127. <https://doi.org/10.1051/anphys/191409020097>
- Delacour, A., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Kelley, D.S., 2005. The Influence of High Seawater Fluxes on Sulfur Compositions of the Serpentinized Peridotites at the Lost City Hydrothermal Field, in: AGU Fall Meeting
- Demartin, B., Hirth, G., Evans, B., 2004. Experimental constraints on thermal cracking of peridotite at oceanic spreading centers. *Washingt. DC Am. Geophys. Union Geophys. Monogr. Ser.* 148, 167–185. <https://doi.org/10.1029/148GM07>
- Devouard, B., 1995. Structure et croissance cristalline du chrysotile et des serpentines polygonaux.
- Devouard, B., Baronnet, A., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S., 1997. First evidence of synthetic polygonal serpentines. *Eur. J. Mineral.* 9, 539–546. <https://doi.org/10.1127/ejm/9/3/0539>
- Dilek, Yıldıırım, Dilek, Yildirim, Robinson, P.T., 2003. Ophiolites in earth history. Geological Society of London.
- Dridi, H., 2016. Catalyse électrochimique de l’activation des petites molécules : analyse mécanistique et discrimination entre voies réactionnelles compétitives.
- Duane, W., Scheuer, O., 1913. Recherches sur la décomposition de l’eau par les rayons α . *Le Radium* 10, 33–46. <https://doi.org/10.1051/radium:0191300100203300>
- Dufaud, F., Martinez, I., Shilobreeva, S., 2009. Experimental study of Mg-rich silicates carbonation at 400 and 500 °C and 1 kbar. *Chem. Geol.* 265, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.026>
- Dugamin, E., Truche, L., Donze, F., 2019. Natural Hydrogen Exploration Guide.
- Dzaugis, M.E., Spivack, A.J., Dunlea, A.G., Murray, R.W., D’Hondt, S., 2016. Radiolytic hydrogen production in the subseafloor basaltic aquifer. *Front. Microbiol.* <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00076>
- Ehlmann, B.L., Mustard, J.F., Murchie, S.L., 2010. Geologic setting of serpentine deposits on Mars. *Geophys. Res. Lett.* 37, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010gl042596>
- Eickenbusch, P., Takai, K., Sissman, O., Suzuki, S., Menzies, C., Sakai, S., Sansjofre, P., Tasumi, E., Bernasconi, S.M., Glombitza, C., Jørgensen, B.B., Morono, Y., Lever, M.A., 2019. Origin of Short-Chain Organic Acids in Serpentinite Mud Volcanoes of the Mariana Convergent Margin. *Front. Microbiol.* 0, 1729.

- <https://doi.org/10.3389/FMICB.2019.01729>
- Ellison, E.T., Templeton, A.S., Zeigler, S.D., Mayhew, L.E., Kelemen, P.B., Matter, J.M., Party, O.D.P.S., 2021. Low-temperature hydrogen formation during aqueous alteration of serpentinized peridotite in the Samail ophiolite. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 126, e2021JB021981. <https://doi.org/10.1029/2021JB021981>
- Elsner, M., Schwarzenbach, R.P., Haderlein, S.B., 2004. Reactivity of Fe (II)-bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 38, 799–807. <https://doi.org/10.1021/es0345569>
- Escario, S., 2018. Flux hydrothermaux dans le manteau lithosphérique : étude expérimentale des processus de serpentinisation et de carbonatation. Université de Montpellier.
- Escario, S., Godard, M., Gouze, P., Leprovost, R., Luquot, L., Garcia-Rios, M., 2017. CO₂ injection into fractured peridotites: a reactive percolation experiment, in: AGU Fall Meeting Abstracts. pp. V43D-0555.
- Escartín, J., Mével, C., Petersen, S., Bonnemains, D., Cannat, M., Andreani, M., Augustin, N., Bezos, A., Chavagnac, V., Choi, Y., Godard, M., Haaga, K., Hamelin, C., Ildefonse, B., Jamieson, J., John, B., Leleu, T., MacLeod, C.J., Massot-Campos, M., Nomikou, P., Olive, J.A., Paquet, M., Rommevaux, C., Rothenbeck, M., Steinfuhrer, A., Tominaga, M., Triebe, L., Campos, R., Gracias, N., Garcia, R., 2017. Tectonic structure, evolution, and the nature of oceanic core complexes and their detachment fault zones (13°20'N and 13°30'N, Mid Atlantic Ridge). *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 18, 1451–1482. <https://doi.org/10.1002/2016GC006775>
- Etiopie, G., Ifandi, E., Nazzari, M., Procesi, M., Tsikouras, B., Ventura, G., Steele, A., Tardini, R., Szatmari, P., 2018. Widespread abiotic methane in chromitites. *Sci. Rep.* 8, 8728. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27082-0>
- Etiopie, G., Ionescu, A., 2015. Low-temperature catalytic CO₂ hydrogenation with geological quantities of ruthenium: A possible abiotic CH₄ source in chromitite-rich serpentinized rocks. *Geofluids* 15, 438–452. <https://doi.org/10.1111/gfl.12106>
- Etiopie, G., Schoell, M., Hosgörmez, H., 2011. Abiotic methane flux from the Chimaera seep and Tekirova ophiolites (Turkey): Understanding gas exhalation from low temperature serpentinization and implications for Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* 310, 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.08.001>
- Etiopie, G., Sherwood Lollar, B., 2013. Abiotic methane on earth. *Rev. Geophys.* 51, 276–299. <https://doi.org/10.1002/rog.20011>
- Etiopie, G., Vadillo, I., Whiticar, M.J., Marques, J.M., Carreira, P.M., Tiago, I., Benavente, J., Jiménez, P., Urresti, B., 2016. Abiotic methane seepage in the Ronda peridotite massif, southern Spain. *Appl. Geochemistry* 66, 101–113. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.12.001>
- Evans, B.W., 2004. The Serpentinite Multisystem Revisited: Chrysotile Is Metastable. *Int. Geol. Rev.* 46, 479–506. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.46.6.479>
- Evans, B.W., Johannes, W., Oterdoom, H., Trommsdorff, V., 1976. Stability of chrysotile and antigorite in the serpentinite multisystem. *Schweizerische Mineral. und Petrogr. Mitteilungen* 56, 79–93.
- Faid, A.Y., Barnett, A.O., Seland, F., Sunde, S., 2019. Optimized nickel-cobalt and nickel-iron oxide catalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline water electrolysis. *J. Electrochem. Soc.* 166, F519. <https://doi.org/10.1149/2.0821908jes>
- Ferradini, C., Jay-Gerin, J.-P., 1999. La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité. *Can. J. Chem.* 77, 1542–1575. <https://doi.org/10.1139/v99-162>
- Ferrari, M., Corte, V., Rotundi, A., Rietmeijer, F., 2014. Single minerals, carbon-and ice-coated single minerals for calibration of Giada onboard Rosetta to comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Planet. Space Sci.* 101, 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2014.06.006>
- Ferroir, T., Dubrovinsky, L., El Goresy, A., Simionovici, A., Nakamura, T., Gillet, P., 2010. Carbon polymorphism in shocked meteorites: Evidence for new natural ultrahard phases. *Earth Planet. Sci. Lett.* 290, 150–154. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.12.015>
- Fouquet, Y., 1997. Discovery and first submersible investigations on the Rainbow Hydrothermal Field on the MAR (36 14'N). *Eos Trans. Am. Geophys. Union* 78, 832.
- Fouquet, Y., Charlou, J.L., Ondreas, H., Knoery, J., Donval, J.P., Douville, E., 1997. Discovery

- and first submersible investigations on the Rainbow Hydrothermal Field on the MAR (36°14'N). *Eos Trans. Am. Geophys. Union* 78, 832.
- Foustoukos, D.I., Seyfried, W.E., 2004. Hydrocarbons in Hydrothermal Vent Fluids: The Role of Chromium-Bearing Catalysts. *Science* (80-). 304, 1002–1005. <https://doi.org/10.1126/science.1096033>
- Fowler, A.P.G., Scheuermann, P., Tan, C., Seyfried, W., 2019. Titanium reactors for redox-sensitive hydrothermal experiments: An assessment of dissolved salt on H₂ activity-concentration relations. *Chem. Geol.* 515, 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.04.008>
- Frost, B.R., Beard, J.S., 2007. On Silica Activity and Serpentinization. *J. Petrol.* 48, 1351–1368. <https://doi.org/10.1093/petrology/egm021>
- Früh-Green, G.L., Kelley, D.S., Bernasconi, S.M., Karson, J.A., Ludwig, K.A., Butterfield, D.A., Boschi, C., Proskurowski, G., 2003. 30,000 Years of hydrothermal activity at the Lost City vent field. *Science* (80-). 301, 495–498. <https://doi.org/10.1126/science.1085582>
- Früh-Green, G.L., Plas, A., Lécuyer, C., 1996. Petrologic and stable isotope constraints on hydrothermal alteration and serpentinization of the EPR shallow mantle at Hess Deep (site 895), in: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. pp. 255–291. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.2973/odp.proc.sr.147.016.1996>
- Fryer, P., 2012. Serpentinite mud volcanism: Observations, processes, and implications. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 4, 345–373. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-120710-100922>
- Fryer, P., Wheat, C.G., Mottl, M.J., 1999. Mariana blueschist mud volcanism: Implications for conditions within the subduction zone. *Geology* 27, 103–106. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1999\)027<0103:MBMVIF>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<0103:MBMVIF>2.3.CO;2)
- Fryer, P., Wheat, C.G., Williams, T., Kelley, C., Johnson, K., Ryan, J., Kurz, W., Shervais, J., Albers, E., Bekins, B., Debret, B., Deng, J., Dong, Y., Eickenbusch, P., Frery, E., Ichiyama, Y., Johnston, R., Kevorkian, R., Magalhaes, V., Mantovanelli, S., Menapace, W., Menzies, C., Michibayashi, K., Moyer, C., Mullane, K., Park, J.W., Price, R., Sissmann, O., Suzuki, S., Takai, K., Walter, B., Zhang, R., Amon, D., Glickson, D., Pomponi, S., 2020. Mariana serpentinite mud volcanism exhumes subducted seamount materials: Implications for the origin of life. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 378, 20180425. <https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0425>
- Fu, Q., Sherwood Lollar, B., Horita, J., Lacrampe-Couloume, G., Seyfried, W.E., 2007. Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: Constraints from chemical and isotope data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1982–1998. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.01.022>
- Gaucher, E.C., 2020. New perspectives in the industrial exploration for native hydrogen. *Elements* 16, 8–9. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.8>
- Gehre, M., Geilmann, H., Richter, J., Werner, R.A., Brand, W.A., 2004. Continuous flow 2H/1H and 18O/16O analysis of water samples with dual inlet precision. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18, 2650–2660. <https://doi.org/10.1002/rcm.1672>
- German, C.R., Klinkhammer, G.P., Rudnicki, M.D., 1996. The Rainbow hydrothermal plume, 36°15'N, MAR. *Geophys. Res. Lett.* 23, 2979–2982. <https://doi.org/10.1029/96GL02883>
- Giesel, F., 1903. Ueber den Emanationskörper aus Pechblende und über Radium. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* 36, 342–347. <https://doi.org/10.1002/cber.19030360177>
- Giesel, F., 1902. Ueber Radium und radioactive Stoffe. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* 35, 3608–3611. <https://doi.org/10.1002/cber.190203503187>
- Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., 2013. Incipient hydration of mantle lithosphere at ridges: A reactive-percolation experiment. *Earth Planet. Sci. Lett.* 371, 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.03.052>
- Goodwin, A.M., 1991. Distribution and Tectonic Setting of Precambrian Crust. *Precambrian Geol.* 1–78. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-289870-9.50006-0>
- Gorski, C.A., Scherer, M.M., 2011. Fe²⁺ sorption at the Fe oxide-water interface: A revised conceptual framework, in: *Aquatic Redox Chemistry*. ACS Publications, pp. 315–343. <https://doi.org/10.1021/bk-2011-1071.ch015>

- Gorski, C.A., Scherer, M.M., 2009. Influence of magnetite stoichiometry on FeII uptake and nitrobenzene reduction. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3675–3680. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/es803613a>
- Grauby, O., Baronnet, A., Devouard, B., Schoumacker, K., Demirdjian, L., 1998. The chrysotile-polygonal serpentine-lizardite suite synthesized from a 3MgO-2SiO₂-excess H₂O gel, in: *The 7th International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry, Orléans, Abstracts. Terra Nova, Supplement. p. 24.*
- Grozeva, N.G., Klein, F., Seewald, J.S., Sylva, S.P., 2017. Experimental study of carbonate formation in oceanic peridotite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 199, 264–286. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.052>
- Gubler, R., ThomasArrigo, L.K., 2021. Ferrous iron enhances arsenic sorption and oxidation by non-stoichiometric magnetite and maghemite. *J. Hazard. Mater.* 402, 123425. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123425>
- Guélard, J., 2016. Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique : exemple d'une interaction gaz/eau/roche au Kansas.
- Guélard, J., Beaumont, V., Rouchon, V., Guyot, F., Pillot, D., Jézéquel, D., Ader, M., Newell, K.D., Deville, E., 2017. Natural H₂ in Kansas: Deep or shallow origin? *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 18, 1841–1865. <https://doi.org/10.1002/2016GC006544>
- Hadjltaief, H.B., Sdiri, A., Gálvez, M.E., Zidi, H., Costa, P. Da, Zina, M. Ben, 2018. Natural Hematite and Siderite as Heterogeneous Catalysts for an Effective Degradation of 4-Chlorophenol via Photo-Fenton Process. *ChemEngineering* 2018, Vol. 2, Page 29 2, 29. <https://doi.org/10.3390/CHEMENGINEERING2030029>
- Hahn-Weinheimer, P., Rost, F., 1961. Akzessorische Mineralien und Elemente im Serpentin von Leupoldsgrün (Münchberger Gneismasse). Ein Beitrag zur Geochemie ultrabasischer Gesteine. *Geochim. Cosmochim. Acta* 21, 165–181. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(61\)80053-7](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(61)80053-7)
- He, H., Zhong, Y., Liang, X., Tan, W., Zhu, J., Yan Wang, C., 2015. Natural Magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant. *Sci. Rep.* 5, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep10139>
- Heilweil, V.M., Solomon, D.K., Gardner, P.M., 2006. Borehole environmental tracers for evaluating net infiltration and recharge through desert bedrock. *Vadose Zo. J.* 5, 98–120. <https://doi.org/10.2136/vzj2005.0002>
- Horita, J., Berndt, M.E., 1999. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science (80-.)*. 285, 1055–1057. <https://doi.org/10.1126/science.285.5430.1055>
- Huang, F., Barbier, S., Tao, R., Hao, J., Garcia del Real, P., Peuble, S., Merdith, A., Leichnig, V., Perrillat, J.P., Fontaine, K., Fox, P., Andreani, M., Daniel, I., 2021. Dataset for H₂, CH₄ and organic compounds formation during experimental serpentinization. *Geosci. Data J.* 8, 90–100. <https://doi.org/10.1002/gdj3.105>
- Huang, R., Song, M., Ding, X., Zhu, S., Zhan, W., Sun, W., 2017. Influence of pyroxene and spinel on the kinetics of peridotite serpentinization. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 122, 7111–7126. <https://doi.org/10.1002/2017JB014231>
- Huang, R., Sun, W., Ding, X., Zhao, Y., Song, M., 2020. Effect of pressure on the kinetics of peridotite serpentinization. *Phys. Chem. Miner.* 47, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s00269-020-01101-x>
- Huang, R., Sun, W., Liu, J., Ding, X., Peng, S., Zhan, W., 2016. The H₂/CH₄ ratio during serpentinization cannot reliably identify biological signatures. *Sci. Rep.* 6, 33821. <https://doi.org/10.1038/srep33821>
- Huang, R., Sun, W., Song, M., Ding, X., 2019. Influence of pH on molecular hydrogen (H₂) generation and reaction rates during serpentinization of peridotite and olivine. *Minerals*. <https://doi.org/10.3390/min9110661>
- Huang, R., Sun, W.D., Ding, X., Liu, J.Z., Peng, S.B., 2015. Olivine versus peridotite during serpentinization: Gas formation. *Sci. China Earth Sci.* 58, 2165–2174. <https://doi.org/10.1007/s11430-015-5222-3>
- Huber, C., Wächtershäuser, G., 1997. Activated acetic acid by carbon fixation on (Fe,Ni)S under primordial conditions. *Science* 276, 245–247. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.276.5310.245>

- Javadi, A., 2013. Sulphide mineral flotation: A new insight into oxidation mechanisms.
- Javadi Nooshabadi, A., Hanumantha Rao, K., 2014. Formation of hydrogen peroxide by sulphide minerals. *Hydrometallurgy* 141, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.10.011>
- Ji, F., Zhou, H., Yang, Q., 2008. The abiotic formation of hydrocarbons from dissolved CO₂ under hydrothermal conditions with cobalt-bearing magnetite. *Orig. Life Evol. Biosph.* 38, 117–125. <https://doi.org/10.1007/s11084-008-9124-7>
- Johannes, W., 1968. Experimental investigation of the reaction forsterite + H₂O ⇌ serpentine + brucite. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 19, 309–315.
- Jones, L.C., Rosenbauer, R., Goldsmith, J.I., Oze, C., 2010. Carbonate control of H₂ and CH₄ production in serpentinization systems at elevated P-Ts. *Geophys. Res. Lett.* 37, 1–6. <https://doi.org/10.1029/2010GL043769>
- Kaszuba, J., Yardley, B., Andreani, M., 2013. Experimental perspectives of mineral dissolution and precipitation due to carbon dioxide-water-rock interactions. *Rev. Mineral. Geochemistry* 77, 153–188. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.77.5>
- Kelemen, P.B., Matter, J., 2008. In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 17295–17300. <https://doi.org/10.1073/pnas.0805794105>
- Kelemen, P.B., Matter, J., Streit, E.E., Rudge, J.F., Curry, W.B., Blusztajn, J., 2011. Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: Natural processes and recipes for enhanced, in situ CO₂ capture and storage. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 39, 545–576. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-092010-152509>
- Kelley, D.S., Karson, J.A., Früh-Green, G.L., Yoerger, D.R., Shank, T.M., Butterfield, D.A., Hayes, J.M., Schrenk, M.O., Olson, E.J., Proskurowski, G., Jakuba, M., Bradley, A., Larson, B., Ludwig, K., Glickson, D., Buckman, K., Bradley, A.S., Brazelton, W.J., Roe, K., Elend, M.J., Delacour, A., Bernasconi, S.M., Lilley, M.D., Baross, J.A., Summons, R.E., Sylva, S.P., 2005. A serpentinite-hosted ecosystem: The Lost City hydrothermal field. *Science* (80-.). 307, 1428–1434. <https://doi.org/10.1126/science.1102556>
- Kernbaum, M., 1909. Sur la décomposition de l'eau par les rayons β du radium et par les rayons ultra-violets. *Le Radium* 6, 225–228. <https://doi.org/10.1051/radium:0190900608022500>
- Kierczak, J., Pietranik, A., Pędziwiatr, A., 2021. Ultramafic geoecosystems as a natural source of Ni, Cr, and Co to the environment: A review. *Sci. Total Environ.* 755, 142620. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142620>
- Klein, F., Bach, W., 2009. Fe–Ni–Co–O–S phase relations in peridotite–seawater interactions. *J. Petrol.* 50, 37–59. <https://doi.org/10.1093/petrology/egn071>
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B., Berquó, T., 2009. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6868–6893. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.021>
- Klein, F., Bach, W., McCollom, T.M., 2013. Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Lithos* 178, 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.03.008>
- Klein, F., Grozeva, N.G., Seewald, J.S., 2019. Abiotic methane synthesis and serpentinization in olivine-hosted fluid inclusions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 116, 17666 LP – 17672. <https://doi.org/10.1073/pnas.1907871116>
- Klein, F., Grozeva, N.G., Seewald, J.S., McCollom, T.M., Humphris, S.E., Moskowitz, B., Berquó, T.S., Kahl, W.-A.A., 2015a. Fluids in the Crust. Experimental constraints on fluid-rock reactions during incipient serpentinization of harzburgite. *Am. Mineral.* 100, 991–1002. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5112>
- Klein, F., Humphris, S.E., Guo, W., Schubotz, F., Schwarzenbach, E.M., Orsi, W.D., 2015b. Fluid mixing and the deep biosphere of a fossil Lost City-type hydrothermal system at the Iberia Margin. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 12036–12041. <https://doi.org/10.1073/pnas.1504674112>
- Klein, F., Le Roux, V., 2020. Quantifying the volume increase and chemical exchange during serpentinization. *Geology* 48, 552–556. <https://doi.org/10.1130/G47289.1>
- Klein, F., McCollom, T.M., 2013. From serpentinization to carbonation: New insights

- from a CO₂ injection experiment. *Earth Planet. Sci. Lett.* 379, 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.08.017>
- Klein, F., Tarnas, J.D., Bach, W., 2020. Abiotic Sources of Molecular Hydrogen on Earth. *Elements* 16, 19–24. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.19>
- Klekovkina, V. V., Gainov, R.R., Vagizov, F.G., Dooglav, A. V., Golovanevskiy, V.A., Pen'kov, I.N., 2014. Oxidation and magnetic states of chalcopyrite CuFeS₂: A first principles calculation. *Opt. Spectrosc.* 116, 885–888. <https://doi.org/10.1134/S0030400X14060149>
- Klenk, R., 2001. Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells. *Thin Solid Films* 387, 135–140. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01736-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01736-3)
- Konkena, B., Junge Puring, K., Sinev, I., Piontek, S., Khavryuchenko, O., Dürholt, J.P., Schmid, R., Tüysüz, H., Muhler, M., Schuhmann, W., Apfel, U.-P., 2016. Pentlandite rocks as sustainable and stable efficient electrocatalysts for hydrogen generation. *Nat. Commun.* 2016 7:1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms12269>
- Konn, C., Charlou, J.L., Donval, J.P., Holm, N.G., Dehairs, F., Bouillon, S., 2009. Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents. *Chem. Geol.* 258, 299–314. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.10.034>
- Krishnarao, J.S.R., 1964. Native nickel-iron alloy, its mode of occurrence, distribution and origin. *Econ. Geol.* 59, 443–448.
- Kück, H., Vogelgsang, C., Greiner, G., 2002. Simulation and Rendering of Liquid Foams., in: *Graphics Interface*. pp. 81–88.
- Kularatne, K., 2018. Carbon dioxide (CO₂) Valorization by Mineral Storage and Abiotic Hydrocarbons Generation.
- Kularatne, K., Sissmann, O., Kohler, E., Chardin, M., Noirez, S., Martinez, I., 2018. Simultaneous ex-situ CO₂ mineral sequestration and hydrogen production from olivine-bearing mine tailings. *Appl. Geochemistry* 95, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.05.020>
- Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Janots, E., Chiriac, R., Findling, N., Toche, F., 2012. Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions. *J. Cryst. Growth* 347, 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.02.040>
- Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Renard, F., Vonlanthen, P., 2018. Intracrystalline reaction-induced cracking in olivine evidenced by hydration and carbonation experiments. *Minerals* 8, 412. <https://doi.org/10.3390/min8090412li>
- Lamadrid, H.M., Zajacz, Z., Klein, F., Bodnar, R.J., 2021. Synthetic fluid inclusions XXIII. Effect of temperature and fluid composition on rates of serpentinization of olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta* 292, 285–308. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.08.009>
- Lang, S.Q., Butterfield, D.A., Lilley, M.D., Paul Johnson, H., Hedges, J.I., 2006. Dissolved organic carbon in ridge-axis and ridge-flank hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 3830–3842. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.031>
- Larin, N., Zgonnik, V., Rodina, S., Deville, E., Prinzhofer, A., Larin, V.N., 2015. Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia. *Nat. Resour. Res.* 24, 369–383. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5>
- Lazar, C., McCollom, T.M., Manning, C.E., 2012. Abiogenic methanogenesis during experimental komatiite serpentinization: Implications for the evolution of the early Precambrian atmosphere. *Chem. Geol.* 326–327, 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.019>
- Leclere, B., 2021. Damage induced by crystallisation in confined reservoir conditions.
- Lefevre, N., Truche, L., Donzé, F., Ducoux, M., Barré, G., Fakoury, R., Calassou, S., Gaucher, E.C., 2021. Native H₂ exploration in the western Pyrenean foothills. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 22, e2021GC009917. <https://doi.org/10.1029/2021gc009917>
- Leong, J.A.M., Shock, E.L., 2020. Thermodynamic constraints on the geochemistry of low-temperature, continental, serpentinization-generated fluids. *Am. J. Sci.* 320, 185–235. <https://doi.org/10.2475/03.2020.01>
- Li, Z., Chanéac, C., Berger, G., Delaunay, S., Graff, A., Lefèvre, G., 2019. Mechanism and kinetics of magnetite oxidation under

- hydrothermal conditions. *RSC Adv.* 9, 33633–33642.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C9RA03234G>
- Lin, L.H., Slater, G.F., Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G., Onstott, T.C., 2005. The yield and isotopic composition of radiolytic H₂, a potential energy source for the deep subsurface biosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 893–903.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.032>
- Linnenbom, V.J., 1958. The Reaction between Iron and Water in the Absence of Oxygen. *J. Electrochem. Soc.* 105, 322.
<https://doi.org/10.1149/1.2428838>
- Liu, Y., Zheng, H., Zhou, Y., Wang, M., Liu, J., Zhang, D., Zhang, L., 2019. Electrochemical behaviour of L-cysteine on massive chalcopyrite (CuFeS₂) bioleached by leptospirillum ferrooxidans. *Int. J. Electrochem. Sci.* 14.
<https://doi.org/10.20964/2019.10.07>
- López-García, P., Vereshchaka, A., Moreira, D., 2007. Eukaryotic diversity associated with carbonates and fluid-seawater interface in Lost City hydrothermal field. *Environ. Microbiol.* 9, 546–554.
<https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2006.01158.x>
- Ltaïef, A.H., Pastrana-Martínez, L.M., Ammar, S., Gadri, A., Faria, J.L., Silva, A.M.T., 2018. Mined pyrite and chalcopyrite as catalysts for spontaneous acidic pH adjustment in Fenton and LED photo-Fenton-like processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93, 1137–1146.
<https://doi.org/10.1002/jctb.5472>
- Ludwig, K.A., Kelley, D.S., Butterfield, D.A., Nelson, B.K., Früh-Green, G., 2006. Formation and evolution of carbonate chimneys at the Lost City Hydrothermal Field. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 3625–3645.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.016>
- Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., Camps, P., 2012. CO₂ percolation experiment through chlorite/zeolite-rich sandstone (Pretty Hill Formation–Otway Basin–Australia). *Chem. Geol.* 294, 75–88.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.11.018>
- Magaritz, M., Taylor Jr, H.P., 1974. Oxygen and hydrogen isotope studies of serpentinization in the Troodos ophiolite complex, Cyprus. *Earth Planet. Sci. Lett.* 23, 8–14.
- Malvoisin, B., Brunet, F., 2014. Water diffusion-transport in a synthetic dunite: Consequences for oceanic peridotite serpentinization. *Earth Planet. Sci. Lett.* 403, 263–272.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.07.004>
- Malvoisin, B., Brunet, F., Carlut, J., Rouméjon, S., Cannat, M., 2012. Serpentinization of oceanic peridotites: 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 117.
<https://doi.org/10.1029/2011JB008842>
- Malvoisin, B., Zhang, C., Müntener, O., Baumgartner, L.P., Kelemen, P.B., Party, O.D.P.S., 2020. Measurement of volume change and mass transfer during serpentinization: insights from the oman drilling project. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 125.
<https://doi.org/10.1029/2019JB018877>
- Manning, C.E., 2007. Solubility of corundum + kyanite in H₂O at 700° C and 10 kbar: evidence for Al-Si complexing at high pressure and temperature. *Geofluids* 7, 258–269.
<https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2007.00179.x>
- Manning, C.E., 2006. Mobilizing aluminum in crustal and mantle fluids. *J. Geochemical Explor.* 89, 251–253.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.12.019>
- Marcaillou, C., Muñoz, M., Vidal, O., Parra, T., Harfouche, M., 2011. Mineralogical evidence for H₂ degassing during serpentinization at 300°C/300bar. *Earth Planet. Sci. Lett.* 303, 281–290.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.01.006>
- Martin, B., Fyfe, W.S., 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chem. Geol.* 6, 185–202.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(70\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0009-2541(70)90018-5)
- Martin, W., Russell, M.J., 2007. On the origin of biochemistry at an alkaline hydrothermal vent. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 362, 1887–1926.
<https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1881>
- Martos, C., Dufour, J., Ruiz, A., 2009. Synthesis of Fe₃O₄-based catalysts for the high-temperature water gas shift reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 4475–4481.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.042>
- Mayhew, L.E., Ellison, E.T., McCollom, T.M., Trainor, T.P., Templeton, A.S., 2013. Hydrogen generation from low-temperature

- water-rock reactions. *Nat. Geosci.* 6, 478–484. <https://doi.org/10.1038/ngeo1825>
- McCollom, T.M., 2016. Abiotic methane formation during experimental serpentinization of olivine. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 113, 13965–13970. <https://doi.org/10.1073/pnas.1611843113>
- McCollom, T.M., 2013. Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in earth's deep subsurface. *Rev. Mineral. Geochemistry* 75, 467–494. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.15>
- McCollom, T.M., 2003. Formation of meteorite hydrocarbons from thermal decomposition of siderite (FeCO₃). *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 311–317. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00945-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00945-6)
- McCollom, T.M., Bach, W., 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 856–875. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.032>
- McCollom, T.M., Donaldson, C., 2016. Generation of Hydrogen and Methane during Experimental Low-Temperature Reaction of Ultramafic Rocks with Water. *Astrobiology* 16, 389–406. <https://doi.org/10.1089/ast.2015.1382>
- McCollom, T.M., Klein, F., Moskowitz, B., Berquó, T.S., Bach, W., Templeton, A.S., 2020a. Hydrogen generation and iron partitioning during experimental serpentinization of an olivine–pyroxene mixture. *Geochim. Cosmochim. Acta* 282, 55–75. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.05.016>
- McCollom, T.M., Klein, F., Robbins, M., Moskowitz, B., Berquó, T.S., Jöns, N., Bach, W., Templeton, A., 2016. Temperature trends for reaction rates, hydrogen generation, and partitioning of iron during experimental serpentinization of olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta* 181, 175–200. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.03.002>
- McCollom, T.M., Klein, F., Solheid, P., Moskowitz, B., 2020b. The effect of pH on rates of reaction and hydrogen generation during serpentinization. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 378, 20180428. <https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0428>
- McCollom, T.M., Lollar, B.S., Lacrampe-Couloume, G., Seewald, J.S., 2010. The influence of carbon source on abiotic organic synthesis and carbon isotope fractionation under hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 2717–2740. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.008>
- McCollom, T.M., Seewald, J.S., 2003. Experimental constraints on the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: I. Formic acid and formate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3625–3644. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00136-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00136-4)
- McCollom, T.M., Seewald, J.S., 2001. A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3769–3778. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00655-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00655-X)
- McDermott, J.M., Seewald, J.S., German, C.R., Sylva, S.P., 2015. Pathways for abiotic organic synthesis at submarine hydrothermal fields. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 112, 7668–7672. <https://doi.org/10.1073/pnas.1506295112>
- Mellini, M., 1982. The crystal structure of lizardite 1 T: hydrogen bonds and polytypism. *Am. Mineral.* 67, 587–598.
- Mellini, M., Zanazzi, P.F., 1987. Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 from Coli, Italy. *Am. Mineral.* 72, 943–948.
- Ménez, B., Pisapia, C., Andreani, M., Jamme, F., Vanbellingen, Q.P., Brunelle, A., Richard, L., Dumas, P., Réfrégiers, M., 2018. Abiotic synthesis of amino acids in the recesses of the oceanic lithosphere. *Nature* 564, 59–63. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0684-z>
- Merdith, A.S., Atkins, S.E., Tetley, M.G., 2019. Tectonic Controls on Carbon and Serpentinite Storage in Subducted Upper Oceanic Lithosphere for the Past 320 Ma. *Front. Earth Sci.* <https://doi.org/10.3389/feart.2019.00332>
- Mével, C., 2003. Serpentinisation des péridotites abyssales aux dorsales océaniques. *Comptes Rendus - Geosci.* 335, 825–852. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2003.08.006>
- Milesi, V., Guyot, F., Brunet, F., Richard, L., Recham, N., Benedetti, M., Dairou, J., Prinzhofer, A., 2015. Formation of CO₂, H₂ and condensed carbon from siderite dissolution in the 200–300°C range and at 50MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 154, 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.015>

- Miller, H.M., Mayhew, L.E., Ellison, E.T., Kelemen, P., Kubo, M., Templeton, A.S., 2017. Low temperature hydrogen production during experimental hydration of partially-serpentinized dunite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 209, 161–183. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.022>
- Mokurla, K., Mallick, S., Bhargava, P., 2016. Alternative quaternary chalcopyrite sulfides (Cu₂FeSnS₄ and Cu₂CoSnS₄) as electrocatalyst materials for counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* 305, 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.081>
- Monnin, C., Chavagnac, V., Boulart, C., Ménez, B., Gérard, M., Gérard, E., Pisapia, C., Quéméneur, M., Erauso, G., Postec, A., Guentas-Dombrowski, L., Payri, C., Pelletier, B., 2014. Fluid chemistry of the low temperature hyperalkaline hydrothermal system of Prony bay (New Caledonia). *Biogeosciences* 11, 5687–5706. <https://doi.org/10.5194/bg-11-5687-2014>
- Montagnac, G., 2012. Spectroscopie Raman résonnante UV in situ à haute température ou à haute pression.
- Moretti, I., Brouilly, E., Loiseau, K., Prinzhofer, A., Deville, E., 2021. Hydrogen emanations in intracratonic areas: New guide lines for early exploration basin screening. *Geosci.* <https://doi.org/10.3390/geosciences11030145>
- Muin, S.R., Rabbani, A., Bournival, G., Ata, S., Armstrong, R.T., 2021. Utilization of microcomputed tomography and pore network modeling to characterize foam dynamics. *Chem. Eng. Sci.* 230, 116174. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116174>
- Mulakaluri, N., Pentcheva, R., 2012. Hydrogen adsorption and site-selective reduction of the Fe₃O₄ (001) surface: Insights from first principles. *J. Phys. Chem. C* 116, 16447–16453. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp302259d>
- Munoz, M., De Andrade, V., Vidal, O., Lewin, E., Pascarelli, S., Susini, J., 2006. Redox and speciation micromapping using dispersive X-ray absorption spectroscopy: Application to iron in chlorite mineral of a metamorphic rock thin section. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 7. <https://doi.org/10.1029/2006GC001381>
- Muñoz, M., Ulrich, M., Cathelineau, M., Mathon, O., 2019. Weathering processes and crystal chemistry of Ni-bearing minerals in saprock horizons of New Caledonia ophiolite. *J. Geochemical Explor.* 198, 82–99. <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2018.12.007>
- Nadoll, P., Angerer, T., Mauk, J.L., French, D., Walshe, J., 2014. The chemistry of hydrothermal magnetite: A review. *Ore Geol. Rev.* 61, 1–32. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.12.013>
- Nan, J., King, H.E., Delen, G., Meirer, F., Weckhuysen, B.M., Guo, Z., Peng, X., Plümper, O., 2021. The nanogeochemistry of abiogenic carbonaceous matter in serpentinites from the Yap Trench, western Pacific Ocean. *Geology* 49, 330–334. <https://doi.org/10.1130/G48153.1>
- Neubeck, A., Duc, N.T., Bastviken, D., Crill, P., Holm, N.G., 2011. Formation of H₂ and CH₄ by weathering of olivine at temperatures between 30 and 70°C. *Geochem. Trans.* 12, 6. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-12-6>
- Neubeck, A., Duc, N.T., Hellevang, H., Oze, C., Bastviken, D., Bacsik, Z., Holm, N.G., 2014. Olivine alteration and H₂ production in carbonate-rich, low temperature aqueous environments. *Planet. Space Sci.* 96, 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2014.02.014>
- Nicollet, C., 2001. La diversité des ophiolites. *Planet Terre.*
- Noël, J., Godard, M., Oliot, E., Martinez, I., Williams, M., Boudier, F., Rodriguez, O., Chaduteau, C., Escario, S., Gouze, P., 2018. Evidence of polygenetic carbon trapping in the Oman Ophiolite: Petro-structural, geochemical, and carbon and oxygen isotope study of the Wadi Dima harzburgite-hosted carbonates (Wadi Tayin massif, Sultanate of Oman). *Lithos* 323, 218–237. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.08.020>
- Nooshabadi, A.J., Rao, K.H., 2014. A new insight into oxidation mechanisms of sulphide minerals, in: IMPC 2014 - 27th International Mineral Processing Congress.
- Normand, C., Williams-Jones, A.E., Martin, R.F., Vali, H., 2002. Hydrothermal alteration of olivine in a flow-through autoclave: Nucleation and growth of serpentine phases. *Am. Mineral.* 87, 1699–1709. <https://doi.org/10.2138/am-2002-11-1220>
- O’Hanley, D.S., 1996. Serpentinites: records of tectonic and petrological history. Oxford

- University Press on Demand.
- O'Hanley, D.S., Dyar, M.D., 1993. The composition of lizardite 1T and the formation of magnetite in serpentinites. *Am. Mineral.* 78, 391–404.
- O'Hanley, D.S., Wicks, F.J., 1995. Conditions of formation of lizardite, chrysotile and antigorite, Cassiar, British Columbia. *Can. Mineral.* 33, 753–773.
- Ogasawara, Y., Okamoto, A., Hirano, N., Tsuchiya, N., 2013. Coupled reactions and silica diffusion during serpentinization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 119, 212–230. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.06.001>
- Okland, I., Huang, S., Thorseth, I.H., Pedersen, R.B., 2014. Formation of H₂, CH₄ and N-species during low-temperature experimental alteration of ultramafic rocks. *Chem. Geol.* 387, 22–34. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.08.003>
- Onwudili, J.A., Williams, P.T., 2010. Hydrothermal reactions of sodium formate and sodium acetate as model intermediate products of the sodium hydroxide-promoted hydrothermal gasification of biomass. *Green Chem.* 12, 2214–2224. <https://doi.org/10.1039/c0gc00547a>
- Oufi, O., Cannat, M., Horen, H., 2002. Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 107, EPM-3. <https://doi.org/10.1029/2001JB000549>
- Oze, C., Sharma, M., 2007. Serpentinization and the inorganic synthesis of H₂ in planetary surfaces. *Icarus* 186, 557–561. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.09.012>
- Palandri, J.L., Reed, M.H., 2004. Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1115–1133. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.08.006>
- Papin, D., 1820. *A New Digester Or Engine for Softning Bones: Containing the Description of Its Make and Use in These Particulars: Viz, Cookery, Voyages at Sea, Confectionary, Making of Drinks, Chymistry, and Dying. With an Account of the Price a Good Big Engine Will Cost.* Mallinckrodt Chemical Works.
- Pearce, C.I., Patrick, R.A.D., Vaughan, D.J., Henderson, C.M.B., van der Laan, G., 2006. Copper oxidation state in chalcopyrite: Mixed Cu d₉ and d₁₀ characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4635–4642. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.05.017>
- Pędziwiatr, A., Kierczak, J., Potysz, A., Tyszka, R., Słodczyk, E., 2020. Interactive Effects of Ni, Cr, Co, Ca, and Mg in Seeds Germination Test: Implications for Plant Growth in Ultramafic Soils. *Polish J. Environ. Stud.* 29. <https://doi.org/10.15244/pjoes/114633>
- Pelletier, B., 1983. Localisation du nickel dans les minéraux garniéritiques de Nouvelle Calédonie. *Sci. Géologiques, Bull. mémoires* 73, 173–183.
- Pens, M., Andreani, M., Daniel, I., Perrillat, J.-P., Cardon, H., 2016. Contrasted effect of aluminum on the serpentinization rate of olivine and orthopyroxene under hydrothermal conditions. *Chem. Geol.* 441, 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.007>
- Pérez-Gussinyé, M., Reston, T.J., Morgan, J.P., 2001. Serpentinization and magmatism during extension at non-volcanic margins: the effect of initial lithospheric structure. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 187, 551–576. <https://doi.org/https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2001.187.01.27>
- Pérez-Gussinyé, M., Reston, T.J., 2001. Rheological evolution during extension at nonvolcanic rifted margins: Onset of serpentinization and development of detachments leading to continental breakup. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 106, 3961–3975. <https://doi.org/10.1029/2000JB900325>
- Petriglieri, J., Salvioli-Mariani, E., Mantovani, L., Tribaudino, M., Lottici, P.P., Christine, L.-M., Bersani, D., 2015. Micro-Raman mapping of the polymorphs of serpentine. *J. Raman Spectrosc.* 46. <https://doi.org/10.1002/jrs.4695>
- Peuble, S., Andreani, M., Godard, M., Gouze, P., Barou, F., Van de Moortele, B., Mainprice, D., Reynard, B., 2015a. Carbonate mineralization in percolated olivine aggregates: Linking effects of crystallographic orientation and fluid flow. *Am. Mineral.* 100, 474–482. <https://doi.org/10.2138/am-2015-4913>
- Peuble, S., Andreani, M., Gouze, P., Pollet-Villard, M., Reynard, B., Van de Moortele, B., 2018. Multi-scale characterization of the incipient carbonation of peridotite. *Chem. Geol.* 476, 150–160.

- <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.11.013>
- Peuble, S., Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Martinez, I., Gouze, P., 2015b. CO₂ geological storage in olivine rich basaltic aquifers: New insights from reactive-percolation experiments. *Appl. Geochemistry* 52, 174–190. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.024>
- Phan, T.S., 2020. Élaboration, caractérisation et mise en œuvre d'un catalyseur dans le reformage du biogaz en vue de la production d'hydrogène vert.
- Pisapia, C., Jamme, F., Duponchel, L., Ménez, B., 2018. Tracking hidden organic carbon in rocks using chemometrics and hyperspectral imaging. *Sci. Rep.* 8, 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20890-4>
- Pizzarello, S., Cooper, G.W., Flynn, G.J., 2006. The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles. *Meteorites early Sol. Syst. II* 1, 625–651.
- Pokrovski, G.S., Schott, J., Harrichoury, J.-C., Sergeev, A.S., 1996. The stability of aluminum silicate complexes in acidic solutions from 25 to 150 C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2495–2501. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00123-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00123-8)
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2000. Forsterite surface composition in aqueous solutions: a combined potentiometric, electrokinetic, and spectroscopic approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3299–3312. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00435-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00435-X)
- Pourcelot, L., Vintró, L.L., Mitchell, P.I., Burkitbayev, M., Uralbekov, B., Bolatov, A., Strilchuk, Y., Métivier, J.M., Priest, N.D., 2013. Hydrological behaviour of tritium on the former semipalatinsk nuclear test site (Kazakhstan) determined using stable isotope measurements. *Eurasian Chem. J.* 15, 293–299.
- Preiner, M., Xavier, J.C., Sousa, F.L., Zimorski, V., Neubeck, A., Lang, S.Q., Greenwell, H.C., Kleinermanns, K., Tüysüz, H., McCollom, T.M., 2018. Serpentinization: connecting geochemistry, ancient metabolism and industrial hydrogenation. *Life* 8, 41. <https://doi.org/10.3390/life8040041>
- Prinzhofer, A., Deville, E., 2015. Hydrogène naturel: La prochaine révolution énergétique? *La Proch. révolution énergétique.*
- Prinzhofer, A., Moretti, I., Françolin, J., Pacheco, C., D'Agostino, A., Werly, J., Rupin, F., 2019. Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: The example of a Brazilian H₂ -emitting structure. *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 5676–5685. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.119>
- Prinzhofer, A., Tahara Cissé, C.S., Diallo, A.B., 2018. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *Int. J. Hydrogen Energy* 43, 19315–19326. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.193>
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Kelley, D.S., Olson, E.J., 2006. Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chem. Geol.* 229, 331–343. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.11.005>
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Seewald, J.S., Früh-Green, G.L., Olson, E.J., Lupton, J.E., Sylva, S.P., Kelley, D.S., 2008. Abiogenic hydrocarbon production at lost city hydrothermal field. *Science (80-.)*. 319, 604–607. <https://doi.org/10.1126/science.1151194>
- Rakib, A., 2013. Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique. Université du Littoral Côte d'Opale.
- Reeves, E.P., Fiebig, J., 2020. Abiotic Synthesis of Methane and Organic Compounds in Earth's Lithosphere. *Elements* 16, 25–31. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.25>
- Regmi, G., Ashok, A., Chawla, P., Semalti, P., Velumani, S., Sharma, S.N., Castaneda, H., 2020. Perspectives of chalcopyrite-based CIGSe thin-film solar cell: a review. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31, 7286–7314. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03338-2>
- Rodriguez-Blanco, J.D., Shaw, S., Benning, L.G., 2011. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. *Nanoscale* 3, 265–271. <https://doi.org/10.1039/C0NR00589D>
- Rouméjon, S., Andreani, M., Früh-Green, G.L., 2019. Antigorite crystallization during oceanic retrograde serpentinization of abyssal peridotites. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 174, 1–25. <https://doi.org/10.1007/s00410-019->

1595-1

- Roumèjon, S., Cannat, M., Agrinier, P., Godard, M., Andreani, M., 2015. Serpentinization and Fluid Pathways in Tectonically Exhumed Peridotites from the Southwest Indian Ridge (62–65°E). *J. Petrol.* 56, 703–734. <https://doi.org/10.1093/petrology/egv014>
- Russell, M.J., Hall, A., 1997. The emergence of life from iron monosulphide bubbles at a submarine hydrothermal redox and pH front. *J. Geol. Soc. London.* 154, 377–402. <https://doi.org/10.1144/GSJGS.154.3.0377>
- Russell, M.J., Hall, A.J., Martin, W., 2010. Serpentinization as a source of energy at the origin of life. *Geobiology* 8, 355–371. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2010.00249.x>
- Russell, M.J., Hall, A.J., Turner, D., 1989. In vitro growth of iron sulphide chimneys: possible culture chambers for origin-of-life experiments. *Terra Nov.* 1, 238–241. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1989.tb00364.x>
- Schott, J., Berner, R.A., 1985. Dissolution mechanisms of pyroxenes and olivines during weathering, in: *The Chemistry of Weathering*. Springer, pp. 35–53. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5333-8_3
- Schrauzer, G.N., Guth, T.D., 1976. Hydrogen Evolving Systems. 1. The Formation of H₂ from Aqueous Suspensions of Fe(OH)₂ and Reactions with Reducible Substrates, Including Molecular Nitrogen. *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3508–3513. <https://doi.org/10.1021/ja00428a019>
- Schulte, M., Blake, D., Hoehler, T., McCollom, T., 2006. Serpentinization and its implications for life on the early Earth and Mars. *Astrobiology* 6, 364–376. <https://doi.org/10.1089/ast.2006.6.364>
- Schwartz, S., Guillot, S., Reynard, B., Lafay, R., Debret, B., Nicollet, C., Lanari, P., Auzende, A.L., 2013. Pressure-temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites. *Lithos* 178, 197–210. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.11.023>
- Scott, T.B., Allen, G.C., Heard, P.J., Randell, M.G., 2005. Reduction of U (VI) to U (IV) on the surface of magnetite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 5639–5646. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.07.003>
- Seewald, J.S., Zolotov, M.Y., McCollom, T., 2006. Experimental investigation of single carbon compounds under hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 446–460. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.09.002>
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q., 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200 °C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3872–3886. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.05.015>
- Seyfried, W.E., Janecky, D.R., Berndt, M.E., Ulmer, G.C., Barnes, H.L., 1987. Rocking autoclaves for hydrothermal experiments II. The flexible reaction-cell system. *Hydrothermal Exp. Tech.* 23.
- Sforna, M.C., Brunelli, D., Pisapia, C., Pasini, V., Malferrari, D., Ménez, B., 2018. Abiotic formation of condensed carbonaceous matter in the hydrating oceanic crust. *Nat. Commun.* 9, 5049. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07385-6>
- Sherman, D.M., 1987. Molecular orbital (SCF-X α -SW) theory of metal-metal charge transfer processes in minerals. *Phys. Chem. Miner.* 14, 355–363. <https://doi.org/10.1007/BF00309811>
- Sherwood Lollar, B., Heuer, V.B., McDermott, J., Tille, S., Warr, O., Moran, J.J., Telling, J., Hinrichs, K.U., 2021. A window into the abiotic carbon cycle – Acetate and formate in fracture waters in 2.7 billion year-old host rocks of the Canadian Shield. *Geochim. Cosmochim. Acta* 294, 295–314. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.11.026>
- Sherwood Lollar, B., Onstott, T.C., Lacrampe-Couloume, G., Ballentine, C.J., 2014. The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature* 516, 379–382. <https://doi.org/10.1038/nature14017>
- Sherwood Lollar, B., Voglesonger, K., Lin, L.H., Lacrampe-Couloume, G., Telling, J., Abrajano, T.A., Onstott, T.C., Pratt, L.M., 2007. Hydrogeologic controls on episodic H₂ release from Precambrian fractured rocks - Energy for deep subsurface life on earth and mars. *Astrobiology* 7, 971–986. <https://doi.org/10.1089/ast.2006.0096>
- Shipko, F.J., Douglas, D.L., 1956. Stability of ferrous hydroxide precipitates. *J. Phys. Chem.* 60, 1519–1523. <https://doi.org/10.1021/j150545a011>
- Shock, E.L., 1993. Hydrothermal dehydration of

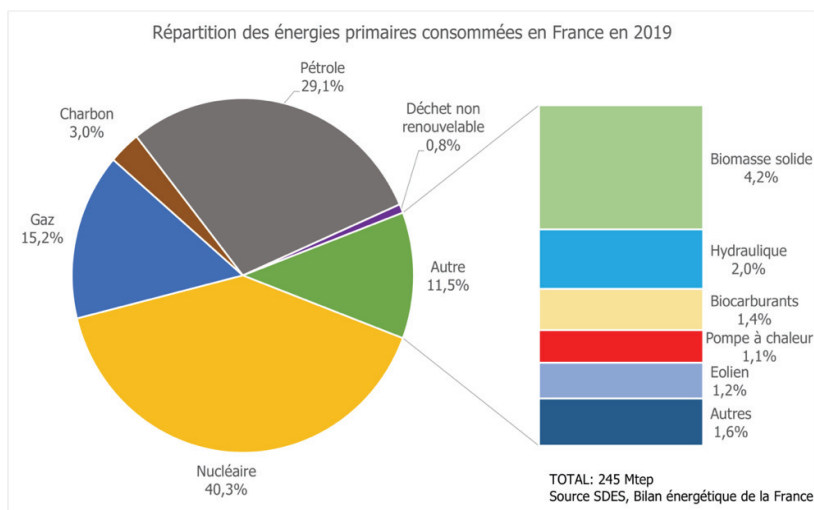
- aqueous organic compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3341–3349. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90542-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90542-5)
- Shock, E.L., 1992. Chapter 5 Chemical environments of submarine hydrothermal systems. *Orig. Life Evol. Biosph.* 22, 67–107. <https://doi.org/10.1007/BF01808019>
- Siebert, S., 2011. What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells? *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 1471–1476. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.12.014>
- Silvester, E., Charlet, L., Tournassat, C., Géhin, A., Grenèche, J.-M., Liger, E., 2005. Redox potential measurements and Mössbauer spectrometry of FeII adsorbed onto FeIII (oxyhydr) oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 4801–4815. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.06.013>
- Sleep, N.H., Bird, D.K., Pope, E.C., 2011. Serpentinite and the dawn of life. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 366, 2857–2869. <https://doi.org/10.1098/rstb.2011.0129>
- Song, H., Ou, X., Han, B., Deng, H., Zhang, W., Tian, C., Cai, C., Lu, A., Lin, Z., Chai, L., 2021. An Overlooked Natural Hydrogen Evolution Pathway: Ni²⁺ Boosting H₂O Reduction by Fe(OH)₂ Oxidation during Low-temperature Serpentinization. *Angew. Chemie Int. Ed.* <https://doi.org/10.1002/ANIE.202110653>
- Spina, L., Morgavi, D., Cannata, A., Campeggi, C., Perugini, D., 2018. An experimental device for characterizing degassing processes and related elastic fingerprints: Analog volcano seismo-acoustic observations. *Rev. Sci. Instrum.* 89, 55102. <https://doi.org/10.1063/1.5020004>
- Stanienda-Pilecki, K.J., 2019. The importance of Fourier-Transform Infrared Spectroscopy in the identification of carbonate phases differentiated in magnesium content.
- Syverson, D.D., Tutolo, B.M., Borrok, D.M., Seyfried, W.E., 2017. Serpentinization of olivine at 300°C and 500bars: An experimental study examining the role of silica on the reaction path and oxidation state of iron. *Chem. Geol.* 475, 122–134. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.11.006>
- Szatmari, P., 1989. Petroleum formation by Fischer-Tropsch synthesis in plate tectonics. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 73, 989–998. <https://doi.org/10.1306/44b4a2cb-170a-11d7-8645000102c1865d>
- Tarnas, J.D., Mustard, J.F., Sherwood Lollar, B., Bramble, M.S., Cannon, K.M., Palumbo, A.M., Plesa, A.C., 2018. Radiolytic H₂ production on Noachian Mars: Implications for habitability and atmospheric warming. *Earth Planet. Sci. Lett.* 502, 133–145. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.09.001>
- Tatin, A., Comminges, C., Kokoh, B., Costentin, C., Robert, M., Savéant, J.-M., 2016. Efficient electrolyzer for CO₂ splitting in neutral water using earth-abundant materials. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 113, 5526–5529. <https://doi.org/10.1073/PNAS.1604628113>
- Thayer, T.P., 1966. Serpentinization considered as a constant-volume metasomatic process. *Am. Mineral.* 51.
- Thomas, S.R., Chen, C.-W.W., Date, M., Wang, Y.-C.C., Tsai, H.-W.W., Wang, Z.M., Chueh, Y.-L.L., 2016. Recent developments in the synthesis of nanostructured chalcopyrite materials and their applications: A review. *RSC Adv.* 6, 60643–60656. <https://doi.org/10.1039/c6ra05502h>
- Thornton, T.D., Savage, P.E., 1990. Phenol oxidation in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* 3, 240–248.
- Tian, Y., Etschmann, B., Liu, W., Borg, S., Mei, Y., Testemale, D., O'Neill, B., Rae, N., Sherman, D.M., Ngothai, Y., 2012. Speciation of nickel (II) chloride complexes in hydrothermal fluids: In situ XAS study. *Chem. Geol.* 334, 345–363. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.010>
- Tingle, T.N., Hochella Jr, M.F., 1993. Formation of reduced carbonaceous matter in basalts and xenoliths: Reaction of COH gases on olivine crack surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3245–3249.
- Tingle, T.N., Hochella, M.F., Becker, C.H., Malhotra, R., Bischoff, J.L., Rosenbauer, R.J., 1990. Organic compounds on crack surfaces in olivine from San Carlos, Arizona and Hualalai Volcano, Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 477–485. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90337-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90337-K)
- Toulhoat, H., Raybaud, P., 2020. Prediction of optimal catalysts for a given chemical reaction. *Catal. Sci. Technol.* 10, 2069–2081. <https://doi.org/10.1039/c9cy02196e>
- Trasatti, S., 1972. Work function, electronegativity,

- and electrochemical behaviour of metals. III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *J. Electroanal. Chem.* 39, 163–184. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(72\)80485-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80485-6)
- Tronc, E., Jolivet, J.P., Belleville, P., Livage, J., 1989. Redox phenomena in spinel iron oxide colloids induced by adsorption. *Hyperfine Interact.* 46, 635–643. <https://doi.org/10.1007/BF02398253>
- Tropper, P., Manning, C.E., 2007. The solubility of corundum in H₂O at high pressure and temperature and its implications for Al mobility in the deep crust and upper mantle. *Chem. Geol.* 240, 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.01.012>
- Truche, L., Bazarkina, E.F., 2019. Natural hydrogen the fuel of the 21st century. *E3S Web Conf.* 98. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199803006>
- Truche, L., Bourdelle, F., Salvi, S., Lefeuvre, N., Zug, A., Lloret, E., 2021. Hydrogen generation during hydrothermal alteration of peralkaline granite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 308, 42–59. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.05.048>
- Truche, L., McCollom, T.M., Martinez, I., 2020. Hydrogen and abiotic hydrocarbons: Molecules that change the world. *Elements* 16, 13–18. <https://doi.org/10.2138/GSELEMENTS.16.1.13>
- Türke, A., Nakamura, K., Bach, W., 2015. Palagonitization of Basalt Glass in the Flanks of Mid-Ocean Ridges: Implications for the Bioenergetics of Oceanic Intracrustal Ecosystems. *Astrobiology* 15, 793–803. <https://doi.org/10.1089/ast.2014.1255>
- Vandenborre, J., Truche, L., Costagliola, A., Craff, E., Blain, G., Baty, V., Haddad, F., Fattahi, M., 2021. Carboxylate anion generation in aqueous solution from carbonate radiolysis, a potential route for abiotic organic acid synthesis on Earth and beyond. *Earth Planet. Sci. Lett.* 564, 116892. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.116892>
- Velásquez, P., Leinen, D., Pascual, J., Ramos-Barrado, J.R., Grez, P., Gómez, H., Schrebler, R., Del Río, R., Córdova, R., 2005. A chemical, morphological, and electrochemical (XPS, SEM/EDX, CV, and EIS) analysis of electrochemically modified electrode surfaces of natural chalcopyrite (CuFeS₂) and pyrite (FeS₂) in alkaline solutions. *J. Phys. Chem. B* 109, 4977–4988. <https://doi.org/10.1021/jp048273u>
- Verwey, E.J.W., Haayman, P.W., Romeijn, F.C., 1947. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures II. Electronic conductivity. *J. Chem. Phys.* 15, 181–187.
- Villafañe-Barajas, S.A., Ruiz-Bermejo, M., Rayo-Pizarroso, P., Gálvez-Martínez, S., Mateo-Martí, E., Colín-García, M., 2021. A lizardite–HCN interaction leading the increasing of molecular complexity in an alkaline hydrothermal scenario: implications for origin of life studies. *Life* 11, 661. <https://doi.org/10.3390/life11070661>
- Vinogradoff, V., Le Guillou, C., Bernard, S., Binet, L., Cartigny, P., Brearley, A.J., Remusat, L., 2017. Paris vs. Murchison: Impact of hydrothermal alteration on organic matter in CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 212, 234–252. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.009>
- Vinogradoff, V., Le Guillou, C., Bernard, S., Viennet, J.C., Jaber, M., Remusat, L., 2020. Influence of phyllosilicates on the hydrothermal alteration of organic matter in asteroids: Experimental perspectives. *Geochim. Cosmochim. Acta* 269, 150–166. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.10.029>
- Vithanage, M., Kumarathilaka, P., Oze, C., Karunatilake, S., Seneviratne, M., Hseu, Z.-Y., Gunarathne, V., Dassanayake, M., Ok, Y.S., Rinklebe, J., 2019. Occurrence and cycling of trace elements in ultramafic soils and their impacts on human health: A critical review. *Environ. Int.* 131, 104974. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104974>
- Vithanage, M., Rajapaksha, A.U., Oze, C., Rajakaruna, N., Dissanayake, C.B., 2014. Metal release from serpentine soils in Sri Lanka. *Environ. Monit. Assess.* 186, 3415–3429. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3626-8>
- Wächtershäuser, G., 1988. Before enzymes and templates: theory of surface metabolism. *Microbiol. Rev.* 52, 452–452. <https://doi.org/10.1128/mr.52.4.452-484.1988>
- Wagner, S., Shay, J.L., Kasper, H.M., 1975. The p-CuInSe₂/n-CdS Heterodiode: photovoltaic detector, solar cell and light emitting diode. *Le J. Phys. Colloq.* 36, C3-101-C3-104. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1975319>
- Waite, J.H., Glein, C.R., Perryman, R.S., Teolis, B.D., Magee, B.A., Miller, G., Grimes, J.,

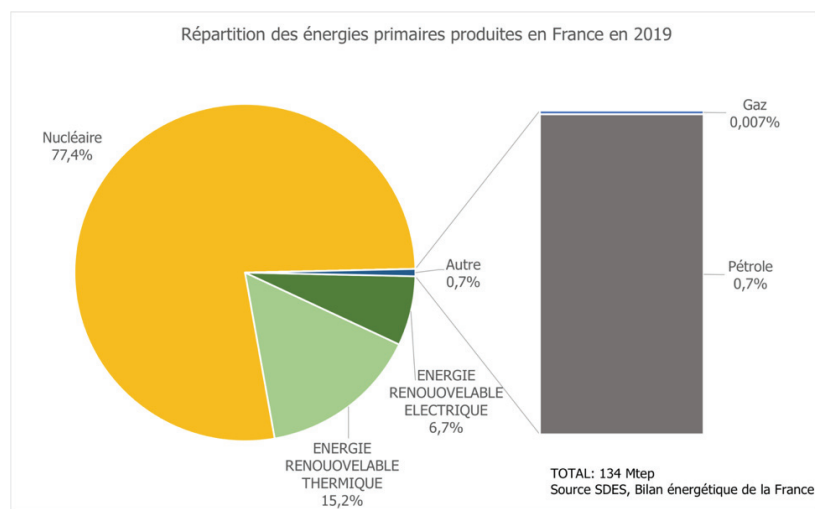
- Perry, M.E., Miller, K.E., Bouquet, A., 2017. Cassini finds molecular hydrogen in the Enceladus plume: evidence for hydrothermal processes. *Science* (80-.). 356, 155–159. <https://doi.org/10.1126/science.aai8703>
- Wang, A., Freeman, J., Jolliff, B., 2015. Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates. *J. Raman Spectrosc.* 46. <https://doi.org/10.1002/jrs.4680>
- Wang, W., Wang, S., Ma, X., Gong, J., 2011. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3703–3727. <https://doi.org/10.1039/C1CS15008A>
- Wegner, W.W., Ernst, W.G., 1983. Experimentally determined hydration and dehydration reaction rates in the system MgO-SiO₂-H₂O. *Am. J. Sci.* 283 A, 151–180.
- Wei, J., Ge, Q., Yao, R., Wen, Z., Fang, C., Guo, L., Xu, H., Sun, J., 2017. Directly converting CO₂ into a gasoline fuel. *Nat. Commun.* 8, 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms15174>
- Wenner, D.B., Taylor, H.P., 1973. Oxygen and hydrogen isotope studies of the serpentinization of ultramafic rocks in oceanic environments and continental ophiolite complexes. *Am. J. Sci.* 273, 207–239. <https://doi.org/10.2475/ajs.273.3.207>
- White, A.F., Peterson, M.L., 1996. Reduction of aqueous transition metal species on the surfaces of Fe (II)-containing oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3799–3814. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00213-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00213-X)
- Wicks, F.J., Whittaker, E.J.W., 1975. A Reappraisal of the Structures of the Serpentine Minerals. *Can. Mineral.* 13, 227–243.
- Williams, A.G.B., Scherer, M.M., 2004. Spectroscopic evidence for Fe (II)– Fe (III) electron transfer at the iron oxide– water interface. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4782–4790. <https://doi.org/10.1021/es049373g>
- Worman, S.L., Pratson, L.F., Karson, J.A., Klein, E.M., 2016. Global rate and distribution of H₂ gas produced by serpentinization within oceanic lithosphere. *Geophys. Res. Lett.* 43, 6435–6443. <https://doi.org/10.1002/2016GL069066>
- Xu, Y.G., Menzies, M.A., Bodinier, J.L., Bedini, R.M., Vroon, P., Mercier, J.C.C., 1998. Melt percolation and reaction atop a plume: Evidence from the poikiloblastic peridotite xenoliths from Borée (Massif Central, France). *Contrib. to Mineral. Petrol.* 132, 65–84. <https://doi.org/10.1007/s004100050405>
- Xue, S., Haid, R.W., Kluge, R.M., Ding, X., Garlyyev, B., Fichtner, J., Watzele, S., Hou, S., Bandarenka, A.S., 2020. Enhancing the hydrogen evolution reaction activity of platinum electrodes in alkaline media using nickel–iron clusters. *Angew. Chemie Int. Ed.* 59, 10934–10938. <https://doi.org/10.1002/anie.202000383>
- Yanina, S. V, Rosso, K.M., 2008. Linked reactivity at mineral-water interfaces through bulk crystal conduction. *Science* (80-.). 320, 218–222. <https://doi.org/10.1126/science.1154833>
- Yu, J., Savage, P.E., 1998. Decomposition of formic acid under hydrothermal conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 2–10. <https://doi.org/10.1021/ie970182e>
- Zgonnik, V., 2020. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Rev.* 203, 103140. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103140>
- Zolotov, M.Y., Shock, E., 1999. Abiotic synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons on Mars. *J. Geophys. Res. E Planets* 104, 14033–14049. <https://doi.org/10.1029/1998JE000627>
- Zolotov, M.Y., Shock, E.L., 2000. An abiotic origin for hydrocarbons in the Allan Hills 84001 martian meteorite through cooling of magmatic and impact-generated gases. *Meteorit. Planet. Sci.* 35, 629–638. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2000.tb01443.x>

IX. Annexes

IX.1 Annexes chapitre I



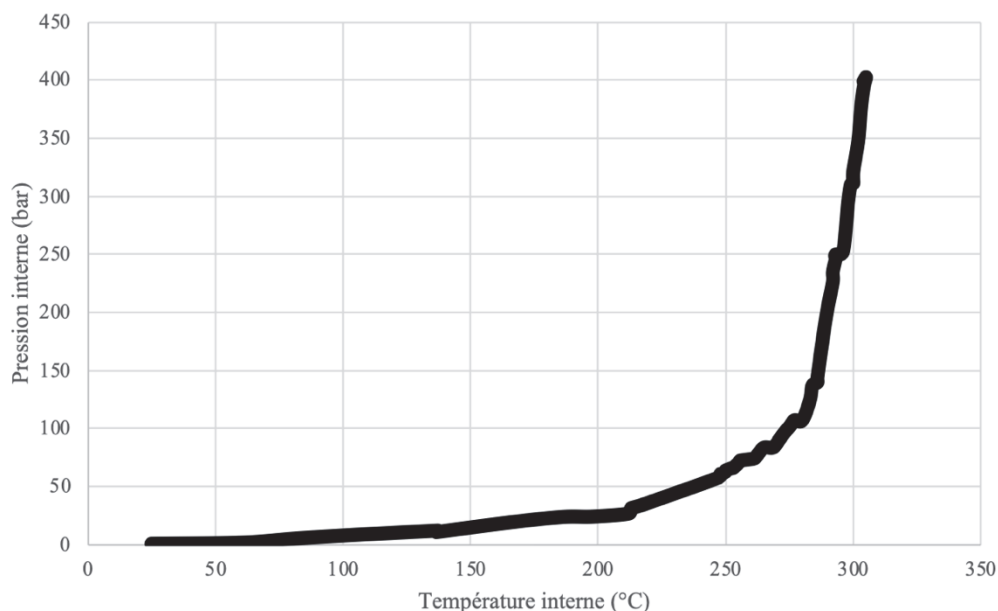
Annexe 1 Répartition de la consommation en énergie primaire en 2019 pour la France entière (DOM inclus), les données sur le nucléaire sont déduites du solde d'exportation. L'hydraulique ne prend pas en compte le pompage réalisé par les stations de transfert, ces données sont incluses dans la part du nucléaire. Les données sont issues de SDES, Bilan énergétique de la France, et du rapport « Chiffres clés de l'énergie » édition 2020, ministère de la transition écologique.



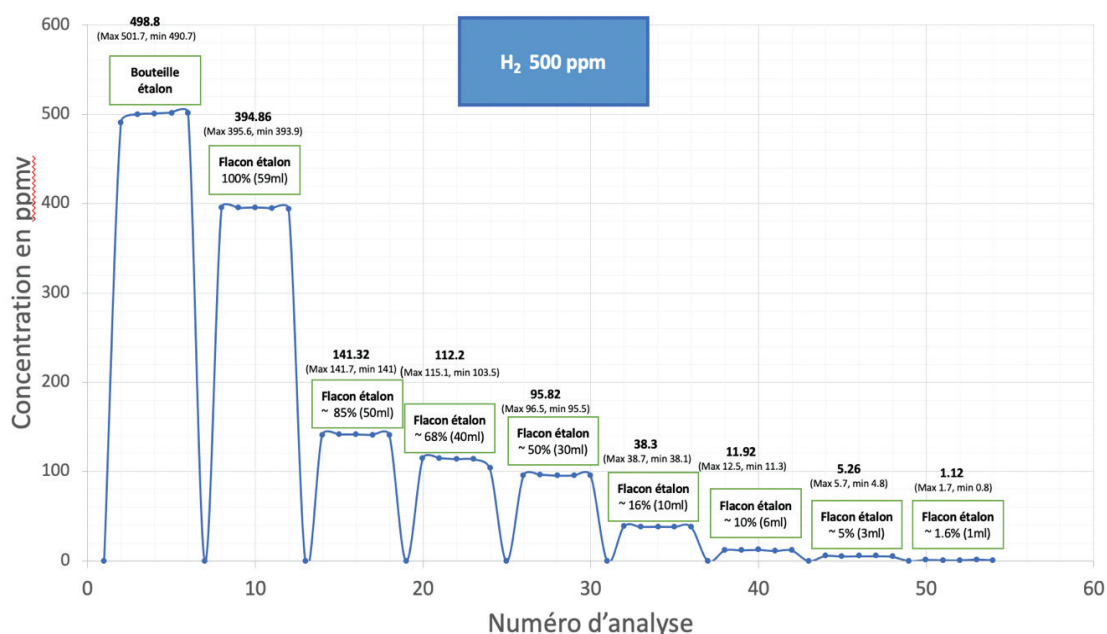
Annexe 2 Répartition des énergies primaires produites en France en 2019. Les énergies renouvelables sont séparées en deux catégories : Celles dites thermiques, qui produisent de l'énergie à partir principalement de biomasse, pompes à chaleurs, solaire thermique, et des déchets. Et celles dites électrique dont l'énergie provient principalement de l'hydraulique, éolien et photovoltaïque. Les données sont issues de SDES, Bilan énergétique de la France, et du rapport « Chiffres clés de l'énergie » édition 2020, ministère de la transition écologique.

IX.2 Annexes chapitre III

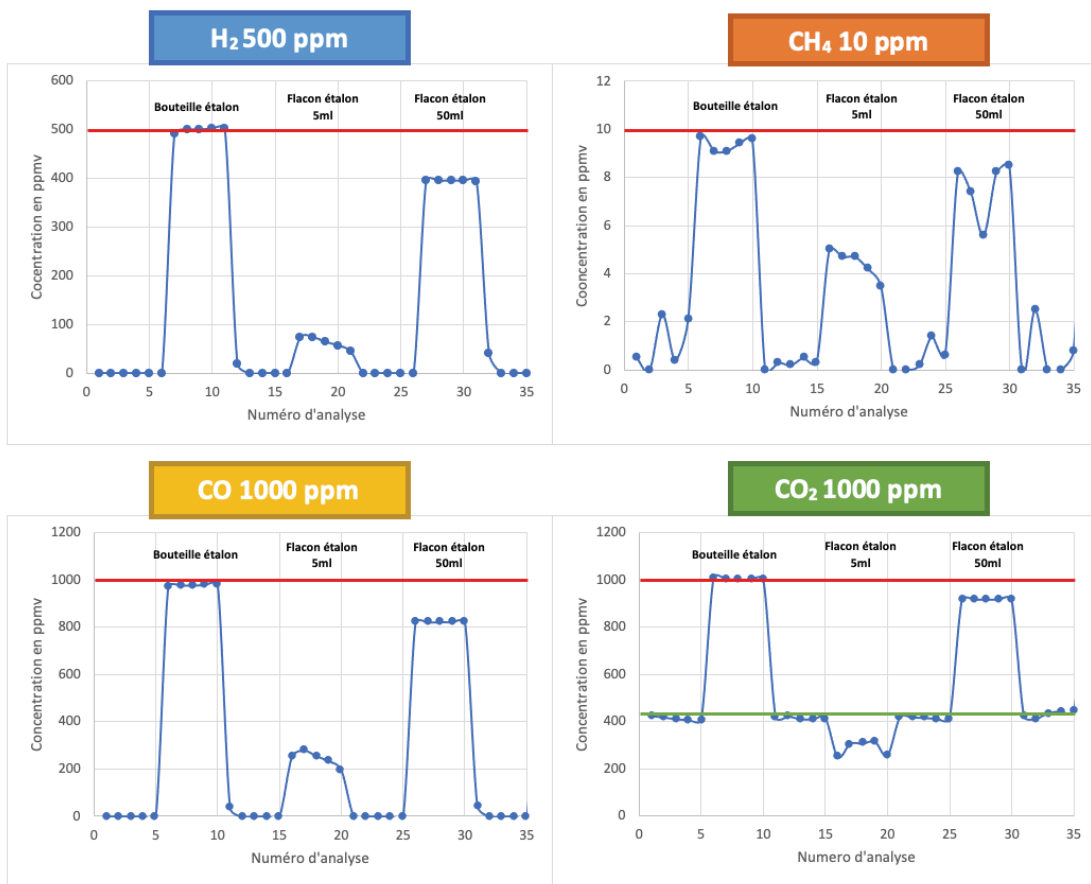
Suivie de l'évolution de la pression en fonction de la température pour un remplissage de 3,25 litres sur 5 litres afin d'atteindre 300 bars à 300 °C



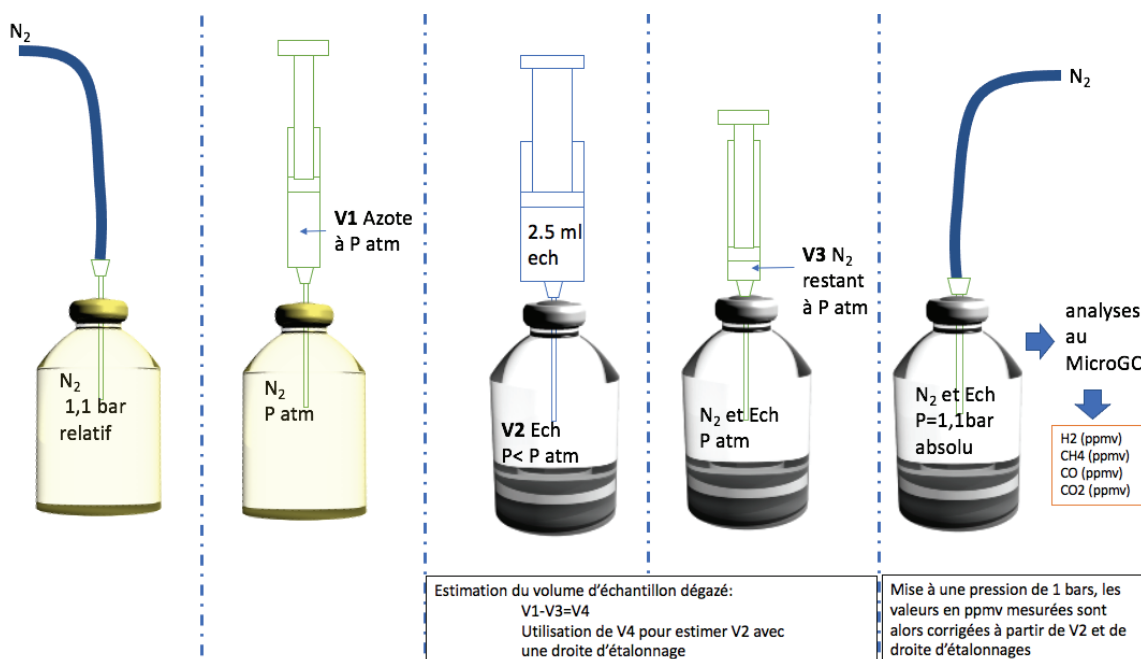
Annexe 3 Exemple de courbe isochore utilisée pour calibrer la pression en fonction de la température de chauffe dans le réacteur de 5 l. Celui-ci contenait 3 cellules en titane et 3,25 litres d'eau et a été utilisé à 300 bars à 300 °C. Plusieurs abaques expérimentaux sont présents au laboratoire avec 1, 2 ou 3 cellules en titane et pour des volumes d'eau variables dans la cuve.



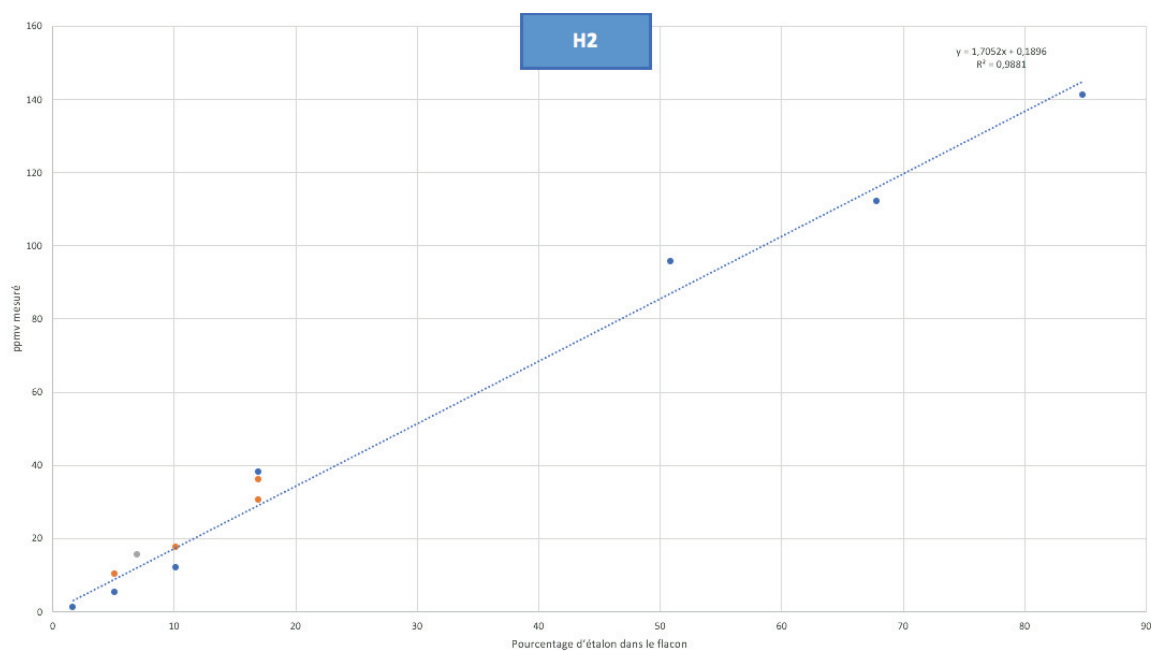
Annexe 4 Exemples d'analyses de l'H₂ du gaz étalon en fonction du volume de gaz étalon dilués de différents facteurs dans un flacon de 50 ml. Les valeurs permettent d'obtenir une droite d'étalonnage permettant de corriger la valeur quantifiée en fonction du volume de gaz présent dans l'échantillon.



Annexe 5 Tests d'analyse d'un gaz étalon à 1,1 bar relatif contenu dans des flacons de différents volumes (bouteille ~ volume infini). Lorsque le volume est fini, les analyses impactent sur la pression et sur la quantification (valeurs mais pas la reproductibilité), et lorsque le volume est très petit, la chute de pression créée par l'analyse est visible sur la précision de la mesure qui chute.

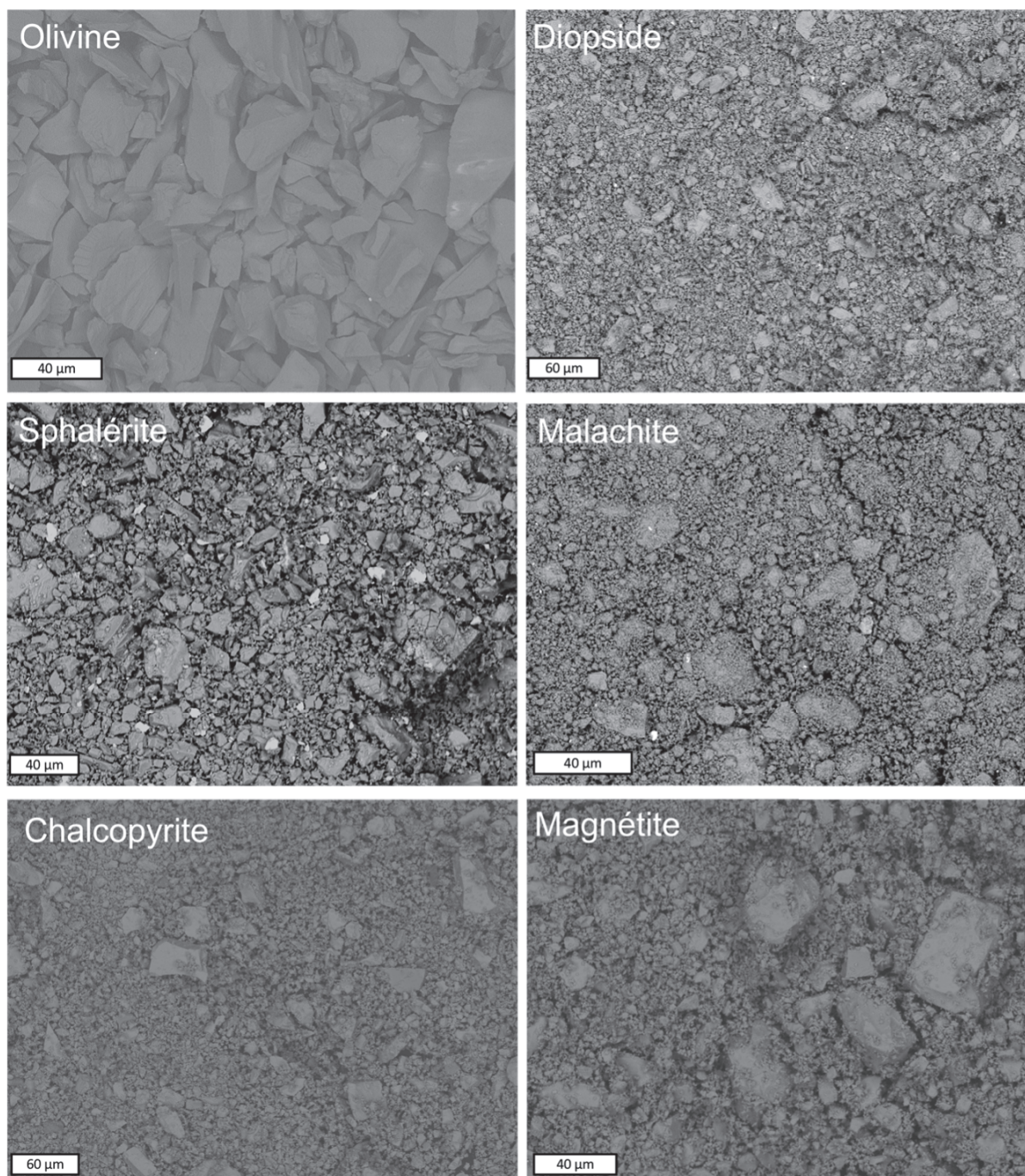


Annexe 6 Schéma explicatif du protocole utilisé pour estimer le volume de gaz de l'échantillon.

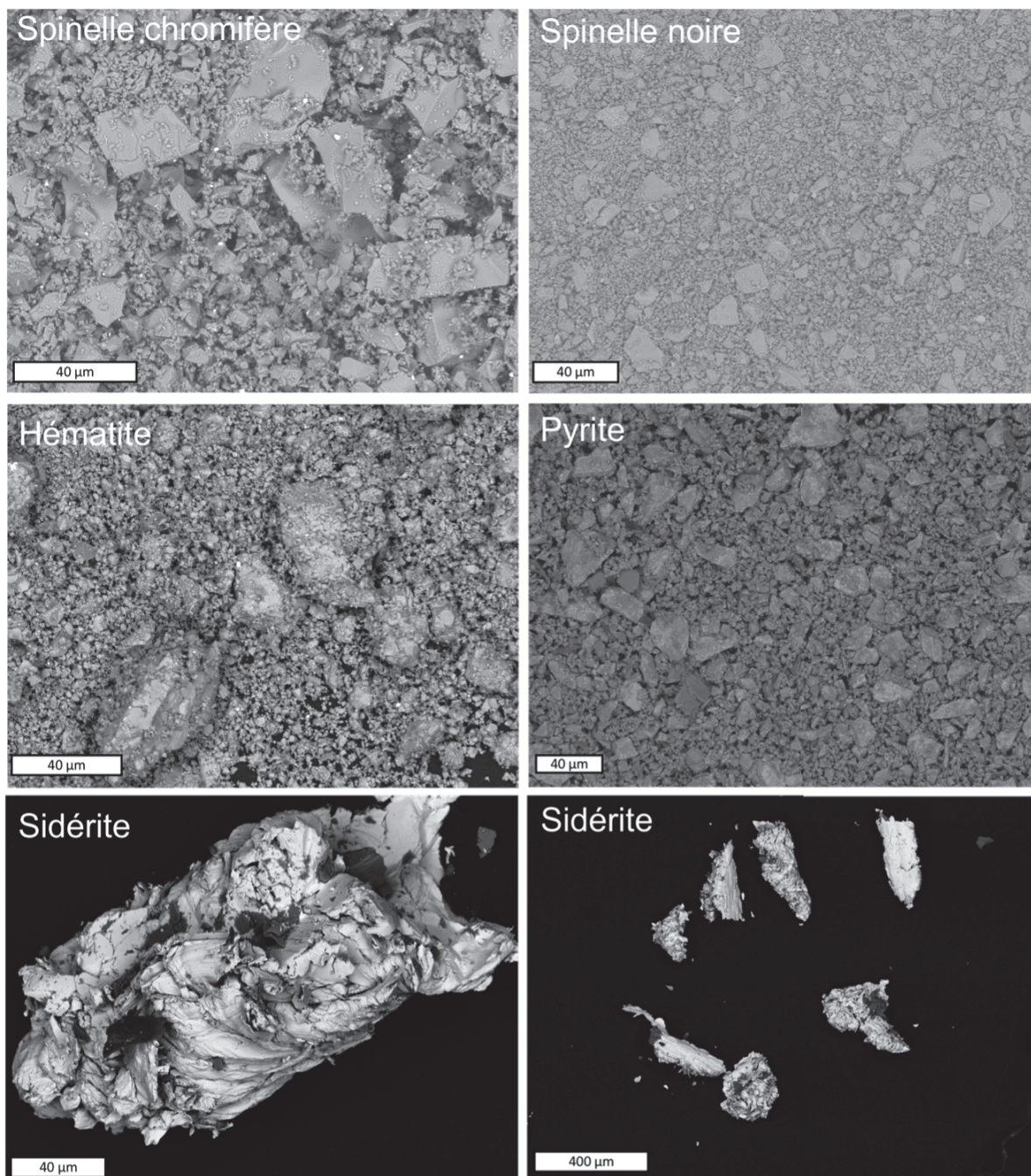


Annexe 7 Exemple de droite de calibration utilisé pour corriger les valeurs d'H₂ mesurée de la dilution

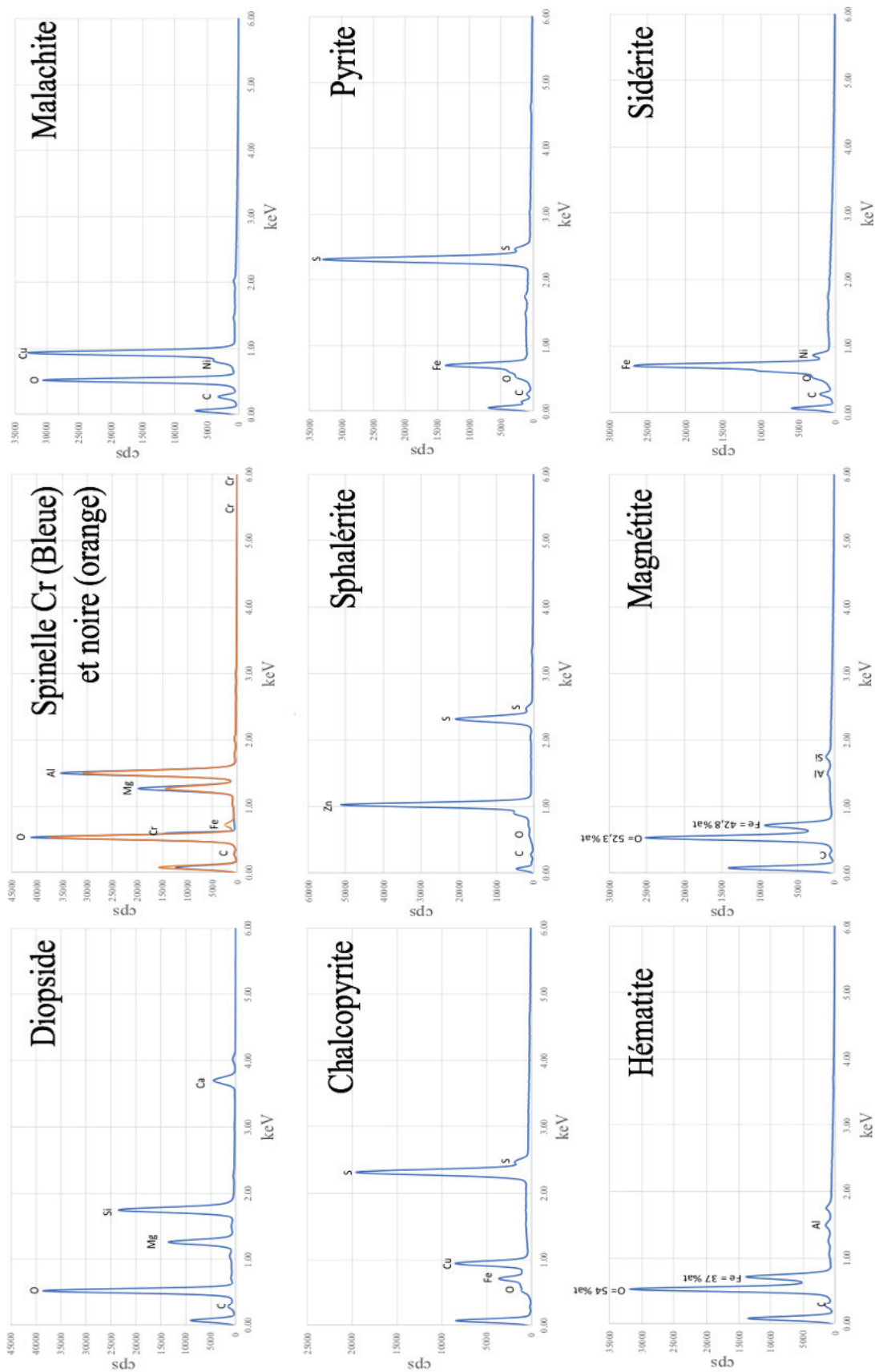
IX.3 Annexes chapitre V



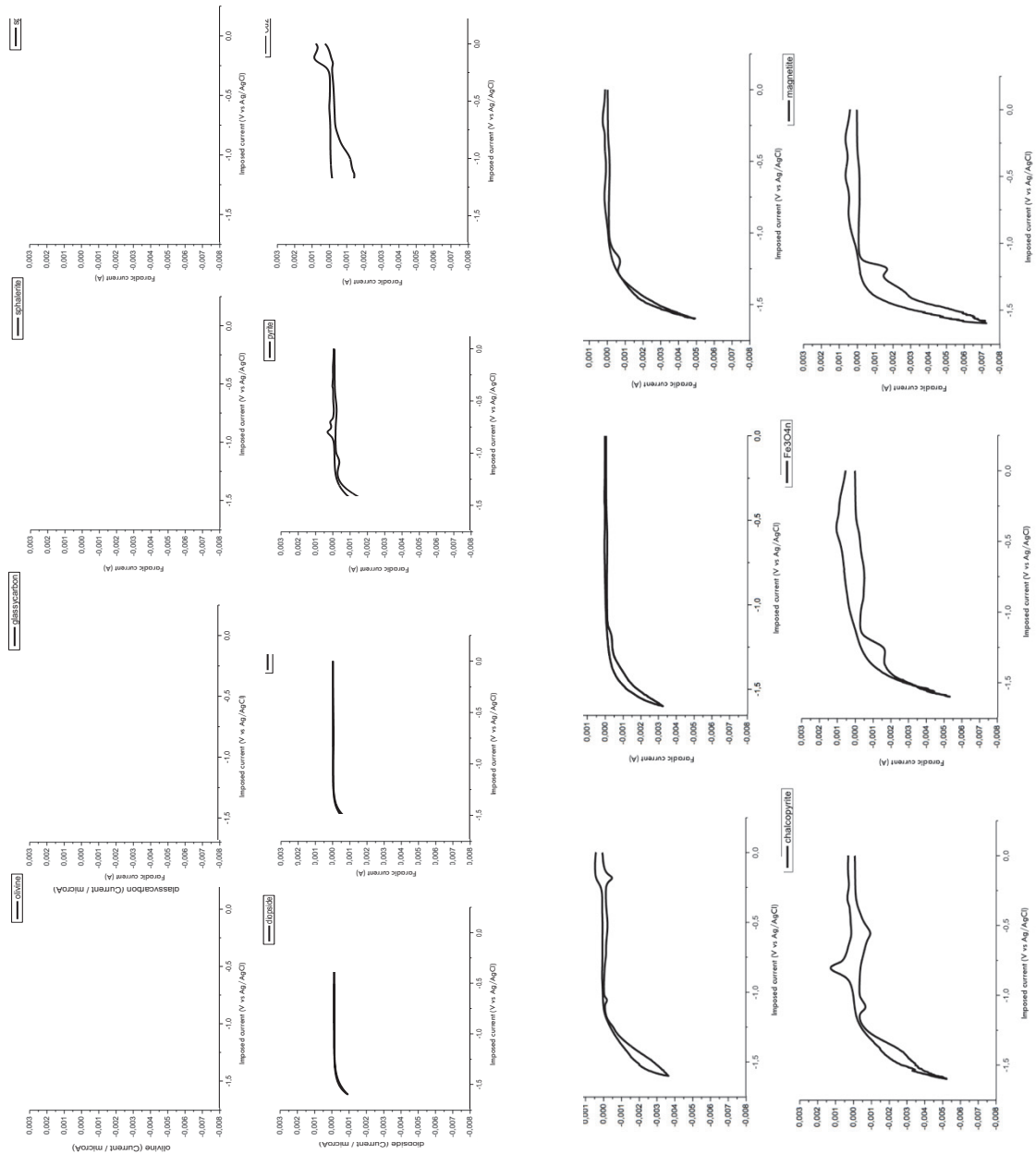
Annexe 8 Images MEB des poudres (AsB) utilisées pour les expériences d'électrochimies. A l'exception de l'olivine, les poudres n'ont pas été lavées ni rincées ce qui explique la présence d'une large gamme de granulométrie allant de 40 μm à quelques μm. Les poudres sont chimiquement homogènes et présentent quelques traces de WC liées au broyage.



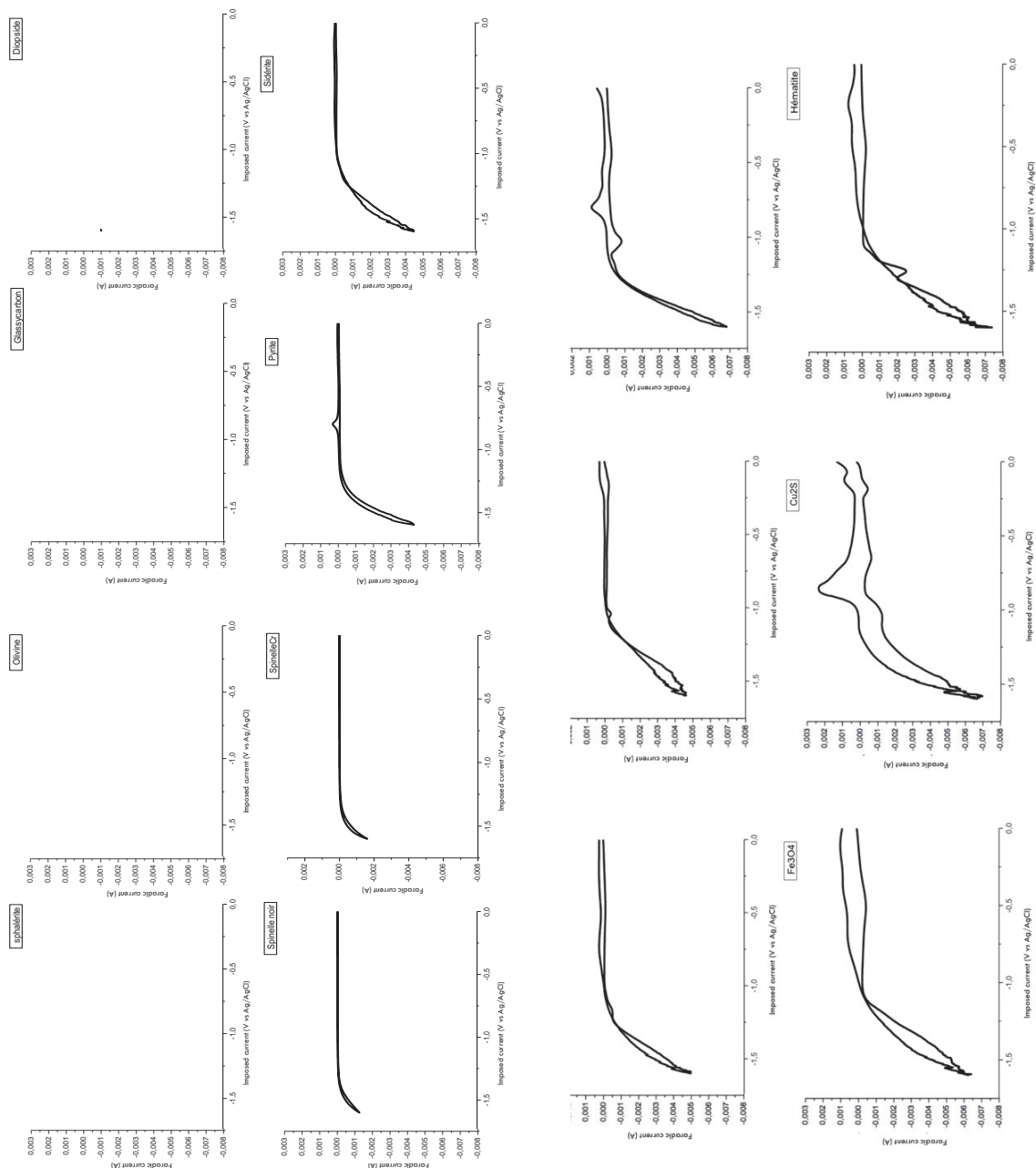
Annexe 9 Images MEB des poudres (AsB) utilisées pour les expériences d'électrochimies. A l'exception de la sidérite (seules les plus grosses limailles ont été imagées, les poudres ont d'une large gamme de granulométrie allant de 40 μm à quelques μm. Les poudres sont chimiquement homogènes et présentent quelques traces de WC liées au broyage, ou de SiC pour la sidérite (grains gris foncé).



Annexe 10 Exemple d'analyse EDX des poudres initiales utilisées pour les expériences d'électrochimie (tension de 10 keV, non métallisées).

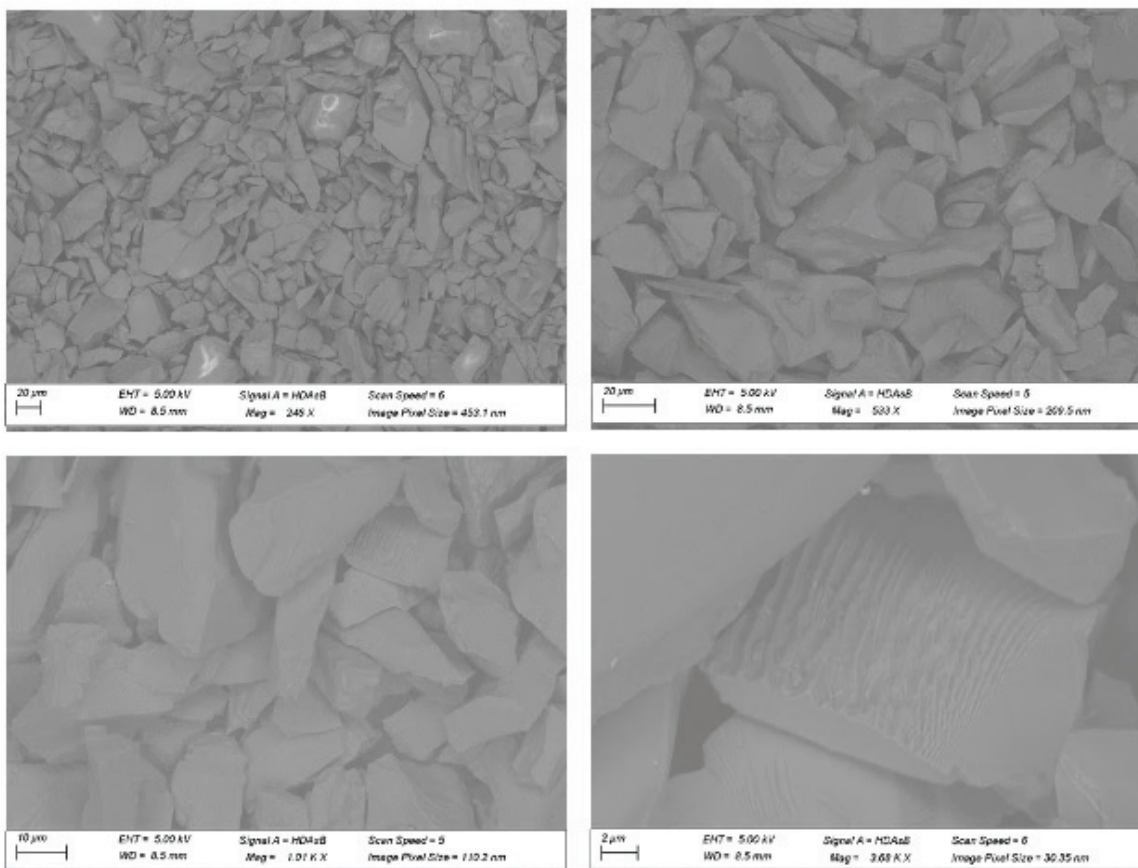


Annexe 11 Voltammogramme individuel de chaque échantillons testés et tracés suivant les mêmes valeurs d'ordonnés pour une comparaison directe (vitesse de balayage de $100 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$). De haut à gauche, au bas à droite on retrouve une classification relative de leur potentiel catalytique déterminé par la voltammétrie cyclique dans des conditions favorables à la réduction de l'eau par hydrolyse (sous atmosphère d'argon).



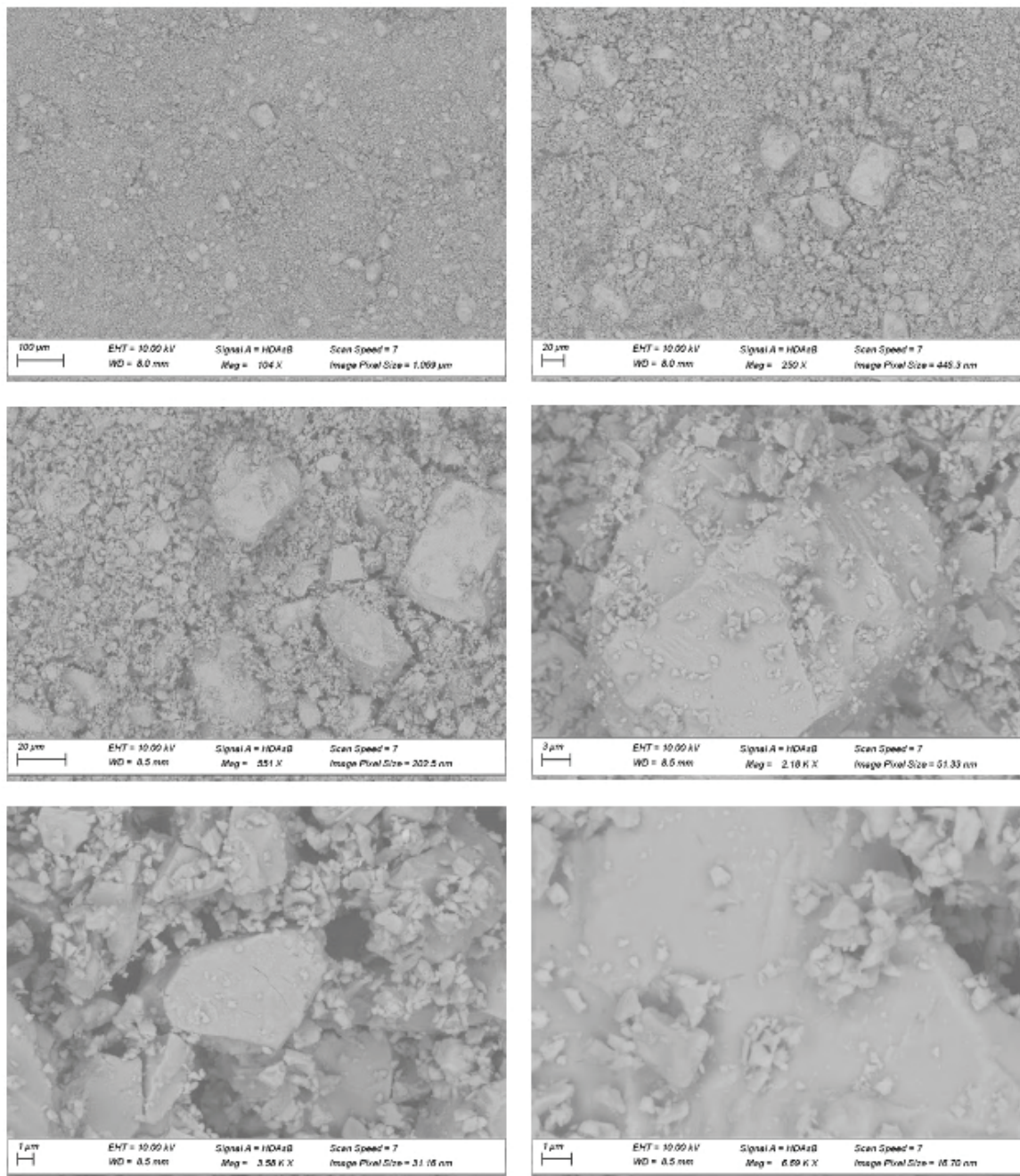
Annexe 12 Voltammogramme individuel de chaque échantillons testés et tracés suivant les mêmes valeurs d'ordonnés pour une comparaison directe (vitesse de balayage de 100 mv.s^{-1}). De haut à gauche, au bas à droite on retrouve une classification relative de leur potentiel catalytique déterminé par la voltammétrie cyclique dans des conditions favorables à la réduction conjointe du CO_2 et de l'eau par hydrolyse (sous atmosphère de CO_2).

Poudre initiale péridotite de borée



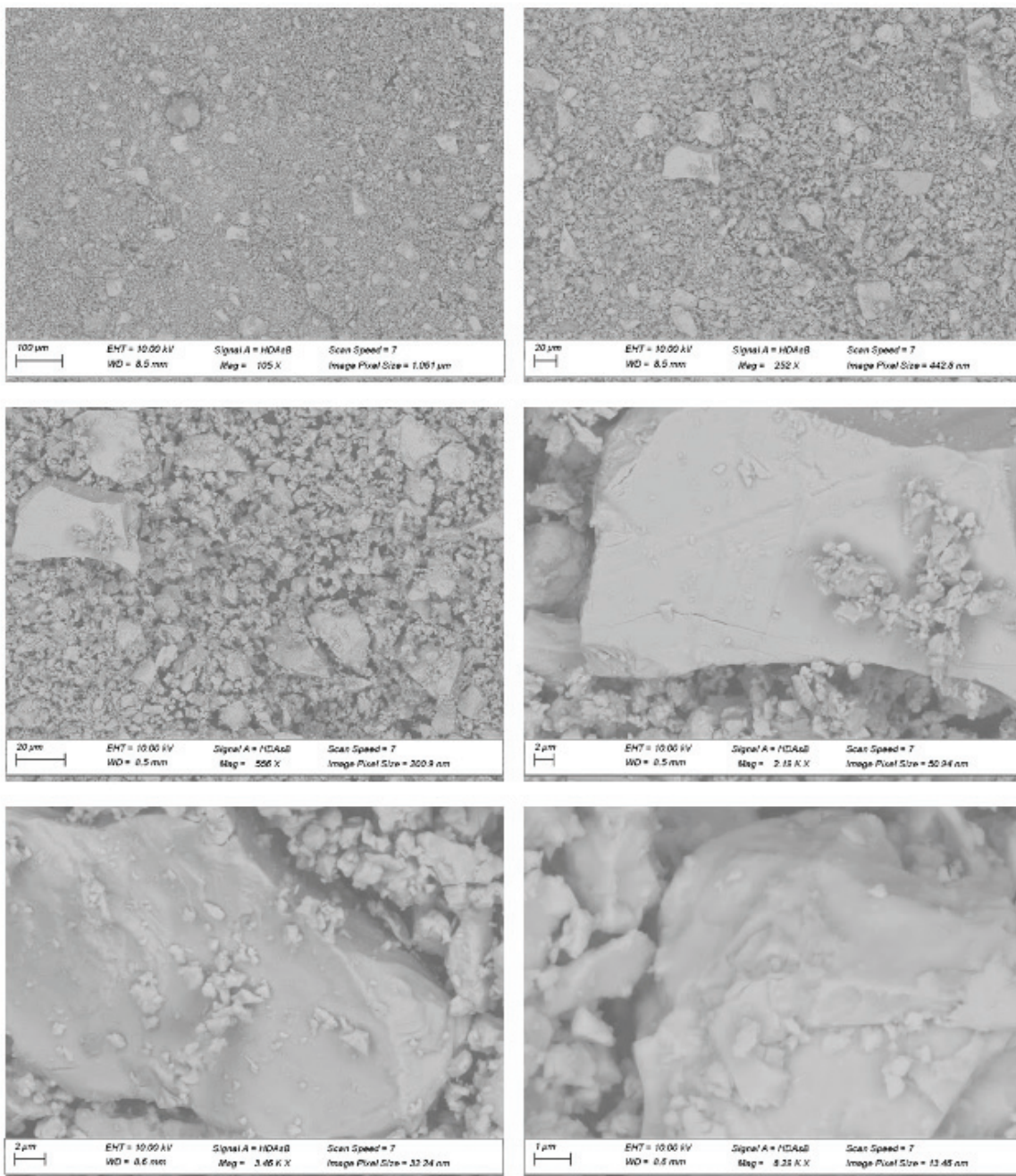
Annexe 13 Mosaïque d'images MEB à différents grossissements de la poudre de péridotite de départ utilisée dans les expériences, ici la poudre représente une section inférieure à 40 microns.

Poudre initiale magnétite

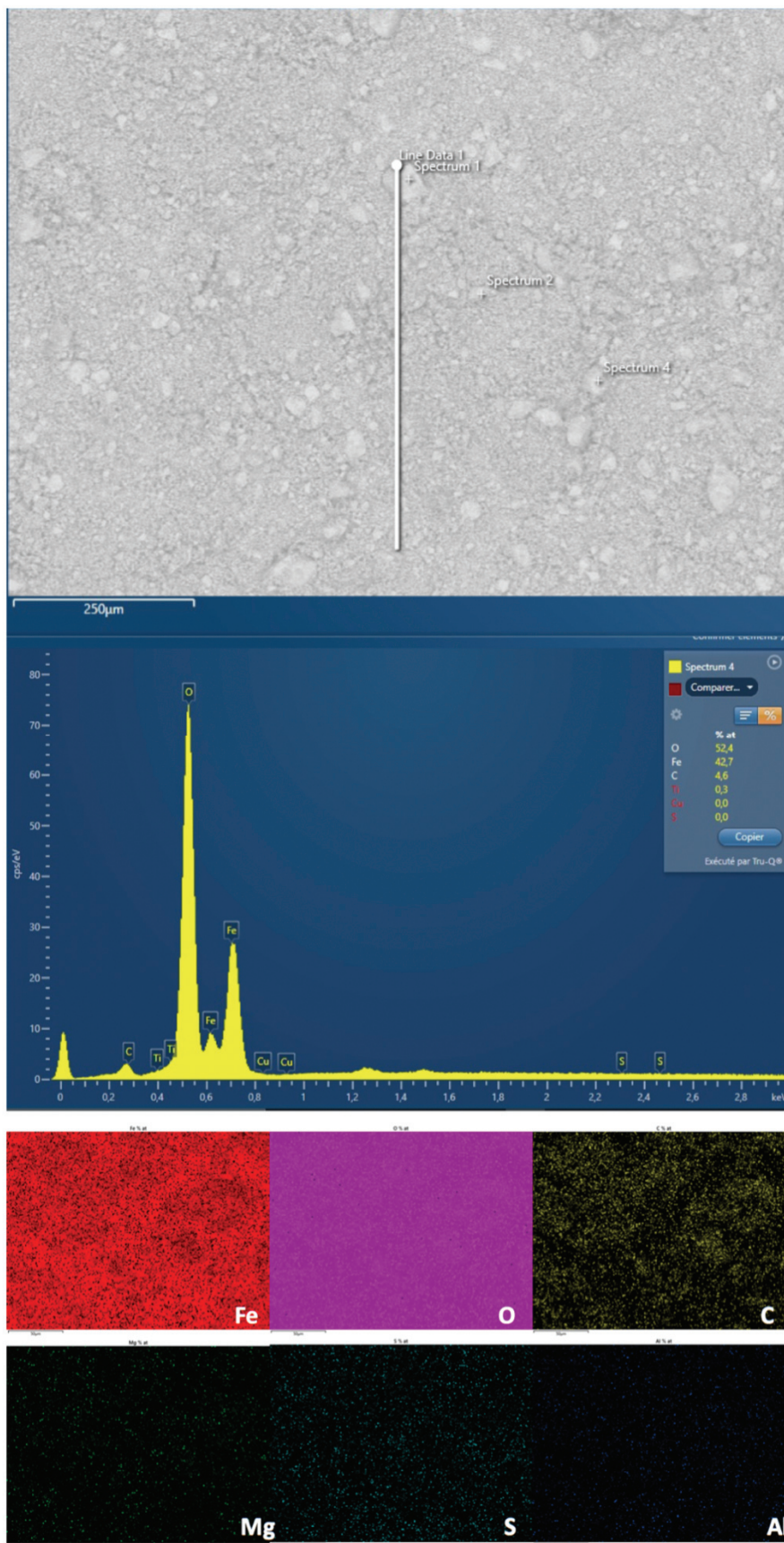


Annexe 14 Mosaïque d'image MEB à différents grossissements de la poudre de magnérite utilisée dans les expériences d'électrochimie et de serpentisation.

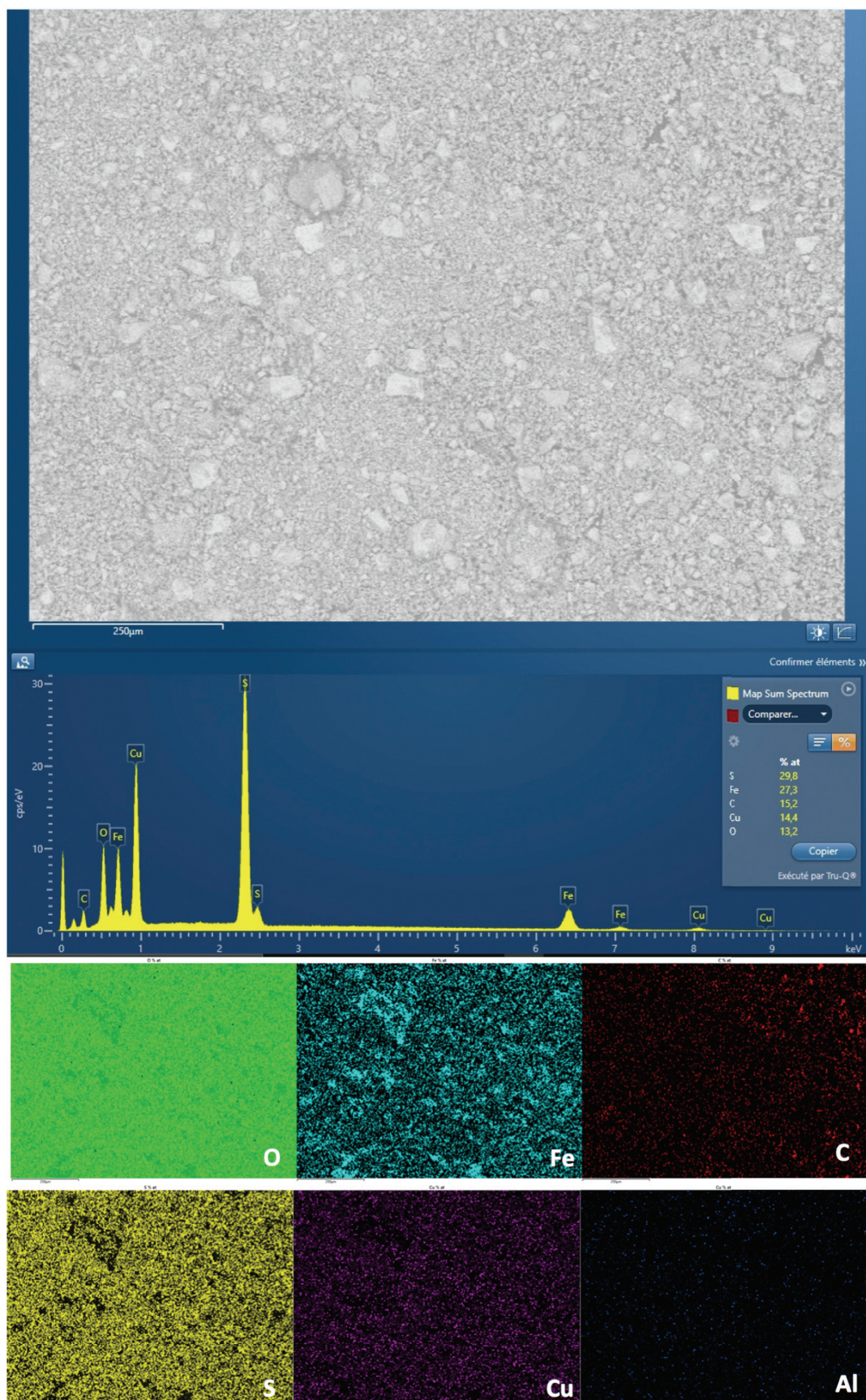
Poudre initiale chalcoppyrite



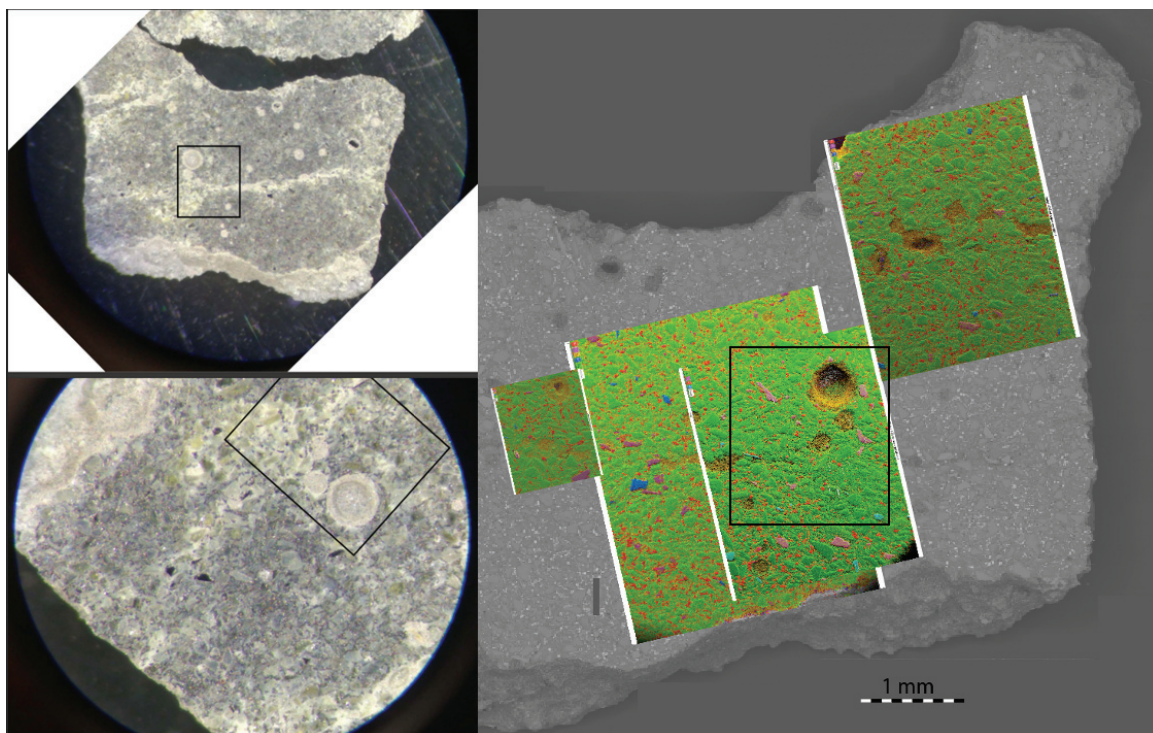
Annexe 15 Mosaïque d'image MEB à différents grossissements de la poudre de chalcoppyrite utilisée dans les expériences d'électrochimie et de serpentinisation.



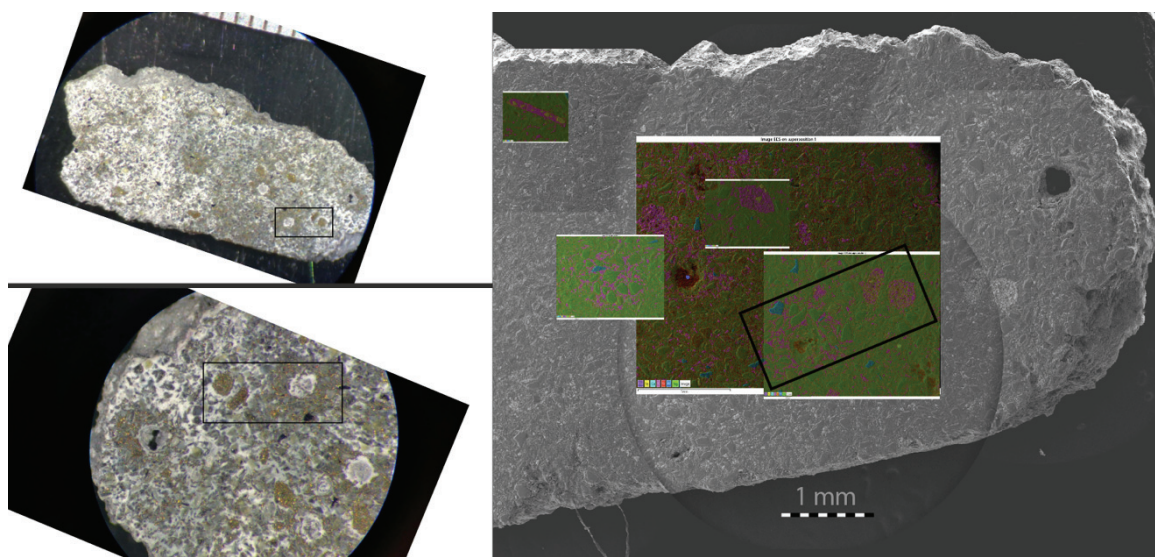
Annexe 16 Spectre moyen et cartographie EDX de la poudre de magnétite initiale



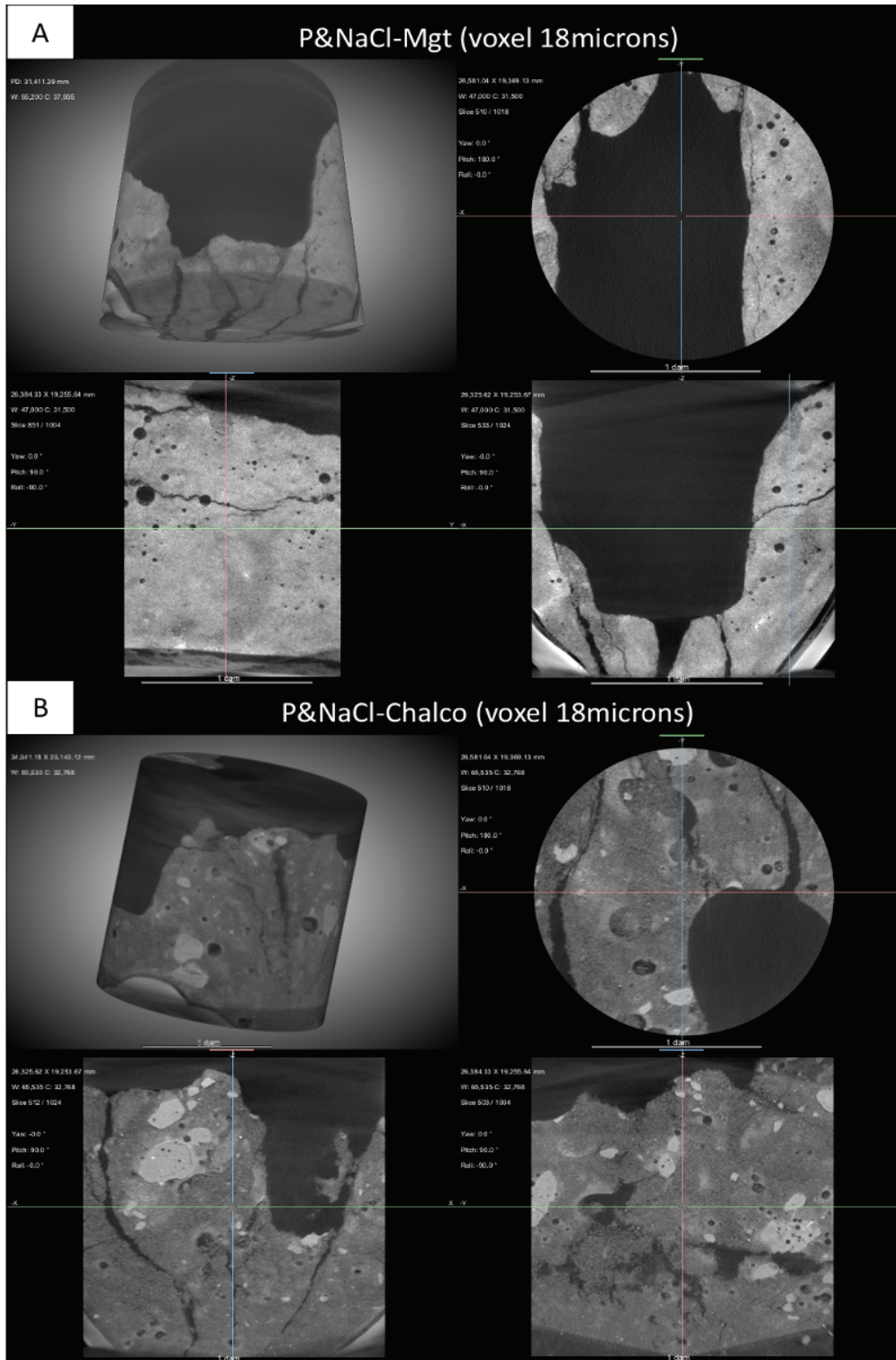
Annexe 17 Spectre moyen et cartographie EDX de la poudre de chalcopyrite initiale



Annexe 18 Mosaïque MEB associée aux images faites à la loupe binoculaire et a des cartographies élémentaires EDX. Les couleurs sont les suivantes : rouge pour le fer, rose pour le calcium, orange pour le silicium, bleu pour l'aluminium et vert pour le magnésium. Les clinopyroxènes apparaissent en rose, les magnétites en rouge, les spinelles en bleu, et les autres minéraux ferromagnésiens (olivine, orthopyroxènes et serpentines) en vert.



Annexe 19 Mosaïque MEB associée aux images faites à la loupe binoculaire et a des cartographies élémentaires EDX. Les couleurs sont les suivantes : violet pour le cuivre, rose pour le soufre, jaune pour le fer, bleu clair pour le calcium, rose pour le soufre, rouge pour le silicium, bleu foncé pour l'aluminium, et vert pour le magnésium. Les clinopyroxènes apparaissent en bleu, les magnétites en jaune, la chalcoppyrite en violet-rose et les autres minéraux ferromagnésiens (olivine, orthopyroxènes et serpentines) en vert.



Annexe 20 Exemples de projection 3D et 2D des microtomographies de P&NaCl-Mgt (A) et P&NaCl-Chalco (B). Elles imagent le fond des cellules en titanes après les premiers échantillonnages ayant mis en évidence la formation des géodes submillimétrique. Les paramètres d'acquisitions sont : Tension (40kV), Filtre (HE3), Puissance (10W), Temps d'exposition (6s), nombres de projections (1601), Binning (2), Taille des images (1024/1024), taille de voxel (18 microns), grandissement optique (X0,4). Les zones les plus claires correspondent aux zones riches en magnétite/chalcopyrite.

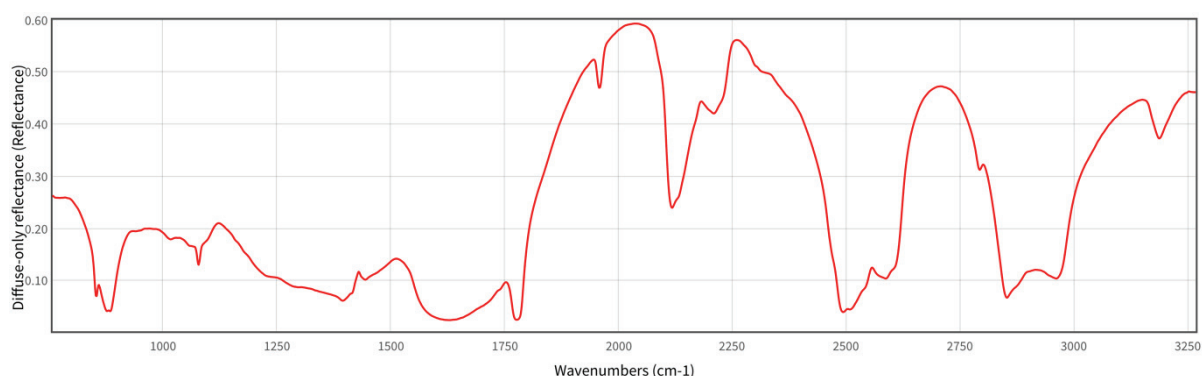
IX.4 Annexes chapitre VI

		GCCIRMS /PICARRO Gas isotopic analysis								
		13C (%)CO2			13C (%)CH4			13C (%)C2H6		
number of injections		13C (‰)	13C (‰)	1σ	13C (‰)	13C (‰)	1σ	13C (‰)	13C (‰)	1σ
Mineral-free	GCCIRMS	4	80.7	357448.1	17551.5					
P&Formate1	GCCIRMS		9.1	8007.8		1.4	260.7		552.6	
	Picarro					260.8	1.7			
P&Formate2	GCCIRMS	4	32.5	42129.7	359	1.5	389.6	9.8	2.1	900.2
	Picarro	3				431.7	2.1			21.4
P&Formate3	GCCIRMS	3	13	6 778.0	8.0	79	213 366.3	70.3		
	Picarro	3	12.7	12013.9		76.5	290539.0	17821.8		
						869498.3	44088.9			

Annexe 21 Données issue de l'analyse isotopique du carbone dans la phase gaz (GCCIRMS/Picarro, coll. O. Sissmann).

	P&Formate 1	P&Formate 2	P&Formate 3
Duration (d)	71	119	139 => 180
	2 months	4 months	4.5 months + 2 at 25 °C
Peridotite wt%			
Olivine*	75		56
Pyroxene*	6		6
Spinel	3		6
Serpentinization products wt%			
Magnetite	1		2
Serpentine (Lz-Chr)*	+++		++++
Carbonates	3		7

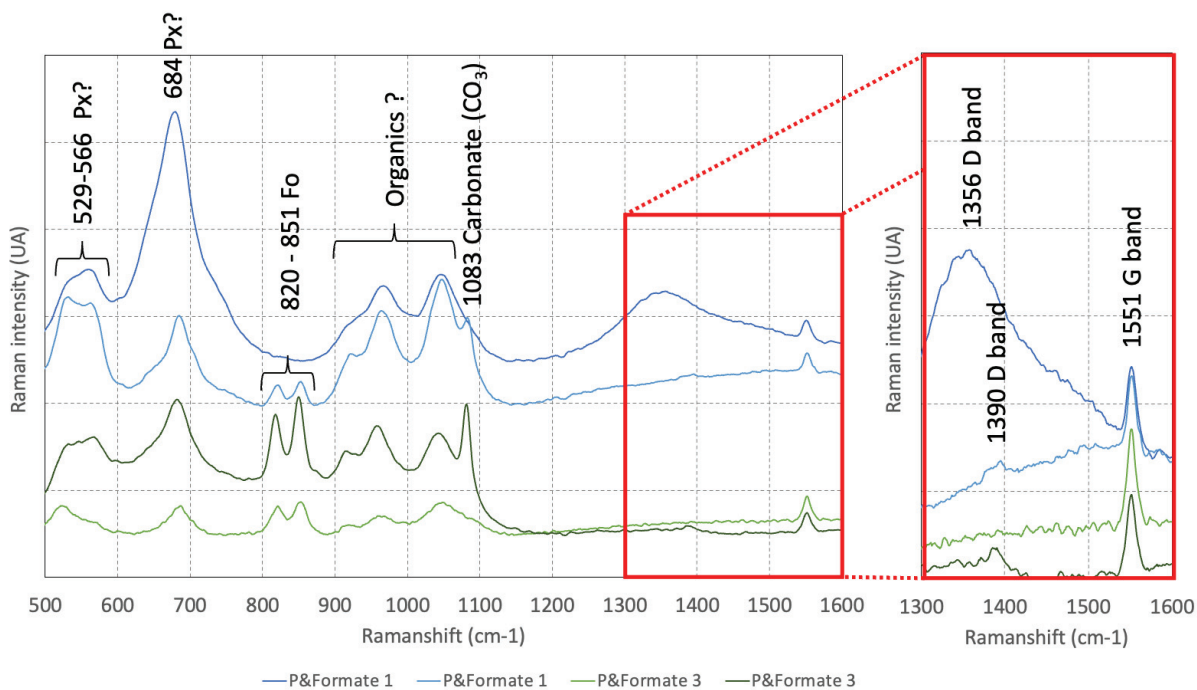
Annexe 22 Analyses DRX, les estimations de concentrations des différentes phases sont exprimées en +, la serpentine étant difficile à ressortir des olivines et pyroxènes ne permet pas une bonne quantification, celle-ci est obtenue à partir des données BULK.



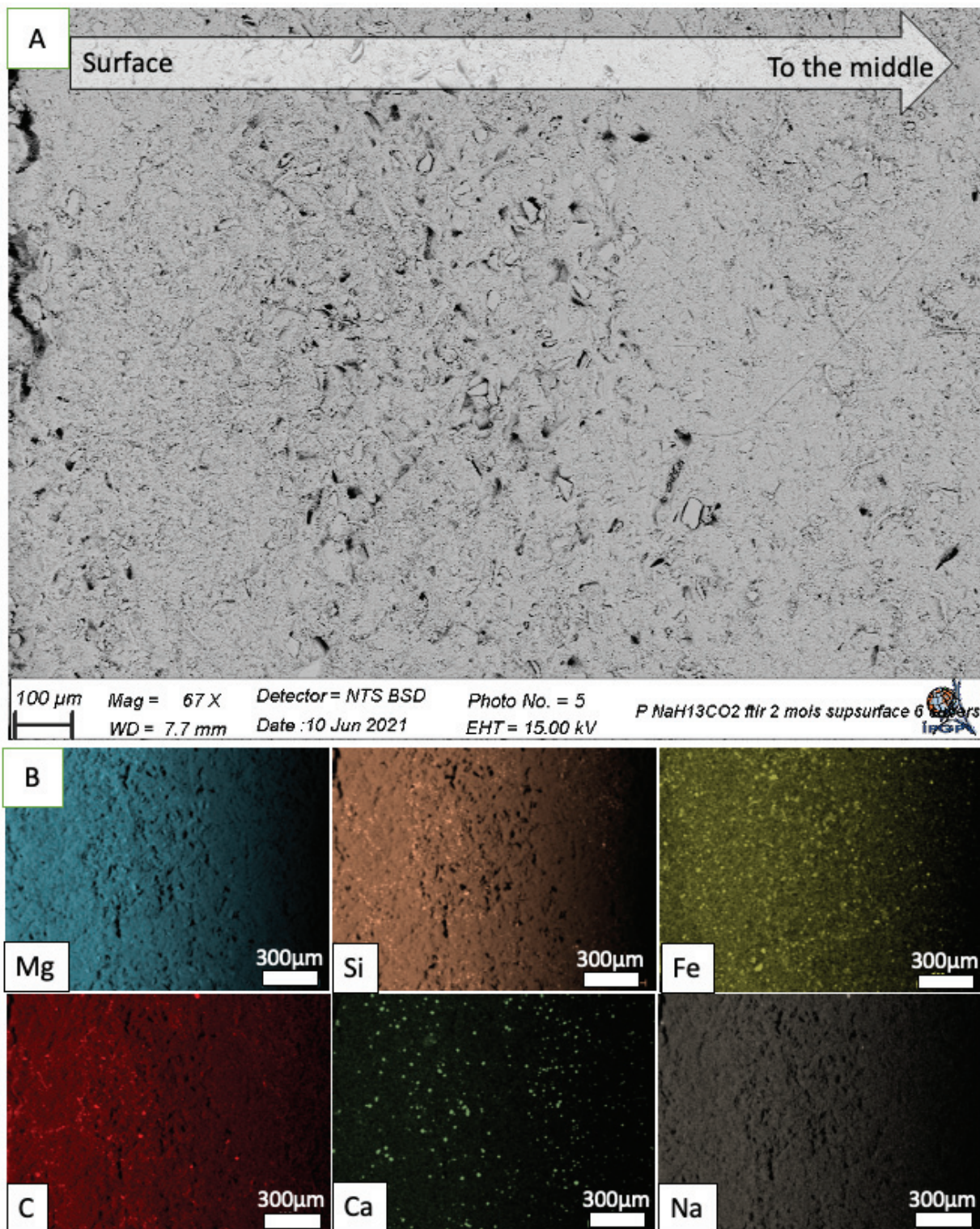
Annexe 23 Spectre FTIR de Natrite, Données issues de la Base de Données de référence NIST 69 : WebBook de Chimie NIST <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C497198&Contrib=IARPA-IR-S&Type=IR-SPEC&Index=0> (consulté le 6 avril 2022).

Echantillon	Zone	Resolution	Accumulations	Aperture	Map step	Nbre of points	Nbre de spectres exploitables	AIRE (mm2)
P+NaH13CO2 2 mois Fond deseipaisi BM2						TOTAL EN RESOLUTION 50 µm	1512	3.78
						TOTAL EN RESOLUTION 20 µm	210	0.084
P+NaH13CO2 2 mois Fond deseipaisi chip1 BM2	1	8	128	50 x 50	50 x 50	1050	1050	2.625
P+NaH13CO2 2 mois Fond deseipaisi chip2 BM2	2	8	128	50 x 50	50 x 50	462	462	1.155
P+NaH13CO2 2 mois Fond deseipaisi chip2 BM2	2	8	256	20 x 20	20 x 20	210	210	0.084
P+NaH13CO2 2 mois 1-5-2 cm prof parallele BM4						TOTAL EN RESOLUTION 50 µm	844	2.11
						TOTAL EN RESOLUTION 20 µm	1558	0.6232
P+NaH13CO2 2 mois 1-5-2 cm prof parallele chip1 BM4	1	8	256	20 x 20	20 x 20	3724	1142	0.4568
P+NaH13CO2 2 mois 1-5-2 cm prof parallele chip2 BM4	2	8	256	50 x 50	50 x 50	209	209	0.5225
P+NaH13CO2 2 mois 1-5-2 cm prof parallele chip2 BM4	2	8	128	50 x 50	50 x 50	77	77	0.1925
P+NaH13CO2 2 mois 1-5-2 cm prof parallele chip2 BM4	2	8	256	20 x 20	20 x 20	416	416	0.1664
P+NaH13CO2 2 mois 1-5-2 cm prof parallele chip1 BM4	1bis	8	128	50 x 50	50 x 50	152	152	0.38
P+NaH13CO2 2 mois 1-5-2 cm prof parallele chip1 BM4	1bis	8	128	50 x 50	50 x 50	406	406	1.015
P+NaH13CO2 2 mois sup surface BM6						TOTAL EN RESOLUTION 50 µm	1722	4.305
						TOTAL EN RESOLUTION 20 µm	2110	0.844
P+NaH13CO2 2 mois sup surface chip1 BM6	1	8	256	20 x 20	20 x 20	1742	1742	0.6968
P+NaH13CO2 2 mois sup surface chip2 BM6	2	8	128	50 x 50	50 x 50	966	966	2.415
P+NaH13CO2 2 mois sup surface ex chip2 BM6	Ex 2	8	128	50 x 50	50 x 50	756	756	1.89
P+NaH13CO2 2 mois sup surface ex chip2 BM6	Ex 2	8	256	20 x 20	20 x 20	368	368	0.1472
P+NaH13CO2 4 mois surface moyennee BM3						TOTAL EN RESOLUTION 100 µm	945	9.45
P+NaH13CO2 4 mois surface moyennee BM3	1	8	128	100 x 100	100 x 100	1008	546	5.46
P+NaH13CO2 4 mois surface moyennee BM3	2	8	128	100 x 100	100 x 100	399	399	3.99
P+NaH13CO2 4 mois sup surface BM5						TOTAL EN RESOLUTION 100 µm	252	2.52
P+NaH13CO2 4 mois sup surface BM5	1	8	128	100 x 100	100 x 100	252	252	2.52

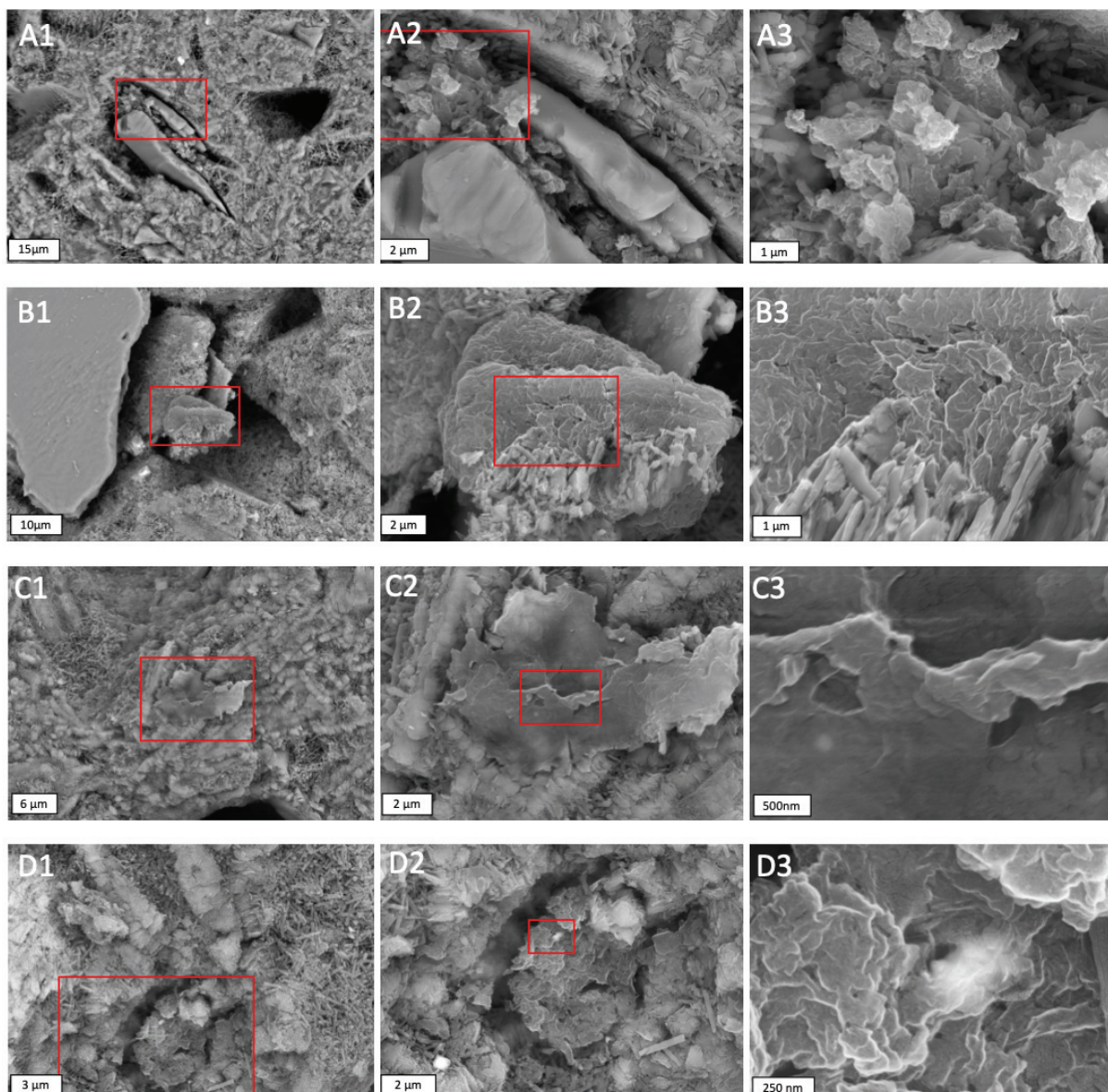
Annexe 24 Tableau résumant l'ensemble des analyses FTIR réalisées sur les échantillons P&Formatel (2 mois) et 3 (4mois).



Annexe 25 Spectres Raman UV type obtenus sur des zones de quelques microns carré observés pour P&Formate1 et 3. Les bandes associées aux composés organiques entre 900 et 1050 cm-1 sont à préciser. Les abréviations utilisées sont : Px pour pyroxène et Fo pour forstérite.



Annexe 26 Image MEB et analyse EDX associée d'une section polie de P&FormateI. Cette zone à grande échelle démontre l'uniformité et l'absence de corrélation systématique entre le carbone et les autres éléments. Cette zone provient d'un échantillon de sub-surface (la surface au contact avec la solution est sur le bord gauche de l'image (A) recouvrant une profondeur d'environ 1, 5 cm. Les cartographies élémentaires sont présentées dans la mosaïque d'image (B).



Annexe 27 Exemple de différents carbones condensés observés dans l'expérience P&Formate1 à différents grandissements (encadré rouge des séries A, B, C et D), et obtenu avec un détecteur NTS BSD a 15 kV. Les échantillons A et B proviennent de la partie supérieure à P&Formate 1 (quelques dizaines de millimètres de profondeur), le C d'une zone plus profonde avant le milieu, et le D de la partie inférieure (à plus de 1 cm du fond).