



HAL
open science

Mécanismes et cinétique de production d'H₂ à basse température : Application au bassin de São Francisco (Brésil)

William Carlin

► **To cite this version:**

William Carlin. Mécanismes et cinétique de production d'H₂ à basse température : Application au bassin de São Francisco (Brésil). Sciences de la Terre. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALU019 . tel-04207229

HAL Id: tel-04207229

<https://theses.hal.science/tel-04207229>

Submitted on 14 Sep 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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : STEP - Sciences de la Terre de l'Environnement et des Planètes

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Environnement

Unité de recherche : Institut des Sciences de la Terre

**Mécanismes et cinétique de production d'H₂ à basse température :
Application au bassin de São Francisco (Brésil)**

**Mechanisms and kinetics of H₂ production at low temperature:
Application to São Francisco basin (Brazil)**

Présentée par :

William CARLIN

Direction de thèse :

Fabrice BRUNET
DIRECTEUR DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Laurent JEANNIN

Co-directeur de thèse

Rapporteurs :

Manuel MUNOZ
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Montpellier

Isabelle MARTINEZ
MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université Paris Cité

Thèse soutenue publiquement le **12 juin 2023**, devant le jury composé de :

Fabrice BRUNET
DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes

Directeur de thèse

Manuel MUNOZ
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Montpellier

Rapporteur

Isabelle MARTINEZ
MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université Paris Cité

Rapporteuse

Elodie DUFORNEL
DOCTEUR EN SCIENCES, ENGIE

Examinatrice

Pierre BECK
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Président

Laurent JEANNIN
DOCTEUR EN SCIENCES HDR, STORENGY

Co-directeur de thèse

Invités :

Benjamin Malvoisin
CHARGE DE RECHERCHE, CNRS

Tiphaine Fargetton
INGENIEUR, Storengy



Remerciements

Je me sens reconnaissant et chanceux d'avoir pu participer à cette aventure que l'on nomme « thèse » ou encore « doctorat ». Durant ces trois années, j'ai évolué à la fois dans le monde académique ainsi que dans celui de l'entreprise, où j'ai rencontré de nombreuses personnes.

Parmi ces personnes, je tiens tout d'abord à remercier mes encadrants académiques Fabrice Brunet et Benjamin Malvoisin, qui m'ont guidé avec bienveillance au fil de ces trois ans, et qui m'ont montré ce vers quoi je devrais tendre, tant scientifiquement qu'humainement. Ensuite, je remercie énormément Tiphaine Fargetton et Laurent Jeannin, mes encadrants industriels au sein de Storengy, pour toutes les choses qu'ils m'ont permis d'apprendre, d'approfondir et pour leur soutien permanent pendant ce beau projet.

Lorsque je suis arrivé à Grenoble, et au laboratoire ISTerre, je ne crois pas avoir connu meilleur accueil. Merci Marianna pour ton aide lors de mon installation, et merci à Boris, Marion, et Jean Baptiste pour la pizza le même soir, j'étais déjà presque en terrain familier alors.

Au laboratoire je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai collaboré, de près ou de loin, donc Martine, Bruno, Nathaniel, Valérie, Delphine, Alejandro, Rachelle, Laurent T., merci pour votre aide vos enseignements et votre bonne humeur. Bien entendu merci à tous les potes et les amitiées naissantes du 3^{ème} étage et d'ailleurs, Marion, Marianna, Lorella, Audrey, Maxime, Charbel, Elliane, Benjamin, Anta, Charline, Ahmed, Louise, Camille D., Camille L., c'est un plaisir de vous côtoyer.

Puisqu'il s'agit d'amitié, merci à tous les amis de l'ENSG, Paul, Nathanaël, Rémi, Antoine, Alex, Corentin (aka la team Gnagna), merci à Zoé, Virgile, Laurane, Mathilde B., Mathilde R., Laura, Madeleine, Kim, Cécile, Antoine P., Damien, JB, Franck, Céline, Florent, Agnès, pouvoir sortir et partager des moments avec vous c'était essentiel pendant cette période. Merci également à la team des éclés, Alex, Alizée, Killian, Julien, Paul, Anaïs pour le bon temps lors des vacances et autres weekends, et votre soutien. Enfin merci aux amis d'enfance, de Nice, de la maison, Jules, Louis c'est toujours un immense plaisir de vous retrouver.

Et bien entendu, merci à ma famille, qui m'a élevé, et qui en plus m'a donné la possibilité de pouvoir devenir, explorer, et étudier ce que je voulais, dans les meilleures conditions du monde. Merci Maman, merci Papa, et merci Loëne, je vous aime.

Alizée, toi qui es à mes côtés depuis bientôt 11 ans, et qui a vécu cette thèse de façon indirecte mais qui m'a toujours compris, encouragé et aidé, merci infiniment, je t'aime.

PS : Remerciement spécial à Paul qui m'a montré les bases du package Python « Plotly » avec lequel une grande partie des illustrations de ce manuscrit ont été réalisées.

Résumé

Parmi les processus abiotiques, il est généralement admis que les réactions de serpentinisation génèrent les quantités d'hydrogène naturel les plus importantes. Ces réactions, et plus largement les réactions couplant l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) et la réduction de H₂O en H₂, sont bien contraintes pour des températures comprises entre 200 et 400 °C. En revanche, pour des températures plus basses, les modèles thermochimiques et cinétiques sont bien moins contraints voire inexistantes. Pourtant, ces réactions d'oxydo-réduction sont souvent considérées comme pertinentes pour la production d'H₂ naturel en contexte de sub-surface (bassins intra-cratoniques, ophiolites etc.).

Dans le bassin sédimentaire intra-cratonique de São Francisco (SF), au Brésil, de l'hydrogène a été détecté en profondeur lors d'un forage, et en surface, dans le sol, au niveau de structures circulaires appelées « cercles de fées ». Malgré des températures ne dépassant pas 100 à 150 °C dans les cinq premiers kilomètres sous le bassin, la présence d'un « système hydrogène » est supposée.

L'objectif de cette thèse est de contraindre les mécanismes et les cinétiques de production d'H₂ au cours de l'altération hydrothermale (T < 200 °C) de roches contenant du fer, afin d'estimer dans quelles mesures ces processus pourraient contribuer aux quantités d'H₂ observées dans le bassin de SF.

Ainsi, dans un premier temps, nous avons réalisé une étude expérimentale de l'altération hydrothermale de la brucite ferreuse, (Mg,Fe)(OH)₂, minéral souvent invoqué quand il s'agit de production d'H₂ à basse température. Nous avons donc commencé par élaborer un protocole de synthèse chimique permettant de produire une brucite ferreuse contenant environ 20 % de fer ferreux. Ensuite cette brucite ferreuse a été mise à réagir avec de l'eau ultrapure dégazée, pour une gamme de température allant de 75 à 300 °C, dans trois types de réacteurs différents.

Les produits solides, issus des réactions au sein de réacteurs en Téflon (fO₂ intermédiaire), nous ont permis de mettre en évidence une grande réactivité de la brucite ferreuse à basse température avec, notamment, la formation d'une phase inédite de brucite

ferrique, ainsi que d'hydroxydes doubles lamellaires, par des mécanismes de compensation de charges au sein des feuillets brucitiques.

Les produits solides et gazeux analysés après la réaction de la brucite dans des capsules en or scellées ou des réacteurs en titane étanches (fO_2 très faible) nous ont permis de i) confirmer que l'oxydation de la brucite ferreuse en conditions anoxiques produit de l' H_2 même à basse température, ii) déterminer la cinétique de cette réaction, iii) corriger l'enthalpie standard de $Fe(OH)_2$ et son entropie standard.

Finalement, la dernière étape a été d'estimer le potentiel de production d' H_2 des lithologies types récoltées (calcaires, BIF, dykes mafiques, et péridotites serpentinisée) dans le bassin de SF au cours de deux missions de terrain. Une série d'expériences exploratoires d'altération hydrothermale à basse température de ces roches a été réalisée. De l' H_2 a été détectée à 200 °C pour les péridotites serpentinisées, et à partir de 250 °C pour les autres lithologies. Enfin, à partir de la porosité moyenne des roches du bassin (étude de diagraphies), de l'étude de ses aquifères, et d'hypothèses simples sur les volumes de ses roches sources d' H_2 , nous avons estimé l'ordre de grandeur des taux de production d' H_2 dans le bassin de SF. Ainsi, nous évaluons les quantités d'hydrogène naturel pouvant être produites par oxydo-réduction dans le bassin de São Francisco à environ 0.2 à 2×10^9 T. La vitesse de production moyenne sur 540 Ma serait alors comprise entre 300 et 3900 kg d' H_2 par an. Nos estimations sont inférieures aux estimations faites à partir des mesures d' H_2 en surface dans le bassin de SF, et suggèrent la nécessité d'une accumulation de l' H_2 dans un réservoir, sur plusieurs millions d'années, aux vues d'une exploitation à l'échelle industrielle.

Summary

Among abiotic processes, it is generally accepted that serpentinization reactions generate the largest quantities of natural hydrogen. These reactions, and more widely the reactions coupling the oxidation of Fe(II) to Fe(III) and the reduction of H_2O to H_2 , are well constrained for temperatures between 200 and 400 °C. On the other hand, for lower temperatures, the thermochemical and kinetic models are much less constrained or even non-existent. However, these redox reactions are often considered relevant for the production of natural H_2 in sub-surface contexts (intra-cratonic basins, ophiolites etc.).

In the São Francisco (SF) intra-cratonic sedimentary basin, in Brazil, hydrogen was detected at depth during drilling, and at the surface, in the soil, at the level of circular structures

Summary

called "fairy circles". Despite temperatures not exceeding 100 - 150 °C in the first five kilometers under the basin, the presence of a "hydrogen system" is assumed.

The objective of this thesis is to constrain the mechanisms and kinetics of H₂ production during hydrothermal alteration (T < 200 °C) of iron-bearing rocks, in order to estimate the extent to which these processes might contribute to the observed amounts of H₂ in the SF basin.

Thus, as a first step, we conducted an experimental study of the hydrothermal alteration of the iron-bearing brucite, (Mg,Fe)(OH)₂, a mineral often invoked when it comes to H₂ production at low temperatures. We thus started by elaborating a chemical synthesis protocol allowing to produce ferroan brucite containing approximately 20% of ferrous iron. Then this ferroan brucite was reacted with degassed ultrapure water, at temperatures ranging from 75 to 300 °C, in three different types of reactors.

The solid products resulting from reactions in Teflon reactors (intermediate fO₂) allowed us to show a high reactivity of ferroan brucite at low temperature with, in particular, the formation of a new phase of ferrian brucite, as well as double layered hydroxides, by charge compensation mechanisms within the brucite sheets.

The solid and gaseous products analyzed after the reaction of brucite in sealed gold capsules or tight titanium reactors (very low fO₂) allowed us to i) confirm that the oxidation of ferrous brucite under anoxic conditions produces H₂ even at low temperature, ii) determine the kinetics of this reaction, iii) correct the standard enthalpy of Fe(OH)₂ and its standard entropy.

Finally, the last step was to estimate the H₂ production potential of the lithologies collected in the SF basin (limestones, BIF, mafic dykes, and serpentinized peridotites) during two field missions. A series of exploratory low-temperature hydrothermal alteration experiments of these rocks were performed. H₂ was detected at 200 °C for serpentinized peridotites, and at T ≥ 250 °C for the other lithologies. Finally, from the average porosity of the rocks in the basin (logging study), the study of its aquifers, and simple assumptions on the volumes of its potential H₂ source rocks, we estimated the order of magnitude of H₂ production rates in the SF basin. Thus, we estimate the amount of natural hydrogen which could be produced by redox reactions in the SF basin to be about 0.2 to 2 × 10⁹ T. The average production rate over 540 Ma would then be between 300 and 3900 kg of H₂ per year. Our estimates are lower than estimates from surface H₂ measurements in the SF basin, and suggest that a prior accumulation of H₂ within a reservoir, over several million years, would be needed before considering an industrial scale exploitation.

Résumé étendu

Un nombre croissant d'études montre que les fluides naturels (liquides et gaz) sont susceptibles de contenir du dihydrogène (H_2) à des teneurs bien supérieures à celles attendues à l'équilibre avec l' H_2 atmosphérique (550 ppb). Nombre des processus naturels permettant de produire de l' H_2 ont été identifiés, étudiés et largement compris, qu'ils impliquent le vivant ou non. Parmi les processus abiotiques, il est généralement admis que les réactions de serpentinisation génèrent les quantités d'hydrogène naturel les plus importantes. Ces réactions, et plus largement les réactions d'hydratation de minéraux couplant l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) et la réduction de H_2O en H_2 , sont plutôt bien contraintes pour des températures comprises entre 200 et 400 °C. En effet, dans cette gamme de températures, les réactions de serpentinisation peuvent être simulées en laboratoire. En revanche, pour des températures plus basses, l'expérimentation de laboratoire se heurte à des limitations cinétiques et, les modèles thermochimiques et cinétiques sont, de ce fait, bien moins contraints voire inexistantes. Pourtant, les réactions d'oxydo-réduction en contexte de sub-surface (bassins intra-cratoniques, ophiolites etc.) sont souvent considérées comme pertinentes pour la production d' H_2 naturel. En effet, durant les dernières décennies, les découvertes de gisement de dihydrogène au niveau de cratons précambriens (domaine continental) se sont multipliées. C'est notamment le cas dans le bassin sédimentaire intra-cratonique de São Francisco, au Brésil, où des gaz ayant une teneur significative en H_2 ont été analysés en profondeur lors d'un forage, et en surface, dans le sol, au niveau de dépressions circulaires repérables par une faible densité du couvert végétal. Toutefois, les températures au niveau des aquifères profonds dans ce type de bassin ne dépassent probablement pas la centaine de degrés Celsius (i.e., « basse température »). Malgré ces conditions de « basse température » et aux vues des teneurs élevées d' H_2 dans les gaz échantillonnés lors des forages (30 – 40%), ainsi que du nombre important de dépressions circulaires dans le bassin, il est raisonnable de suspecter la présence d'un « système hydrogène ». Par analogie avec les systèmes pétroliers, ce système serait défini par différents compartiments : 1) une zone où l'hydrogène serait produit lors de l'interaction entre fluides et roches sources, 2) un réseau de circulation au sein duquel les fluides chargés en H_2 (dissous et/ou gazeux) pourraient migrer et possiblement voir leur concentration en H_2 diminuer lors de réactions chimiques impliquant (ou non) le vivant, pour 3) s'accumuler dans un réservoir ou bien en l'absence de barrière naturelles, migrer jusqu'à l'interface sol/atmosphère.

Pour ces travaux de thèse, nous nous sommes focalisés sur le premier point et avons estimé les quantités d'hydrogène qui pourraient être produites par réactions d'oxydoréduction

à l'échelle du bassin de São Francisco. Les principales lithologies susceptibles de produire de l' H_2 dans le bassin ont été identifiées et les propriétés des aquifères du bassin ont été passées en revue, notamment à l'aide de cartes hydro-stratigraphiques. Le rapport eau - roche qui est un paramètre essentiel pour évaluer les taux de réaction a notamment été contraint par des estimations de la porosité tout le long de la colonne sédimentaire du bassin à partir des diagraphies. En parallèle, à la faveur d'une approche expérimentale, nous avons évalué dans quelles mesures du dihydrogène pouvait être produit lors de l'altération hydrothermale de roches contenant du fer, pour des températures ≤ 200 °C (quantité d' H_2 produite et vitesse de production). Ceci nous a conduit à réaliser une étude expérimentale de l'altération hydrothermale de la brucite ferreuse, $(Mg,Fe)(OH)_2$ (Parties 2 et 3 de ce manuscrit), un minéral souvent invoqué quand il s'agit de production d' H_2 à basse température. Pour ce faire, nous avons élaboré un protocole de synthèse en conditions anoxiques pour précipiter une solution solide de brucite contenant environ 0.2 pfu de fer ferreux : $(Mg_{0.8}Fe_{0.2})(OH)_2$. Les caractéristiques cristallographiques (pureté, teneur en Fe^{2+} et Fe^{3+} , taille des domaines cohérents, occupation des sites cristallographiques) de la brucite ferreuse de synthèse ont été déterminées en combinant diffraction des rayons X (affinements de Rietveld), observations en microscopie électronique à balayage (MEB), dosages colorimétriques du fer et microspectrométrie Raman. Ensuite, 18 expériences ont été réalisées en faisant réagir cette brucite ferreuse synthétique avec des solutions aqueuses dégazées dans des réacteurs en Teflon (partiellement perméables aux gaz). De plus, deux expériences ont été effectuées dans des capsules scellées en or dans des conditions où ce métal peut être considéré comme imperméable à l' H_2 . Ces 20 expériences ont été réalisées à 105 ou 130 °C. Les différents produits solides obtenus ont été analysés par les méthodes citées précédemment, et par thermogravimétrie couplée à la spectrométrie infrarouge des gaz générés. Les quantités d'hydrogène produites dans les capsules en or ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse. Nous avons ainsi mis en évidence : i) une grande réactivité de la brucite ferreuse à basse température avec, notamment, la formation d'une phase inédite de brucite ferrique, ainsi que d'hydroxydes doubles lamellaires, par des mécanismes de compensation de charges au sein des feuillets brucitiques (réacteurs en Teflon), et ii) la capacité de la brucite ferreuse à produire de l'hydrogène à 105 °C dans un système fermé où la f_{O_2} atteinte au cours de l'expérience est très faible (capsule d'or).

Suite à ces résultats, une trentaine d'expériences supplémentaires ont été réalisées, en grande partie dans des capsules en or, ainsi que dans des réacteurs en titane étanches permettant de suivre en continu l'évolution de la pression dans le système, et de réaliser plusieurs

prélèvements de gaz au cours d'une réaction. Les produits solides et gazeux de ces réactions réalisées dans la gamme 75 – 300 °C, ont été analysés par les mêmes méthodes que celles citées précédemment. Les phases minérales produites et les quantités significatives d'H₂ générées nous permettent : i) de confirmer qu'une réaction d'oxydation de la brucite ferreuse a bien lieu (brucite ferreuse = brucite appauvrie en fer(II) + hydrogène + eau) et que celle-ci produit de l'hydrogène même pour des T ≤ 100 °C ; ii) de déterminer la cinétique (réacteurs en titane) ; et iii) d'affiner l'enthalpie standard de formation pour le pôle ferreux, Fe(OH)₂, de la solution solide de brucite, et son entropie standard, par rapport aux données thermodynamiques qui étaient utilisées auparavant. A partir de ces résultats, nous avons pu développer un modèle cinétique de production d'H₂ pour simuler l'altération hydrothermale d'une péridotite serpentinisée à 50% où les deux sources d'hydrogène sont la serpentinisation de l'olivine résiduelle et l'altération de la brucite ferreuse. Ce modèle met en évidence deux régimes. Le premier correspond à un renouvellement d'eau inférieur à la valeur seuil de 6 × 10⁻⁵ kg d'eau par jour et par kilogramme de roche. La serpentinisation de l'olivine est alors la source principale d'H₂. Dans un second régime, pour des vitesses de renouvellement d'eau supérieures à cette valeur seuil, l'altération de la brucite ferreuse devient le principal contributeur à la production d'H₂. Une fuite d'hydrogène par diffusion a également été considérée mais le flux diffusif maximal estimé (1.5 × 10⁻¹² moles d'H₂/jour/g de roche) ne permet pas de favoriser la réaction de la brucite ferreuse.

Deux missions d'échantillonnage dans le bassin de São Francisco au Brésil ont été effectuées. Les roches échantillonnées ont été prélevées pour leur potentiel à produire de l'H₂ en lien avec leurs teneurs en Fe(II). Des expériences exploratoires ont été menées à ISTerre en faisant réagir les principaux types de lithologies échantillonnées (i.e., carbonates ferreux, BIF, dykes, et péridotites serpentinisées) avec de l'eau ultrapure dégazée en conditions anoxiques dans des capsules en or scellées. Les gaz produits ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse. Une production d'H₂ a été détectée à 200 °C pour les péridotites serpentinisées, et à partir de 250 °C pour les autres lithologies testées. En parallèle, l'éventuelle présence d'un « système hydrogène » dans le bassin de São Francisco a été évaluée à partir i) des données de forages et ii) d'une étude détaillée des aquifères présents dans le bassin, à partir de la littérature. Sur les puits analysés, la porosité moyenne globale est ≤ 1%, sauf en proche surface où elle peut atteindre 5 – 10% sur de faibles épaisseurs. Des aquifères sont bien présents et actifs dans le bassin, cependant les débits sont globalement très faibles en profondeur. En effet, la plupart

des aquifères profonds sont de classe 4 à 6 selon les cartes hydrogéologiques consultées, ce qui correspond à des débits $\leq 1 \text{ m}^3/\text{h}$ pour les plus faibles et $\leq 25 \text{ m}^3/\text{h}$ pour les plus importants.

Finalement, le potentiel de production d' H_2 des lithologies types rencontrées dans le bassin de SF - carbonates ferreux, BIF, dykes mafiques et péridotites largement serpentinisées (dont la production a été estimée par un calcul similaire à celui effectué dans le modèle cinétique mentionné plus tôt) - a été évalué en utilisant des contraintes simples (teneur en FeO dans les roches, masse totale de ces roches et rapports eau – roche). Les roches présentant le meilleur potentiel sont les péridotites serpentinisées et les carbonates ferreux. Pour donner un ordre de grandeur, un mètre cube de péridotites peut produire autour de 900 à 950 moles d' H_2 (Leong et al., 2023 et ce travail, respectivement). Nous avons considéré un taux de serpentinitisation variable pour les péridotites altérées du bassin de São Francisco (de 20 à 95%) avant leur réaction avec l'eau des aquifères du bassin de São Francisco. Cette hypothèse implique une production potentielle de 50 à 760 moles par m^3 de roche. Le taux de serpentinitisation initial est un paramètre clé qui porte l'essentiel de l'incertitude sur nos estimations. Nous évaluons les quantités d'hydrogène naturel pouvant être produites par oxydo-réduction dans le bassin de São Francisco à environ 0.2 à $2 \times 10^9 \text{ T}$. Cette valeur peut sembler faible au regard des estimations publiées pour la croûte précambrienne (e.g., Sherwood Lollar et al., 2014). Nous montrons toutefois que ces dernières estimations ont globalement tendance à surévaluer la production d' H_2 par oxydo-réduction en contexte intra-cratonique soit parce que les teneurs en FeO disponibles dans les roches sont surestimées soit parce que les limites thermodynamiques ne sont pas considérées.

Pour le bassin de São Francisco, en supposant une production constante depuis 540 Ma (âge estimé du début de l'altération), la vitesse de production s'élèverait à environ 300 – 3900 kg d' H_2 par an, dont 237 à 3800 kg/an produit uniquement par la serpentinitisation de l'olivine. La limite basse de ces valeurs est du même ordre de grandeur que la production annuelle d' H_2 mesurée en Oman, en considérant de 0.05 à 12 km^3 de péridotites non serpentinisées (Leong et al., 2023). Ces valeurs sont aussi cohérentes avec les résultats du modèle dans lequel l'altération de la brucite ferreuse est couplée à la serpentinitisation de l'olivine et à l'advection. Pour les faibles débits d'eau évalués à São Francisco, ce dernier modèle prédit en effet que la production d' H_2 est dominée par la serpentinitisation de l'olivine. Même en considérant la grande incertitude, d'au moins un ordre de grandeur, sur nos estimations, il s'avère que les réactions d'oxydo-réduction ne peuvent pas rendre compte des flux estimés en surface. En effet, pour la seule structure de Campinas (0,22 km^2) qui a été instrumentée pour suivre les émissions d' H_2

en temps réel, un flux de 2×10^5 kg/an a été estimé (Moretti et al., 2020). A titre de comparaison, une source alcaline très productive en H_2 de l'ophiolite d'Oman produit de l'ordre de 35 kg d' H_2 par an. Si on considère que les processus d'oxydo-réduction abiotiques produisent 3×10^2 kg/an au niveau de tout le bassin (350000 km²), alors il est émis à Campinas en une année, l'intégralité de l' H_2 produit dans le bassin en plus de 600 ans par oxydo-réduction en lien avec les interactions fluide – roche. Ces écarts avec nos estimations peuvent suggérer que : (1) les flux mesurés en surface sont liés à une autre source majeure d' H_2 (e.g., biologique ou radiolytique), (2) les flux mesurés en surface sont surestimés, (3) la structure de Campinas est connectée à un important réservoir d' H_2 accumulé sur plusieurs milliers voire millions d'années, ou (4) les volumes de roche source sont plus importants et/ou le degré de serpentinisation initial des péridotites est plus faible.

Le bassin de São Francisco a été un cas d'étude pour cette thèse du fait d'un jeu de données relativement complet sur la géologie, la pétrophysique et les émissions d' H_2 en surface. A ce stade du travail, il n'est pas possible de conclure à un « système hydrogène » prolifique dans le bassin de São Francisco.

Nous montrons, qu'au même titre que la radiolyse, l'altération de minéraux ferreux en présence d' H_2O en système fermé à l' O_2 est susceptible de produire de l' H_2 aux températures rencontrées dans certains aquifères profonds. Cependant, les taux de production attendus montrent que la présence d'une accumulation d' H_2 dans un réservoir géologique est nécessaire pour exploiter industriellement cet hydrogène. C'est donc au travers du prisme de la capacité à accumuler l' H_2 qu'il faut peut-être orienter la recherche de « systèmes H_2 » en domaine intra-cratonique à l'avenir.

Table des matières

Remerciements	1
Résumé	2
Summary	3
Résumé étendu	5
Table des matières	10
Introduction	16
Partie 1. La formation de l'hydrogène naturel : état de l'art	21
1 Les sources d'hydrogène natif.....	21
1.1 La serpentinisation	21
1.1.1 Mécanismes réactionnels impliqués	21
1.1.2 Cinétiques et taux de production	24
1.1.3 Contextes géologiques favorables	27
1.1.4 La serpentinisation à basse température : le rôle de la brucite	33
1.2 La radiolyse de l'eau	39
1.2.1 Mécanisme réactionnel	39
1.2.2 Cinétique de production.....	39
1.3 Réactions mécano-radicalaires.....	42
1.3.1 Mécanismes réactionnels impliqués	42
1.3.2 Cinétique et taux de production	43
1.3.3 Contextes géologiques favorables	44
1.4 Le dégazage magmatique.....	46
1.5 Autres sources	48
1.5.1 L'hydrogène primitif.....	48
1.5.2 Production et consommation d'hydrogène par les bactéries	49
1.6 Récapitulatif	52
2 Transport de l'hydrogène moléculaire dans le sous-sol	55

2.1	Solubilité de l'hydrogène dans les aquifères	56
2.2	Circulation de l'hydrogène dans le sous-sol	57
2.2.1	Le rôle prépondérant des zones de failles	57
2.2.2	Obstacle à la circulation de l'hydrogène et piégeage	58
2.3	Émanations de surface	59
2.3.1	Events hydrothermaux au niveau des dorsales	59
2.3.2	Cercles de fées et structures similaires dans les cratons Précambriens	61
2.3.3	Emanations de gaz en domaine ophiolitique	62
3	Exemples de gisement d'hydrogène naturel en bassin intracratonique.....	67
3.1	Mali	67
3.2	Kansas (Etats-Unis)	68
3.3	Australie	71
3.4	Brésil	73
4	Retour sur la problématique de thèse et démarche scientifique	74
Partie 2. Synthèse et réactivité de la brucite ferreuse : mise en évidence d'un produit d'oxydation inédit		
1	Contextualisation et objectifs	77
1.1	Développement d'un protocole de synthèse	77
1.2	Caractérisation de la brucite ferreuse de synthèse et des produits solides obtenus après son oxydation en conditions hydrothermales	80
2	Synthèse des principaux résultats.....	81
2.1	Premières réactions dans des réacteurs en Téflon.....	81
2.2	Mise à jour de mécanismes réactionnels « rapides »	83
3	Article - Fe ^{III} -substituted brucite: Hydrothermal synthesis from (Mg _{0.8} Fe ^{II} _{0.2})-brucite, crystal chemistry and relevance to the alteration of ultramafic rocks.....	85
3.1	Résumé/Abstract	86
3.2	Introduction.....	88
3.3	Materials and Methods.....	89

Table des matières

3.3.1	Fe ^{II} -bearing brucite synthesis.....	89
3.3.2	Ferroan brucite reactivity experiments	90
3.3.3	Gas chromatography	91
3.3.4	X-ray diffraction (XRD) and Rietveld analysis	91
3.3.5	SEM imaging	92
3.3.6	Thermogravimetric analysis	92
3.3.7	Raman microspectroscopy	93
3.3.8	Ferric and ferrous iron quantification in the solid products.....	93
3.3.9	Comparison to a natural ferroan brucite from the Oman ophiolite.....	93
3.4	Results.....	94
3.4.1	Characterization of synthetic ferroan brucite.....	96
3.4.2	Identification and quantification of the products of ferroan brucite reaction in aqueous media at $T \leq 403$ K.....	98
3.4.3	Crystal chemistry of ferrian brucite	100
3.4.4	Thermogravimetric analysis of ferroan brucite and ferrian brucite rich samples	101
3.4.5	Natural ferroan brucite from Oman	104
3.5	Discussion	105
3.5.1	Magnetite and H ₂ formation	105
3.5.2	Ferroan brucite oxidation to ferrian brucite and pyroaurite.....	105
3.5.3	Transformation mechanisms of ferroan brucite into ferrian brucite...	107
3.6	Implications.....	108
3.6.1	Ferrian brucite stability in the FeO-MgO-H ₂ O+/-O ₂ system.....	108
3.6.2	Ferroan brucite oxidation kinetics	109
3.6.3	Why ferrian brucite has never been reported in ophiolites?	110
3.7	Supplementary information	112
3.7.1	Details for Rietveld refinements on ferroan and ferrian brucite.....	112

3.7.2	Implications of the Fe ^{III} and Fe ^{II} determination performed on Runs #19 and #20	113
4	Vers une caractérisation de l'oxydation de la brucite ferreuse : contraintes thermodynamiques et cinétiques pour la production d'H ₂	119
Partie 3.	Caractérisation cinétique et thermodynamique de la production d'hydrogène à partir de l'oxydation de la brucite ferreuse en conditions hydrothermales	120
1	Objectifs et montages expérimentaux	120
1.1	Montages expérimentaux permettant de contraindre thermodynamique et cinétique de réaction : capsules en or	121
1.2	Montages expérimentaux permettant de contraindre thermodynamique et cinétique de réaction : réacteurs en titane	122
1.3	Méthodes d'analyse des produits de réaction	125
2	Synthèse des principaux résultats	127
2.1	Cinétique d'oxydation de la brucite ferreuse en conditions hydrothermales	128
2.2	Ajustement des paramètres thermodynamiques de la brucite ferreuse	131
2.3	Comparaison des cinétiques de production d'hydrogène reposant sur l'oxydation du fer ferreux et modèle numérique	134
3	Article: H ₂ production in ophiolites: experimental evidence of the potential role of ferroan brucite	137
3.1	Résumé/Abstract	137
3.2	Introduction	137
3.3	Materials and methods	138
3.4	Results and discussion	138
3.4.1	Ferroan brucite oxidation reaction	139
3.4.2	H ₂ production rate and brucite oxidation rate	142
3.4.3	Experimental constraints on thermodynamic properties of ferroan brucite	145
3.5	Implications for low-T production of H ₂ in ultramafic systems	147

3.6	Supplementary materials.....	150
3.6.1	Experimental set-up for ferroan brucite reactivity experiments	150
3.6.2	Characterization techniques.....	152
3.6.3	Estimation of the time needed to reach thermodynamic equilibrium in titanium reactors	153
3.6.4	H ₂ production rate law	154
3.6.5	Retrieval of DfH° and S° for the Fe(OH) ₂ end-member: calculation method	155
3.6.6	Numerical modelling H ₂ production during serpentinized dunite alteration	158
4	Vers un changement d'échelle permettant d'estimer la production d'hydrogène dans le bassin de São Francisco	160
Partie 4.	Le système hydrogène du bassin de São Francisco : caractérisation et estimation des taux de production d'H ₂	162
1	Cas d'étude : le bassin de São Francisco (Brésil)	162
1.1	Contexte géologique	162
1.1.1	Localisation et caractéristiques	163
1.1.2	Stratigraphie.....	166
1.1.3	Éléments structuraux majeurs.....	182
1.1.4	Reconstitution de l'histoire tectonique du craton de São Francisco...	188
1.2	La migration de l'hydrogène dans le bassin : observations et éléments principaux	193
1.2.1	Observation d'émanations d'hydrogène	193
1.2.2	Estimation de la porosité des formations sédimentaires du bassin de São Francisco	200
1.2.3	Perméabilités et caractéristiques des aquifères du bassin de São Francisco	204
2	Potentiel de production d'hydrogène des roches du bassin de São Francisco .	212
2.1	Caractérisation des roches sources potentielles	217

2.1.1	Itabirites (ou BIF)	222
2.1.2	Roches mafiques et ultramafiques	227
2.1.3	Dyke.....	230
2.1.4	Carbonates ferreux	233
2.2	Premières expériences sur les roches sources potentielles	240
2.3	Application : estimation des volumes de roches sources et quantités d'hydrogène susceptibles d'être produites	247
2.3.1	Modèles thermodynamiques	248
2.3.2	Calculs d'ordres de grandeur des volumes de roche.....	255
2.3.3	Estimation du rapport massique H ₂ O/FeO et estimation de la quantité d'H ₂ produite pour chaque lithologie étudiée.....	257
2.3.4	Discussion des résultats de production d'hydrogène dans le bassin de São Francisco : comparaison avec les flux d'H ₂ mesurés ou estimés	264
Conclusions et perspectives		271
Références		274
Annexes		308
1	Annexes de la Partie 1	308
2	Annexes de la Partie 3	312
3	Annexes de la Partie 4	316

Introduction

Parmi tous les éléments chimiques connus, l'hydrogène, noté H, est le plus léger (masse atomique d'environ 1.008 u). Il est constitué d'un proton autour duquel gravite un électron. C'est également l'élément le plus abondant de l'Univers, représentant à peu près 75% de la masse de ce dernier (Palmer, 2008). Sur Terre, l'hydrogène est présent dans de nombreuses molécules. C'est par exemple un atome constitutif des hydrocarbures (chaînes carbonées HC), pouvant être présents sous forme d'huiles ou de gaz dans le sous-sol (e.g., CH₄), ou encore de l'eau (H₂O) qui est une molécule omniprésente à la surface de la planète, et présente dans son sous-sol. Aux conditions de surface (i.e. 25 °C et 1 bar), l'atome d'hydrogène s'associe par une liaison covalente à un autre atome d'hydrogène pour former la molécule stable au centre de cette étude : le dihydrogène noté H₂. Par souci de simplification, nous appellerons « hydrogène » la molécule de dihydrogène dans la suite de ce manuscrit.

L'hydrogène est un gaz présent dans l'atmosphère terrestre sous forme de traces (environ 0.51 ppm). Sa masse molaire est de 2.0159 g/mol et sa masse volumique à l'état gazeux est de 0.08988 g/L. De par sa distance interatomique faible (74.2 pm soit 0.742 Å), son petit rayon de Van der Waals (1.375 Å), et son absence de moment dipolaire permanent, l'hydrogène se présente comme relativement peu réactif, dans l'atmosphère, en l'absence de catalyseurs ou de températures élevées.

Cependant, l'H₂ possède un fort potentiel réducteur. Sa demi-équation rédox s'écrit $2 H^+ + 2 e^- = H_2$ en considérant le couple redox H⁺/H₂ et définit le potentiel d'oxydoréduction standard de référence E₀ = 0 V. Notons que cette réaction est équivalente à celle pouvant s'écrire avec le couple redox H₂O/H₂. L'hydrogène peut réagir avec l'oxygène dans une réaction de combustion telle que $2 H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2 H_2O_{(g)}$, libérant une quantité importante d'énergie vers le milieu extérieur. La réaction d'un gramme d'H₂ libère ainsi 121 kJ, ce qui en fait la molécule avec la densité massique d'énergie la plus importante après les composés radioactifs. L'hydrogène se place par exemple loin devant le méthane dont la combustion génère 50.3 kJ/g (<https://lelementarium.fr/product/dihydrogene/>). La combustion de l'hydrogène à elle seule explique qu'aujourd'hui, l'hydrogène est considéré comme un vecteur énergétique puissant. L'énergie de la réaction de combustion de l'hydrogène est par exemple utilisée pour propulser des fusées ou des voitures (piles à combustible) (e.g., Singla et al., 2021).

De nos jours, la demande d'hydrogène pour le secteur industriel est forte. En 2021, plus de 90 Mt ont été utilisées par les activités industrielles (dont ~ 50 Mt pour le raffinage des hydrocarbures uniquement, rapport 2022 de l'IEA : <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>) ce qui représente ~ 2-3 % de la consommation mondiale d'énergie. En effet, ce dernier est principalement utilisé pour le raffinage des hydrocarbures et la pétrochimie ou encore la fabrication d'engrais.

Pour répondre à cette demande, l'hydrogène est aujourd'hui principalement manufacturé à partir d'énergie fossiles (hydrocarbures, charbon) : l'hydrogène est alors généré par reformage du CH₄, ou gazéification du charbon (Acar et Dincer, 2014), libérant du CO₂ vers l'atmosphère et contribuant à l'effet de serre (98 % de la production d'H₂ en 2021). Cet hydrogène est peu coûteux (2-3 €/kg, Jovan and Dolanc, 2020) mais il ne s'inscrit pas dans le cadre d'une transition énergétique car il s'accompagne d'émissions de gaz à effet de serre.

Une solution pour réduire l'empreinte carbone de ces procédés serait de produire de l'hydrogène par électrolyse avec une électricité produite à partir d'énergies renouvelables, par exemple en utilisant l'excédent d'électricité produite par des éoliennes ou des panneaux solaires pour électrolyser une réserve d'eau et stocker l'H₂ formé afin de l'utiliser ultérieurement (e.g., Ishaq and Dincer, 2021). L'hydrogène produit à partir des énergies renouvelables entraîne moins de rejets de CO₂, mais a un coût de production plus élevé que celui de l'hydrogène produit par reformage du CH₄ (~ 4 €/kg, Jovan and Dolanc, 2020), ce qui freine le développement de ces modes de production. Par ailleurs, l'hydrogène produit à partir d'électricité renouvelable peut non seulement participer à la décarbonation de certains procédés industriels, mais également décarboner la production d'électricité, apporter une flexibilité sur les réseaux d'énergie lorsqu'il est stocké (bien que le rendement soit faible), ou encore être utilisé pour la mobilité (pile à combustible).

L'hydrogène moléculaire peut également être produit naturellement par des réactions chimiques dans le sous-sol de notre planète. Si cet hydrogène dit « naturel » pouvait être exploité, la ressource combinerait coût de production économiquement compétitif et limitation des émissions de gaz à effet de serre (les émissions de CO₂ seraient dues uniquement aux infrastructures déployées pour récupérer l'hydrogène et le purifier). Il n'est cependant pas assuré que l'hydrogène naturel constitue une ressource énergétique exploitable

industriellement : les mécanismes de formation de cet hydrogène sont encore mal compris et les quantités générées sont incertaines.

La production d'hydrogène naturel a lieu dans différents contextes géologiques. Au niveau de la croûte océanique, les zones de productions d'hydrogène notables sont : les dorsales océaniques (e.g., Charlou et al., 2002 ; Bach et al., 2004), les marges passives (e.g., Albers et al., 2021). En domaine continental, des émanations d'H₂ ont également été constatées au niveau des ophiolites (e.g., Neal and Stanger, 1983 ; Abrajano et al., 1990 ; Boschi et al., 2017), des bassins intracratoniques (e.g., Lin et al., 2005 ; Newell et al., 2007 ; Prinzhofer et al., 2018 ; Moretti et al., 2020), et dans une moindre mesure au niveau des volcans (e.g., Cruikshank et al., 1973). Il convient également de noter que de l'hydrogène peut être généré au niveau des zones de failles lors des séismes (Hirose et al., 2011 et références citées).

Aujourd'hui, il est considéré que les principaux processus abiotiques donnant lieu à la formation d'hydrogène dans les systèmes naturels interviennent au cours des interactions fluide-roche. Les processus semblant générer le plus d'hydrogène sont les réactions d'oxydo-réductions impliquant le fer ferreux (Fe²⁺), et la radiolyse de la molécule d'eau (Klein et al., 2020).

Depuis une dizaine d'années, des émanations de gaz contenant des proportions significatives d'hydrogène moléculaire ont été détectées dans le bassin de São Francisco au Brésil. Il s'agit d'un bassin sédimentaire s'étant développé au-dessus d'un socle d'âge précambrien (i.e. supérieur à 1.8 Ga). Ce dernier est faillé et est constitué principalement de complexes granitiques (TTG), de roches méta-volcaniques, et de roches mafiques à ultramafiques. La pile sédimentaire accumulée sur le socle peut atteindre jusqu'à plusieurs kilomètres d'épaisseur (~ 8000 m pour les zones de profondeurs maximales du socle) et est constituée de trois séquences sédimentaires de premier ordre ayant comblées le bassin au cours de son évolution (voir Partie 4).

La découverte d'émanations d'hydrogène dans le bassin de São Francisco remonte à 2011, lors d'un forage pétrolier mené par la compagnie « PETRA Energia ». Par la suite, plusieurs études ont montré que de l'hydrogène s'échappait, en surface, au niveau de dépressions circulaires marquées par un changement ou une absence de végétation (e.g., Prinzhofer et al., 2019 ; Moretti et al., 2020 ; Myagkiy et al., 2020). Ces émanations d'hydrogène dans le bassin de São Francisco sont d'autant plus surprenantes que le gradient géothermique moyen du bassin est faible (~ 20 °C/km, Alexandrino et Hamza, 2008). Les

températures qui ne semblent pas dépasser 100 °C dans les cinq premiers kilomètres de profondeur du bassin représentent de fortes contraintes cinétiques et thermodynamiques quant à la production d'hydrogène par des réactions d'oxydo-réduction.

Dans le cadre de cette thèse, nous proposons tout d'abord de tester expérimentalement la possibilité de produire de l'hydrogène naturel par réaction d'oxydoréduction à basse température (< 200 °C) à partir d'un minéral contenant du Fe(II), la brucite ferreuse, soupçonnée pour sa capacité à produire de l'H₂ en contexte ophiolitique (e.g., Mayhew et al., 2018 ; Ellison et al., 2021). Ce choix stratégique permet d'éviter une approche essai-erreur sur toutes les phases porteuses de Fe(II). Les résultats sur la production d'hydrogène à partir de la brucite ferreuse permettent d'accroître notre compréhension et notre connaissance des mécanismes d'interaction fluide – minéral permettant de générer de l'H₂ à basse température.

En parallèle, des expériences exploratoires sur roche totale échantillonnées dans le bassin de São Francisco ont été menées et mettent en perspective les résultats obtenus sur notre composé modèle, la brucite ferreuse, dont l'étude occupe une partie importante de ce travail de thèse (deux articles scientifiques, un publié et l'autre soumis).

Les principaux objectifs de cette thèse sont donc : i) d'étudier la cinétique de production de dihydrogène à partir de réactions hydrothermales à T < 200°C, en laboratoire, sur l'exemple de la brucite, ii) d'identifier les roches du bassin de São Francisco susceptibles de produire de l'H₂ lors d'interactions fluide-roche (minéralogie, composition et expériences hydrothermales préliminaires), iii) de proposer, sur cette base, des lithologies présentes dans le bassin étant susceptibles de produire de l'hydrogène par réactions d'oxydoréduction, et iv) d'estimer les quantités d'H₂ susceptibles d'être produites dans le bassin de São Francisco, en perspective d'une exploitation économique de cette ressource naturelle potentielle.

Dans la Partie 1 qui suit, nous proposerons une synthèse des connaissances rassemblées à ce jour sur la formation de l'hydrogène naturel. A l'issue de cette dernière, nous préciserons la nature des différents défis à surmonter au cours de cette étude, ainsi que l'approche qui a été choisie pour étudier les mécanismes réactionnels de production d'H₂ à basse température et qui a guidé le déroulement de ce travail. Les Parties 2 et 3 seront consacrées à l'étude expérimentale

Introduction

de la brucite ferreuse, tandis que la Partie 4 sera centrée sur l'étude des sources d'hydrogène naturel dans le bassin de São Francisco.

Partie 1. La formation de l'hydrogène naturel : état de l'art

1 Les sources d'hydrogène natif

L'hydrogène natif (par opposition à l'hydrogène produit par l'homme) est produit par différents processus naturels dans le sous-sol de la Terre. Il convient de distinguer deux grands types de production d'H₂ naturel : la production abiotique, et la production due à l'activité biologique. S'il existe de nombreux micro-organismes susceptibles de produire de l'H₂ (e.g., Adessis et De Philippis, 2014, pour une revue), l'activité biologique des sols est considérée comme un puits naturel d'H₂ (Conrad, 1996 ; Myagkiy et al., 2020), Aussi nous nous intéresserons exclusivement dans cette partie aux quatre principaux processus abiotiques de production d'H₂ que sont i) la serpentinisation des roches ultrabasiques, ii) la radiolyse de l'eau, iii) les mécanismes mécano-radicalaires induits par la formation de surfaces minérales réactives notamment par broyage mécanique (e.g., séismes et gouges de faille) et iv) les réactions d'oxydoréduction se produisant entre le magma et l'encaissant dans les chambres magmatiques. L'hypothèse du dégazage d'hydrogène primitif sera également abordée. Cette hypothèse repose sur l'idée que l'hydrogène accumulé dans la Terre lors de sa formation par accréation ne serait pas totalement dégazé, entraînant un flux d'H₂ du centre vers la surface terrestre.

1.1 La serpentinisation

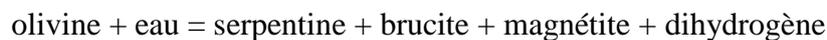
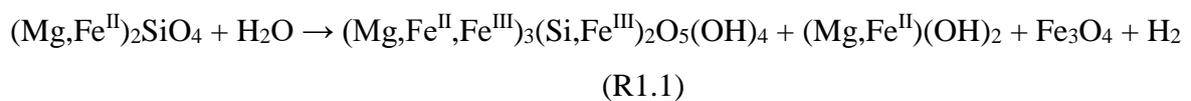
La serpentinisation est une réaction d'altération des roches ultramafiques en conditions hydrothermales durant laquelle les principaux minéraux ferreux d'origine mantellique, i.e. l'olivine et les pyroxènes, réagissent pour former un nouvel assemblage minéralogique comprenant des minéraux contenant du fer ferrique comme la magnétite (Fe₃O₄) et la serpentine (idéalement, (Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄), qui ne réfère pas à un minéral mais à une famille de minéraux du groupe des phyllosilicates comprenant, pour les plus connus, l'antigorite, la lizardite et le chrysotile. Ce processus implique des réactions d'oxydo-réductions et s'accompagne d'une production significative de dihydrogène (H₂) issue de l'eau.

1.1.1 Mécanismes réactionnels impliqués

Les péridotites, roches ultramafiques mantelliques, sont constituées en majeure partie d'olivine et de pyroxène, qui sont deux minéraux instables en présence d'eau aux conditions de température du processus de serpentinisation (~100 – 450 °C). L'olivine (Fe,Mg)₂SiO₄ constitue une solution solide variant entre un pôle purement magnésien, la forstérite Mg₂SiO₄,

et un pôle ferreux, la fayalite Fe_2SiO_4 . L'hydratation de l'olivine en conditions anoxiques (absence de dioxygène) est couplée à l'oxydation du fer ferreux Fe^{2+} en fer ferrique Fe^{3+} , et à la réduction de H_2O en H_2 . Ces réactions d'oxydo-réduction donnent lieu à la précipitation de minéraux contenant du fer ferrique tels que la serpentine, $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, et la magnétite, Fe_3O_4 . D'autres minéraux hydratés peuvent également être produits comme la brucite, $(\text{Mg,Fe})(\text{OH})_2$, ou le talc, $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, dont la stabilité dépend principalement de la température de réaction (Klein et al., 2009).

En considérant l'altération d'une olivine contenant du fer, une réaction simplifiée de serpentinisation peut s'écrire :



Au cours de cette réaction, l'olivine se dissout et des minéraux de serpentine, brucite et magnétite précipitent, conjointement à la formation d'hydrogène. La quantité d'hydrogène produite par cette réaction varie selon la proportion de fer ferreux disponible et sa répartition entre la brucite, la serpentine et la magnétite après oxydation (Klein et al., 2009). La répartition du fer et son état d'oxydation dans les produits de réaction dépendent de la température et du rapport eau/roche (Fig. 1.1).

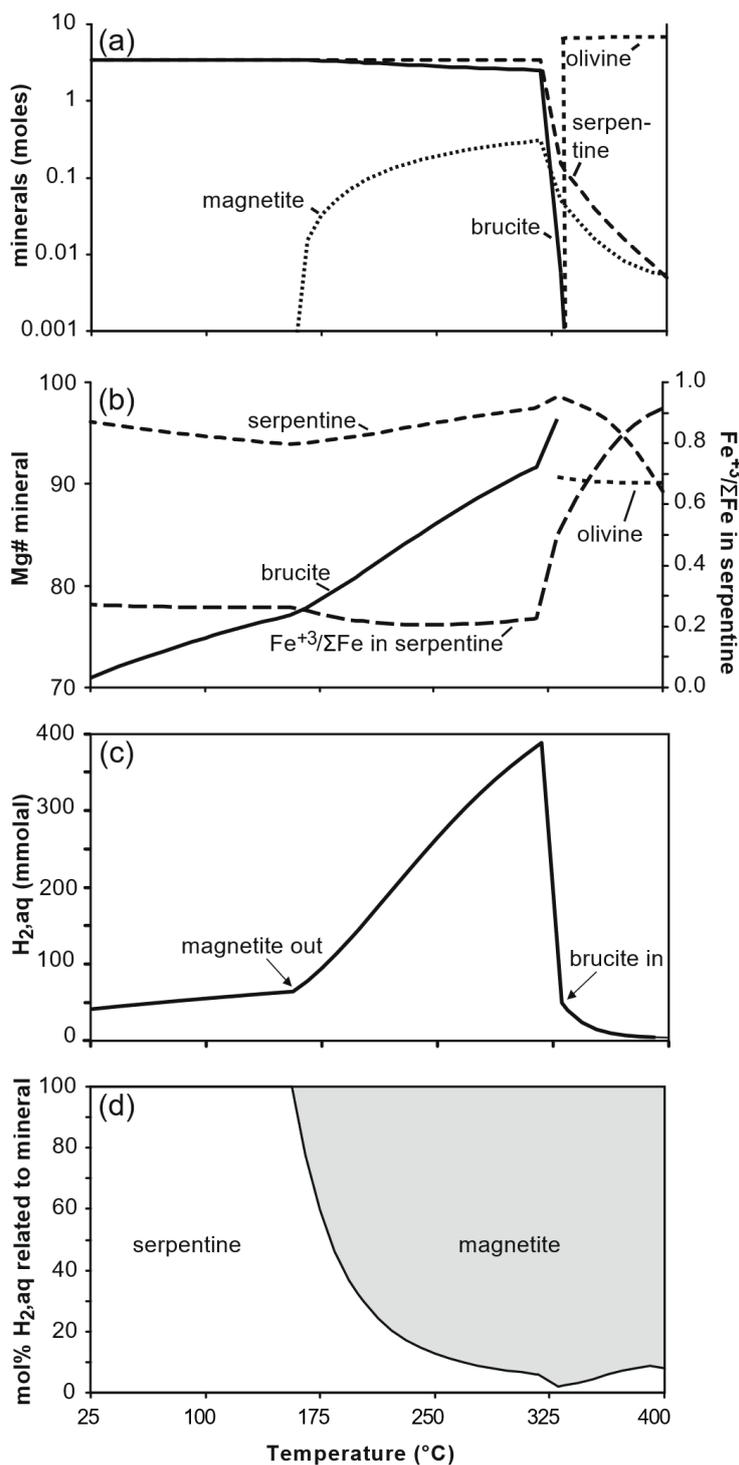


Figure 1.1 : Prédiction de l'assemblage minéralogique résultant de l'altération d'un kg de dunité (péridotite contenant plus de 90% d'olivine) en équilibre avec un kg d'eau de mer ($F/R = 1$) pour des températures comprises entre 25 et 400 °C. Figure extraite de Klein et al., 2009.

D'après ces travaux, la quantité d'H₂ générée lors de l'hydratation d'une péridotite est maximale dans un système réagissant à ~ 320 °C et dans lequel précipitent brucite, serpentine et magnétite (Fig. 1.1 (a) et (c)). Dans ce cas, l'essentiel du Fe(III) se trouve dans la magnétite

et en une moindre mesure dans la serpentine ; la production d'hydrogène est majoritairement liée à la formation de magnétite. En dessous de 320 °C, plus la température diminue, moins la production d'hydrogène associée à la formation de magnétite est importante, jusqu'à ce que la magnétite ne soit plus stable dans le système. Ainsi, à faible température, l'essentiel de l'H₂ produit est lié à la formation de serpentine qui intègre du Fe(III) et du Fe(II) dans sa structure cristalline, tandis que la brucite, plus abondante, incorpore toujours du Fe(II) (R1.1 ; Fig. 1.1 (b) et (d)).

La compréhension de la serpentinisation en milieu naturel nécessite un changement d'échelle entre les processus intervenant à l'échelle du minéral et ceux, pertinents, à l'échelle de la roche voire du massif rocheux. En plus des contraintes d'ordre thermodynamique (température, pression, activité des espèces dissoutes, champs de stabilité des phases solides...) et de cinétique chimique (mécanisme réactionnel limitant, vitesse de réaction etc.), il est nécessaire de tenir compte de paramètres physiques (volumes de contact eau-roche liés à la porosité, rôle de la contrainte / fracturation, diffusivité aux joints de grain etc., e.g., Malvoisin et al., 2017, Rüpke et Hansenclever, 2017). Le phénomène de serpentinisation bien connu en contexte de ride océanique lente (e.g., Mével, 2003) a fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs dizaines d'années et reste un candidat notable pour la production d'H₂ à terre, en domaine ophiolitique principalement (e.g., Neal et Stanger, 1983).

1.1.2 Cinétiques et taux de production

Parmi les travaux expérimentaux sur la serpentinisation, dès les années 70, Martin et Fyfe (1970) se sont intéressés en détail aux vitesses d'hydratation de la forstérite en serpentine et brucite, et de l'enstatite (MgSiO₃) en talc (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂). Leurs travaux expérimentaux ont montré que plus le rapport fluide-roche (F/R) est élevé, plus le taux de conversion des minéraux anhydres (forstérite) en produits hydratés (brucite et serpentine) est élevé. De plus, en se basant sur des modèles cinétiques reposant d'une part sur des mécanismes de croissance à l'interface solide/liquide (réactions qualifiées de « topochimiques »), et d'autre part sur des mécanismes contrôlés sur le long terme par la diffusion, ils décrivent des vitesses de réaction très rapides à l'échelle des temps géologiques (~ une semaine de réaction à 210 °C pour hydrater et oxyder 50% de la forstérite synthétique, avec une taille de grain comprise entre 58 et 79 µm). Wegner et Ernst (1983) ont obtenu des vitesses de réaction similaires avec des expériences sur des poudres et extrapolés leurs données dans le cadre de la réaction d'une dunite à basse température. Ils proposent ainsi des durées nécessaires à une serpentinisation complète de moins d'un million d'années en milieu naturel.

Ces dernières décennies, les études sur les taux de réaction de la serpentinisation de l'olivine se sont multipliées et les taux de réaction déterminés expérimentalement sont assez variables (jusqu'à ~ 3 ordres de grandeurs de différence entre les taux les plus élevés et les plus faibles ; Martin and Fyfe, 1970 ; Wegner and Ernst, 1983 ; Lafay et al., 2012 ; Malvoisin et al., 2012b ; Andreani et al., 2013b). La Figure 1.2 ci-dessous présente une synthèse des taux de conversion de l'olivine en serpentine ± brucite ± magnétite, déterminés expérimentalement, ainsi que les taux de production d'H₂ associés à la serpentinisation de l'olivine, dans le cadre de différents travaux.

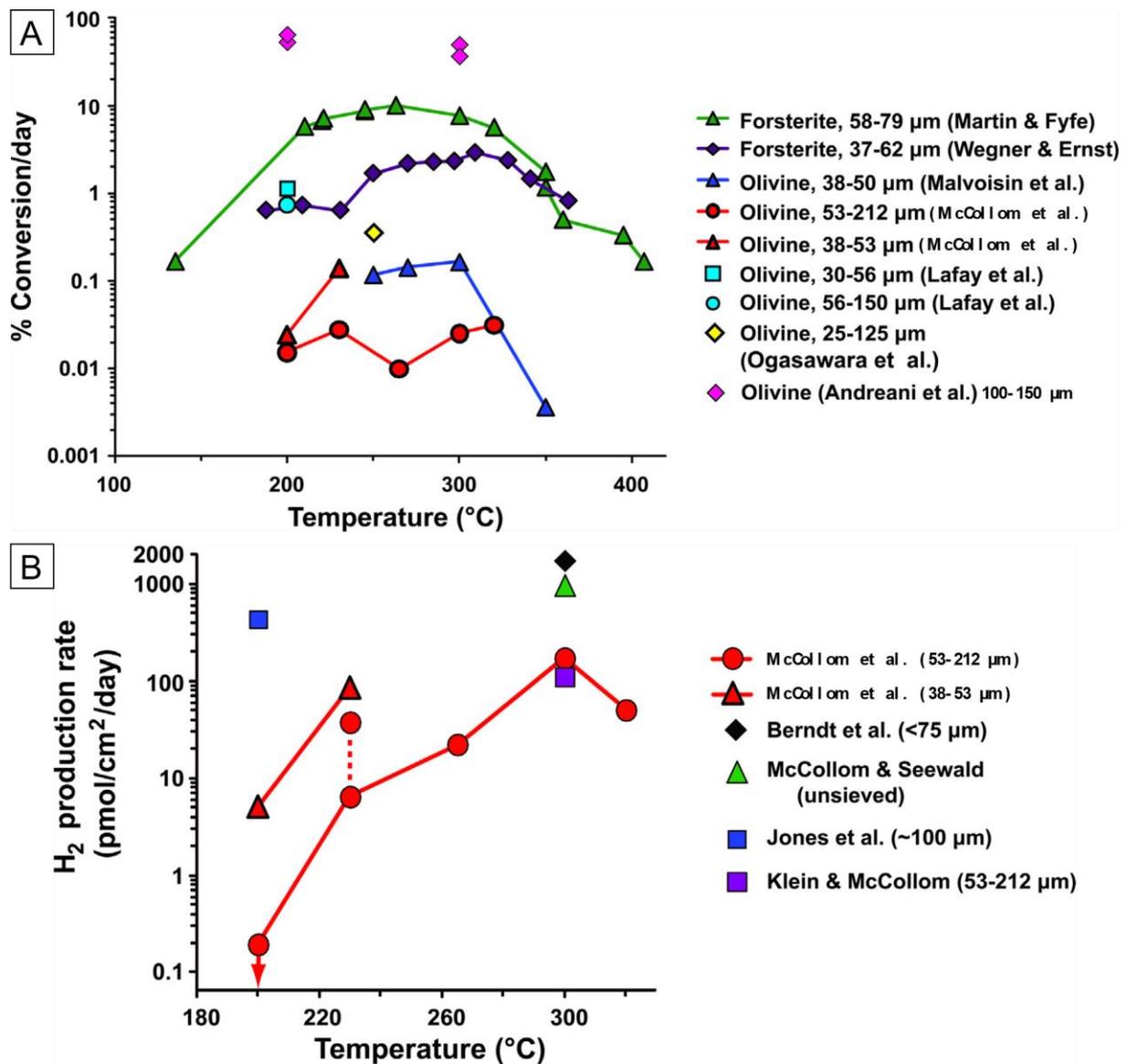


Figure 1.2 : Taux de conversion de l'olivine en serpentine + brucite + magnétite (A) et taux de production d'H₂ associé (B), déterminés expérimentalement, en fonction de la température du système. Tous les résultats présentés ont été obtenus à partir de réactifs (olivines) ayant des tailles de grains comparables. Cependant, en plus de la taille de grain, les conditions expérimentales peuvent légèrement

différer entre les études (e.g. : pression, pH, F/R, constituants du fluide). Données provenant de Martin and Fyfe (1970), Wegner and Ernst (1983), Berndt et al. (1996), McCollom and Seewald (2001), Jones et al. (2010), Lafay et al. (2012), Malvoisin et al. (2012b), Andreani et al. (2013a,b), Klein et al. (2013), Ogasawara et al. (2013) et McCollom et al. (2016). Figure modifiée d'après McCollom et al. (2016).

Dans l'ensemble, ces études expérimentales montrent que les taux de serpentinisation augmentent avec la **température** jusqu'à environ 300 °C. Au-delà de cette température, les taux de réaction et les vitesses de production d'hydrogène diminuent significativement. Cela est communément attribué au ralentissement de la réaction à mesure que la température approche le domaine de stabilité thermodynamique (abaissement de la force thermodynamique de réaction) de l'olivine en présence d'eau (~ 360 °C à 35 MPa ; McCollom et al., 2016).

Les données expérimentales de cinétique chimique de serpentinisation transposables au milieu naturel (e.g., Malvoisin et al., 2012; McCollom et al., 2020; Fig. 1.2A) montrent que, pour des températures < 200°C, les taux de conversion pour des grains de 38-53 µm de diamètre sont inférieurs à 0,01%/jour. Une expérience de 3 mois, au moins, est donc nécessaire pour atteindre de l'ordre de 1% de réaction. On mesure donc ici la difficulté d'étudier expérimentalement la cinétique de serpentinisation à basse température.

Attention cependant, les expériences de laboratoire utilisant des bouteilles en verre muni d'un bouchon en caoutchouc (e.g., Mayhew et al., 2013 ; Neubeck et al., 2014), ayant permis d'estimer les taux de conversion et les taux de production d'H₂ à basse température (≤ 200 °C), s'avèrent être biaisées. En effet, d'après McCollom et Donaldson (2016), la chauffe de ces bouteilles entraîne la dissolution d'une partie du verre qui les composent, augmentant l'activité de la silice dans le système réactionnel au-delà des concentrations courantes dans les systèmes naturels, ce qui pourrait empêcher les réactions de dissolution-précipitation caractéristiques des serpentinites naturelles. De plus, les bouchons en caoutchouc libèrent des quantités non négligeables d'H₂ et de CH₄ au cours de la réaction, ce qui constitue clairement un problème pour l'étude des processus de serpentinisation à basse température, au cours desquels des quantités très faibles sont attendues pour ces composés.

En plus de la température, d'autres facteurs ont une influence non négligeable sur les taux de réaction de la serpentinisation et les vitesses de production d'H₂ associée :

- La présence d'**aluminium** dissous tendrait à augmenter la solubilité de l'olivine et stabiliser thermodynamiquement la serpentine (Andreani et al., 2013b). En effet l'aluminium dissous se complexe avec la silice libérée ce qui a pour effet d'augmenter

la solubilité de l'olivine. La serpentine incorpore de l'Al et se trouve donc stabilisée. Cela conduit à des cinétiques de serpentinisation beaucoup plus élevées que la plupart des études sans Al (points roses sur la Fig. 1.2A, obtenus à 2000 bars).

- L'**activité en eau** diminue, en système fermé (ou quasi-fermé) à mesure que les réactions successives de serpentinisation se produisent. En effet, dans un système fermé, à mesure que la serpentine et la brucite se forment en consommant des molécules d'eau, la salinité du fluide augmente, ce qui a pour effet de diminuer légèrement l'activité de l'eau. Lamadrid et al. (2017) ont mesuré des taux de réaction de 2.71×10^{-8} et 2.86×10^{-10} mol.m⁻².s⁻¹ pour des salinités respectives de 1 et 10 wt%.
- Un **pH** basique (10-13.5) va également augmenter le taux de réaction de l'olivine (Lafay et al., 2012) menant à une quantité d'H₂ produit plus élevée. McCollom et al. (2020) ont mené une étude expérimentale dans laquelle les réactions se déroulant en milieu alcalin (pH élevé compris entre 10 et 12.5) ont effectivement mené à une augmentation du taux de production d'H₂ (par rapport aux expériences similaires à pH ~ neutre). Les observations de McCollom et al. (2020) indiquent qu'à des pH élevés, le fer aura tendance à être incorporé dans la serpentine et dans la brucite plutôt que dans la magnétite. A 200 °C, ils ont mesuré une production de 20.9 µmol d'H₂ par gramme d'olivine réagie à pH_{in situ} = 9.6 au début de l'expérience, contre 5.9 µmol d'H₂ par gramme d'olivine réagie avec un pH_{in situ} initial de 7.1 (Fig. 4 de McCollom et al., 2020).

1.1.3 Contextes géologiques favorables

La formation des minéraux de la famille des serpentines (e.g. : lizardite, chrysotile, antigorite) lors de l'hydratation des roches ultramafiques se produit, de façon intensive, lorsque les roches du manteau, typiquement des harzburgites ou des dunités, entrent en contact avec de grandes quantités de fluide dans des conditions de températures et de pressions élevées (de 200 à 650 °C environ et de 0.3 à 5 GPa environ ; Hilairt et al., 2006). Ces conditions sont notamment réunies i) au niveau des dorsales lentes, ii) lors de l'hydratation du manteau sus-jacent à la lithosphère subduite, et iii) dans les marges passives au niveau de la transition océan – continent.

1.1.3.1 Les dorsales océaniques : une zone fertile reconnue

Les dorsales océaniques constituent un véritable réseau de chaînes de montagnes sous-marines qui s'étend sur ~ 60000 km au niveau du plancher océanique. Elles représentent une frontière de divergence entre deux plaques tectoniques. Du fait de la subduction de la croûte de part et d'autre des dorsales causant un écartement et un amincissement de la lithosphère

océanique, un phénomène de rifting se met en place au sein duquel les péridotites ductiles du manteau asthénosphérique (généralement en dessous de l'isotherme 1300 °C, selon la pression) remontent vers la surface et subissent des phénomènes de fusions partielles. Par mouvement de convection au sein de chambres magmatiques, le magma refroidira rapidement s'il est expulsé par la pression à l'interface croûte océanique – eau de mer (formant des basaltes), ou bien refroidira plus lentement sur les bords de la chambre magmatique (formant ainsi des gabbros). La production de plancher océanique, constitué majoritairement de basaltes et gabbros, et les contraintes mécaniques l'accompagnant entraînent l'apparition de fractures et de failles qui permettent la circulation de fluides hydrothermaux jusqu'au niveau des roches mantelliques.

Il est important de noter que certaines dorsales, ou segments de dorsales, comme par exemple la dorsale du sud-ouest de l'océan indien (SWIR pour « South West Indian Ridge »), sont qualifiées de dorsales « ultra-lentes » (ultraslow-spreading ridges) et ne présentent pas de magmatisme (ou un magmatisme intermittent) ainsi que peu de failles transformantes (Dick et al., 2003 ; Seyler et al., 2003). La lithosphère océanique au niveau de l'axe de ces dorsales est épaisse (10-20 km), et la vitesse d'accrétion de la croûte océanique y est particulièrement lente (0.5 à 3 cm/an contre ~ 6 cm/an au niveau de la dorsale intermédiaire médio-Atlantique). Aussi, puisque l'activité magmatique est faible, l'écartement des plaques au niveau de ces dorsales est accommodé par des processus tectoniques tels que la remontée et l'exhumation du manteau le long de grandes failles normales, exposant ainsi les roches basiques mantelliques à l'eau de mer. La croûte océanique produite sera plus fine que celle produite au niveau des autres types de dorsales (5 km contre 7 km d'épaisseur moyenne) et aura une composition mixte entre roches mafiques (gabbros et basaltes) et roches ultramafiques (péridotites).

Ainsi, d'importantes quantités de roches se serpentinisent (R1.1) à haute température (généralement > 200 °C) dans ce contexte géologique, comme le montre de nombreuses études pour lesquelles ont été prélevées des péridotites serpentinisées au niveau des dorsales (e.g. : Cannat et al., 1992 ; Cannat, 1993 ; Snow and Dick, 1995 ; Seyler et al., 2003 ; Bach et al., 2004 ; Niu, 2004 ; Boschi et al., 2008).

En 1979, Corliss et al. (1979) découvrent, au niveau des dorsales océaniques, des systèmes de cheminées hydrothermales dans lesquelles vivent des organismes chimiolithotrophes (produisant leurs molécules énergétiques à partir de réactions chimiques). Les événements (ou cheminées) associés aux roches ultramafiques produisent des fluides chargés en H₂ et CH₄ mais pauvre en H₂S. En revanche, les événements associés aux roches basaltiques génèrent des fluides concentrés en H₂S mais pauvres en H₂ et CH₄ (méthane). Dans les années qui

suivirent, plusieurs microorganismes capables d'utiliser les sulfures réduits ou le méthane en tant que source d'énergie furent découverts, et Petersen et al. (2011) montrèrent que d'autres microorganismes sont capables d'oxyder l'hydrogène pour le convertir en énergie (mécanisme détaillé dans la section 1.5.2).

Il existe plusieurs sites d'événements hydrothermaux sur la ride médio-atlantique qui émettent de l' H_2 et du méthane (e.g. : Rainbow, Charlou et al., 2002 ; Lost City, Kelley et al., 2001) et parmi eux, le système hydrothermal de Logatchev génère des fluides ayant une concentration (parmi les plus élevées à ce jour) de 19 mmol/L en H_2 et 3,5 mmol/L de CH_4 (Schmidt et al., 2007). L' H_2 de ces événements est considéré comme un produit de la serpentinisation. Entre 0.5 et 1.5×10^{11} mol d' H_2 par an serait produit de la sorte au niveau des rides médio-océaniques, ce qui reste faible par rapport à la consommation d' H_2 ($\sim 3 \times 10^{13}$ mol/an) liée aux activités humaines (voir références et discussion dans Brunet, 2019).

1.1.3.2 Les marges passives continentales : une zone fertile jusqu'à peu méconnue

Les processus de serpentinisation interviennent également au niveau des marges continentales passives, où des roches mantelliques sont exposées aux interactions avec les eaux du plancher océanique, suite à une remontée (voire une exhumation) du manteau, liée à l'amincissement de la croûte dans la zone de transition entre domaine continental et domaine océanique (voir par exemple Figure 1.3). Dans ce contexte, les roches du manteau n'ont pas la même composition chimique que celles présentes au niveau des dorsales (lherzolites plutôt que harzburgites/dunites), et leurs températures d'altération sont plus faibles (0 – 200 °C, contre 0 – 450 °C au niveau des rides océaniques).

Ces processus de serpentinisation ont été étudiés notamment au niveau de la marge continentale passive du Nord-Ouest des Pyrénées (e.g., Tichadou et al., 2021) ainsi qu'au niveau de la marge passive Ouest Ibérique (e.g., Albers et al., 2021).

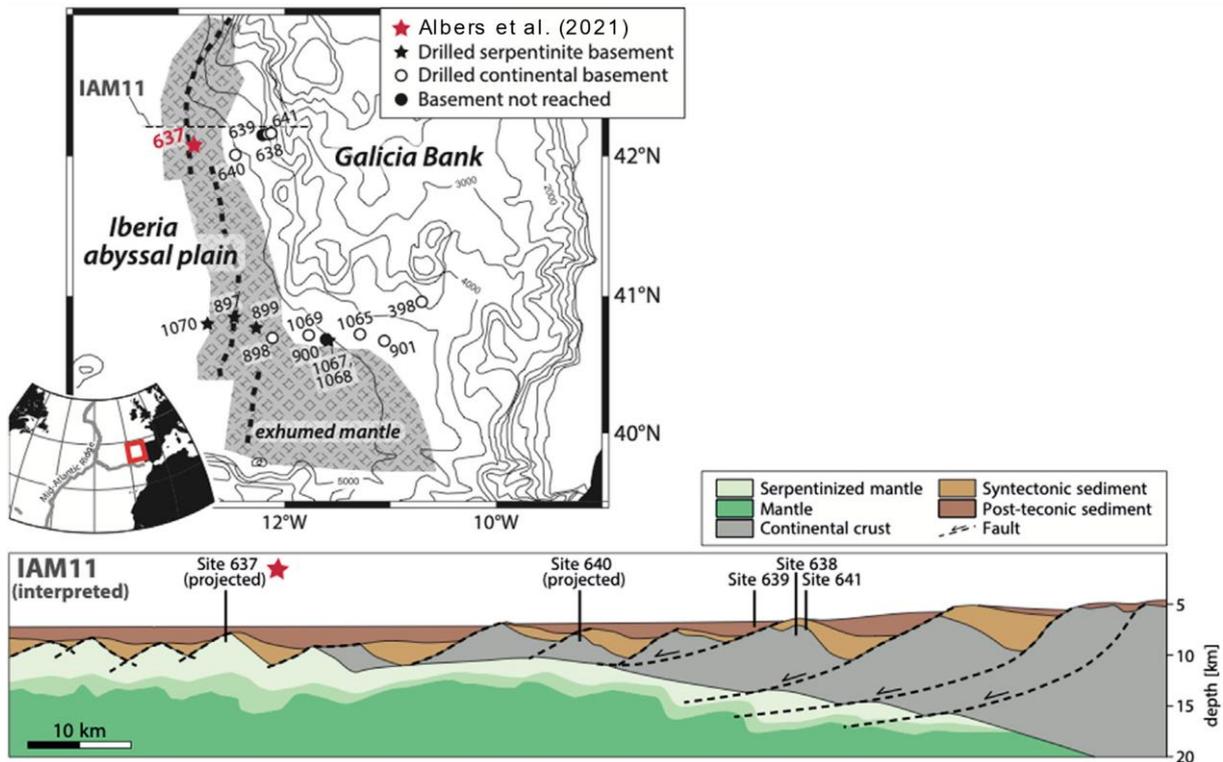


Figure 1.3 : Carte simplifiée et coupe géologique au travers de la marge Ouest Ibérique. Sur la carte sont indiqués la zone où les péridotites sont exhumées au niveau du plancher océanique ainsi que les sites de forages de l'ODP (« Ocean Drilling Project »). Figure extraite de Albers et al. (2021).

1.1.3.3 Les ophiolites

Les ophiolites constituent une succession particulière de roches magmatiques et mantelliques issues de la lithosphère océanique qui ont été charriées sur la croûte continentale. En effet, l'expansion d'un plancher océanique (accrétion) peut être suivie, à l'échelle des temps géologiques, par des mouvements de convergence (Fig. 1.4a et b). Ce régime de convergence implique la subduction de lithosphère océanique, qui pourrait entraîner dans son terme ultime la collision des structures fossiles de dorsale et de la marge continentale au niveau du prisme d'accrétion de la zone de subduction (Fig. 1.4b). Si le contexte géodynamique convergent persiste, d'importants volumes de roches ultramafiques de la dorsale fossile pourront être charriés et exhumés au niveau de la marge continentale, formant ainsi des ophiolites (Fig. 1.4 c et d ; Zheng and Chen, 2016).

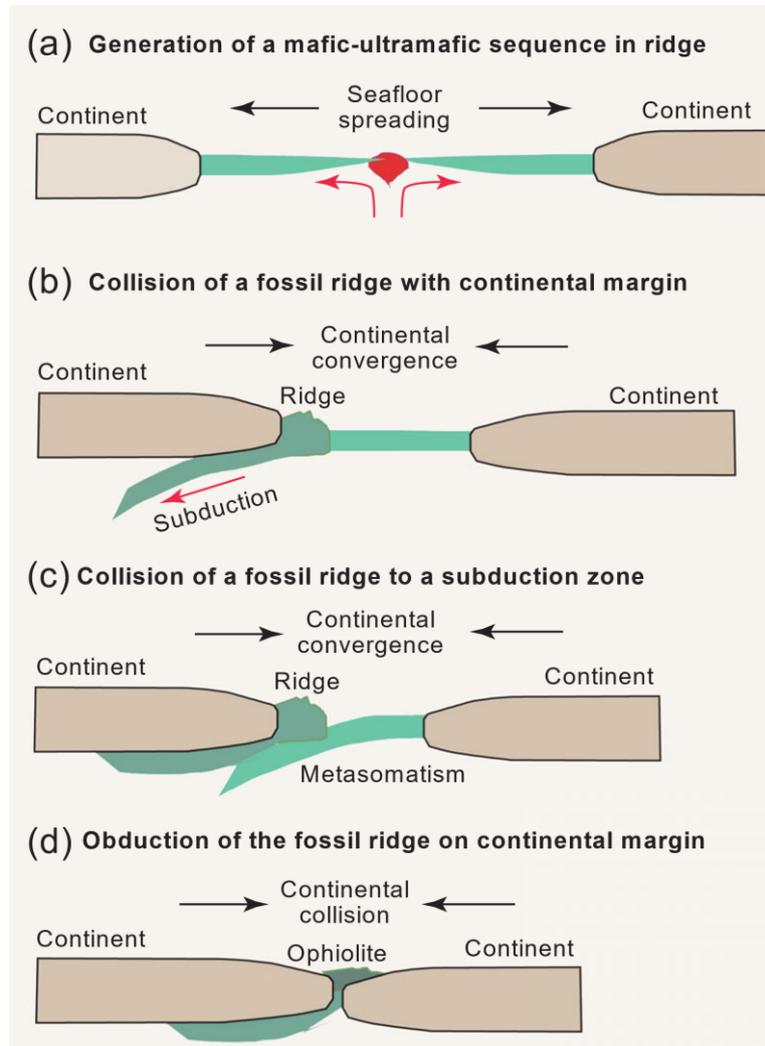


Figure 1.4 : Scénario menant à l'obduction des ophiolites se basant sur le modèle de conversion « dorsale – fossé » proposé par Zheng and Chen (2016).

En contexte ophiolitique, même en proche surface, les roches obductées, ayant déjà subi des processus de serpentinisation plus ou moins intenses en contexte océanique, peuvent subir de nouveaux processus tardifs d'oxydoréduction au cours d'interactions avec des fluides météoriques cette fois-ci. Ces derniers impliquent toujours l'oxydation du Fe^{2+} (réparti alors dans divers minéraux, notamment la brucite) couplée à la réduction de H_2O en H_2 . Cependant, contrairement aux contextes de rides océaniques, la production d'hydrogène se déroule dans des conditions de température (et de pression) bien plus faibles (Ellison et al., 2021). Dans le cas de l'ophiolite d'Oman, Neal and Stanger (1983) ont montré par analyses isotopiques des émanations de gaz en proche surface que l' H_2 s'est formé à des températures comprises entre 20 et 50 °C. Ces réactions d'oxydoréduction impliquent les eaux météoriques qui percolent au travers de l'encaissant, formant des aquifères et des résurgences associées à des pH basiques (Neal and Stanger, 1983). Boschi et al. (2017) ont également constatés que les dunites

serpentinisées des ophiolites des Apennins, en interagissant avec des eaux météoriques légèrement acides (et oxydantes), favorisent la dissolution de la brucite et la précipitation d'hydroxydes double lamellaires (LDH) comme la pyroaurite, et de carbonates magnésiens hydratés tel que l'hydromagnésite. On peut noter que la formation de ces minéraux représente un système efficace de séquestration du CO₂ atmosphérique.

Les ophiolites, au niveau desquelles la présence d'hydrogène gazeux est souvent constatée, se répartissent à divers endroits du monde : Oman (Neal and Stanger, 1983 ; Vacquant, 2011 ; Chavagnac et al., 2013a, 2013b ; Malvoisin et al., 2020) ; Turquie (Etiopie et al., 2011), Italie (Boschetti and Toscani, 2008 ; Chavagnac et al., 2013a ; Boschi et al., 2017), Nouvelle-Calédonie (Deville and Prinzhofer, 2016), Philippines (Abrajano et al., 1988) ; Californie (Blank et al., 2009) ; Portugal (Mateus et al., 1999), Bosnie-Herzégovine (Etiopie et al., 2017).

Une étude comparative des émanations de gaz observées à l'affleurement de roches mafiques à ultramafiques, au sein des complexes ophiolitiques d'Oman, des Philippines, de Turquie et de Nouvelle-Calédonie, a été réalisée par Vacquand et al. (2018). Sur la base d'analyses de la composition chimique des gaz, et des isotopes stables du carbone, de l'azote, et de l'hydrogène, ils distinguent quatre types de mélange gazeux : i) les gaz riches en H₂, ii) les gaz riches en H₂ et CH₄, iii) les gaz riches en N₂, et iv) les gaz composés principalement d'un mélange H₂ + CH₄ + N₂. Ces types de gaz sont associés à différentes zones de formation dans (ou sous) le complexe ophiolitique (Fig. 1.5). Ainsi, l'H₂ généré dans les aquifères superficiels connectés au réseau de fracture des roches basiques migre vers la surface et forme les gaz riches en H₂. L'hydrogène généré plus en profondeur peut interagir avec les fluides profonds qui peuvent être riches en diazote (issus des sédiments et du manteau sous-jacent), formant les gaz contenant H₂ + N₂ (+ CH₄), ou bien riches en CO₂, ce qui forme du CH₄ (voir R1.2) et conduit à des émanations de surface riche en H₂ et CH₄. Si les fluides crustaux chargés en N₂ n'interagissent pas (ou peu) avec les fluides riches en hydrogène, alors des émanations contenant principalement du diazote pourront être observées.



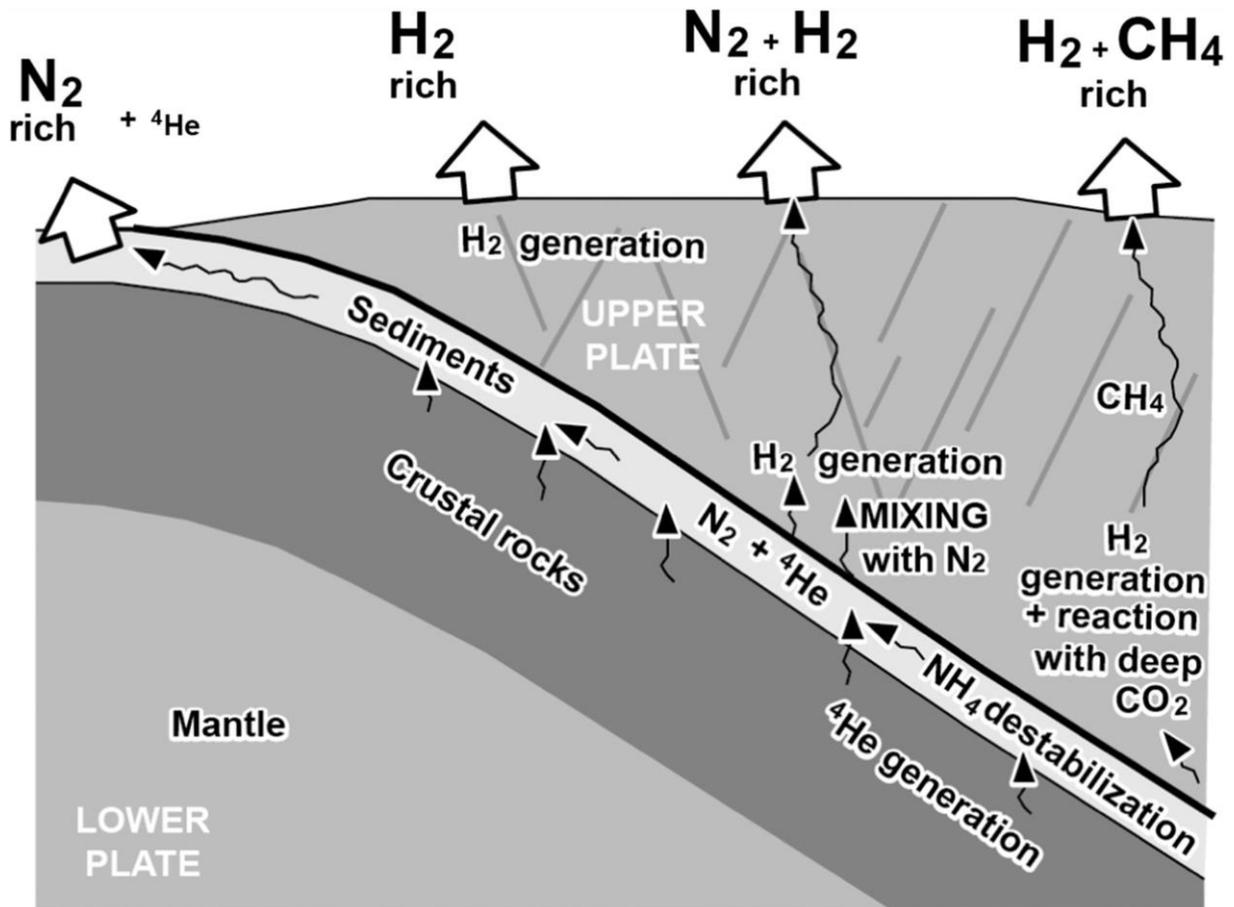


Figure 1.5 : Coupe schématique d'un système ophiolitique illustrant les différentes zones de production de gaz et les émanations associées. L'hydrogène est généré dans l'ophiolite par réduction de l'eau. Se référer au texte pour les explications. Figure provenant de Vacquand et al. (2018)

1.1.4 La serpentinisation à basse température : le rôle de la brucite

La brucite ferreuse, $Mg_{1-x}Fe_x(OH)_2$, est une solution solide variant entre un pôle purement magnésien (brucite : $Mg(OH)_2$) et un pôle purement ferreux (amakinite : $Fe(OH)_2$). La structure de la brucite a été déterminée par Aminoff (1921) et est composée de couches octaédriques ayant des groupements hydroxyles pointant vers l'espace interfoliaire perpendiculairement à ces couches.

La brucite ferreuse se forme au cours des réactions de serpentinisation et peut contenir des proportions importantes de Fe^{II} . Cette proportion est fonction de la température de réaction, qui est le paramètre principal contrôlant la répartition du fer dans les différentes phases minérales précipitant pendant la serpentinisation (Klein et al., 2009, 2014). En effet, les brucites ferreuses naturelles retrouvées au sein de diverses péridotites serpentinisées contiennent des proportions en fer (notées x par la suite, en lien avec la formule chimique de la brucite ferreuse) variant entre 0.05 et 0.4 pfu (« per formula unit ») (e.g., D'Antonio and Kristensen, 2004; Bach

et al., 2006 ; Beard et al., 2009 ; Kodolányi et al., 2012 ; Schwarzenbach et al., 2016 ; Malvoisin et al., 2020).

A travers l'étude et la caractérisation détaillée des assemblages minéralogiques présents dans une série de roches échantillonnées au sein de l'ophiolite d'Oman, Mayhew et al. (2018) ont proposé de suivre la transformation du fer dans des péridotites allant de très peu à fortement altérées. Les péridotites les moins altérées possèdent une plus grande diversité de minéraux contenant du fer, notamment des olivines, pyroxènes et chromites reliques primaires, ainsi que des minéraux secondaires (formés lors d'une première phase de serpentinisation) comme la serpentine et la brucite. Les péridotites très altérées, quant à elles, sont constituées majoritairement de serpentine et de carbonates (l'olivine et la brucite sont absentes), et contiennent même des hydroxydes de Fe^{III} (hématite et goethite). Les auteurs ont réalisé des cartes (1) de distribution de phases minérales et (2) de répartition du fer entre celles-ci, sur des échantillons de péridotites peu altérées (Oman). Sur cette base, ils proposent que l'olivine, la brucite, la chromite et, dans une moindre mesure, la serpentine sont susceptibles de réagir au cours de l'altération à basse température (proche surface) pour produire de l'hydrogène par oxydation du fer ferreux (majoritaire dans les péridotites peu altérées) en fer ferrique (dominant dans les péridotites très altérées).

À ces observations viennent s'ajouter celles d'Ellison et al. (2021), qui ont également caractérisé et analysé divers échantillons de roches provenant du forage BA3A (Oman Drilling Project). Ils présentent notamment, l'évolution du pH et de l'Eh (potentiel d'oxydoréduction) des fluides, les proportions massiques des minéraux rencontrés et la proportion massique de magnétite déduite de mesures de susceptibilité magnétique, en fonction de la profondeur du forage (Fig. 1.6).

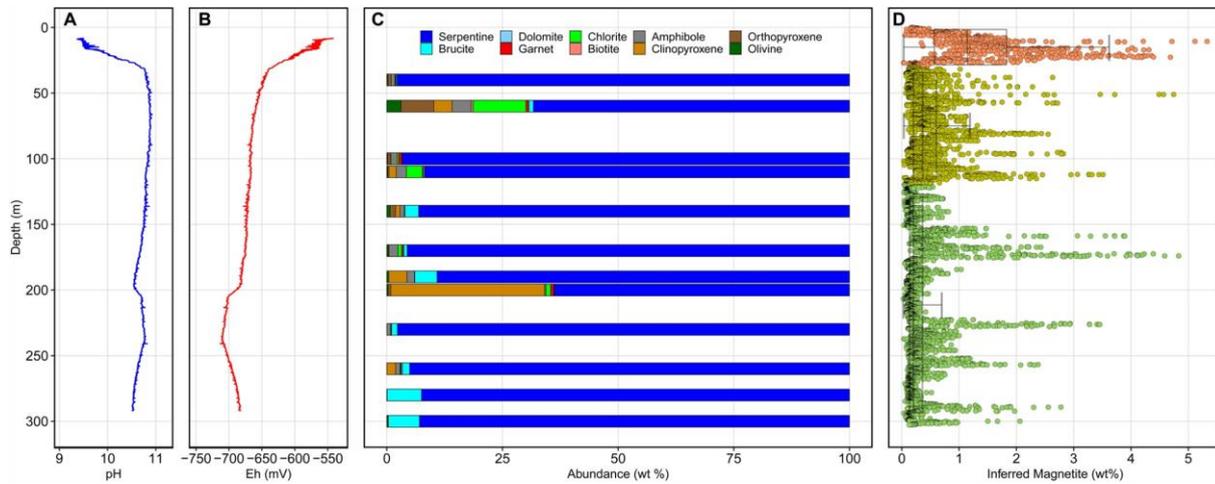
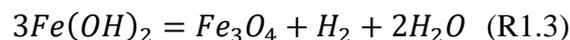


Figure 1.6 : Chimie des fluides et profil minéralogique sur les 300 premiers mètres de forage depuis la surface en Oman. (A et B) profil de pH et d'Eh en fonction de la profondeur. (C) Proportion massiques moyennes obtenues par analyse quantitative de la diffraction des rayons X sur les échantillons de roches entre 0 et 300 m. (D) Proportion massique de magnétite dans les roches, obtenues à partir de mesures de susceptibilité magnétique réalisées par Kelemen et al., (2020), en fonction de la profondeur. Figure extraite de Ellison et al. (2021).

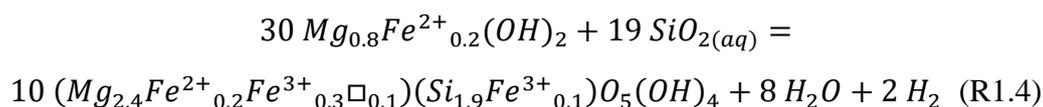
Dans les ~ 130 premiers mètres, l'absence (ou quasi-absence) de brucite apparaît clairement, tandis qu'à plus grandes profondeurs cette dernière est présente en quantité significative (Fig. 1.6 C). De plus, dans les ~ 50 premiers mètres, i) le pH des fluides est plus faible (~ 10 en moyenne), tandis qu'il se stabilise entre 10.9 et 10.5 en profondeur impliquant la circulation de fluides alcalins, ii) les fluides sont plus oxydants, alors qu'en profondeur règnent des conditions plus réductrices ($-700 \leq Eh \leq -650$ mV), et enfin iii) la quantité de magnétite déterminée par mesure de susceptibilité magnétique en utilisant la relation décrite par Bonnemains et al. (2016), apparaît décroissante avec l'augmentation de la profondeur. L'absence de brucite ferreuse en proche surface est révélatrice de sa capacité à réagir à basse pression et basse température, tandis que sa présence en profondeur semble tamponner l'Eh des fluides en entretenant une production d'hydrogène jusqu'à sa consommation totale en système ouvert, selon la réaction simplifiée R1.3 (considérant le pôle ferreux de la brucite) :



en accord avec les interprétations de Mayhew et al. (2018).

Ellison et al. (2021) ont interprété ces résultats comme le produit de plusieurs phases de réaction dans différentes conditions. Tout d'abord, les assemblages minéralogiques d'une phase de serpentinisation primaire ayant eu lieu avant ou pendant l'obduction, à des températures

avoisinant ~ 300 °C, sont préservés en profondeur. Lors de cette « serpentinitisation primaire » le fer se distribue entre la serpentine, la brucite, la magnétite et l'awaruite. Une quantité significative de Fe^{II} est alors stockée dans la brucite et la serpentine. Ensuite, une deuxième phase de serpentinitisation a lieu à basse température lors de l'altération de proche surface. Cette deuxième phase de réactions pourrait inclure à nouveau de la « serpentinitisation primaire » à basse température, un peu plus en profondeur (~ 300 m ou plus), et/ou des réactions tampons impliquant les minéraux secondaires réduits (contenant du Fe^{II}) tels que la brucite, à faible profondeur (~ 70 m ou moins). En effet, celle-ci étant déstabilisée par une diminution du pH ou une augmentation de l'activité de la silice dissoute, la brucite pourrait être dissoute et/ou remplacée par de la serpentine riche en Fe^{III} (R1.4), permettant ainsi l'oxydation du Fe^{II} piégé dans la brucite en Fe^{III}, couplée à une production d'H₂. Ces conditions réductrices peuvent être maintenues malgré une perte partielle de l'H₂ produit (fuite ou consommation bactérienne ; Templeton and Ellison, 2020).



Ainsi, le rôle de la brucite ferreuse (et dans une moindre mesure des autres phases minérales secondaires intégrant du Fe^{II}) dans les réactions hydrothermales à basses températures est discuté depuis quelques années au sein de la communauté scientifique. Plusieurs études, précédemment citées, discutent de son implication sur la base d'observations et de caractérisations poussées des phases minérales observées dans les systèmes naturels (e.g., Mayhew et al., 2018 ; Ellison et al., 2021). D'autres études proposent des modèles thermodynamiques favorables à la production d'hydrogène à basse température. Ces modèles incluent l'incorporation de fer dans les solutions solides de serpentine et de brucite et tendent à montrer que les taux de production d'hydrogène, lors des interactions fluide-roche en contexte ophiolitique, pourraient être bien plus faibles que les estimations se basant simplement sur la précipitation de magnétite après oxydation du fer (Leong and Shock, 2020). En revanche, très peu de travaux ont essayé de confirmer ces interprétations en contraignant expérimentalement la capacité de la brucite ferreuse à produire de l'hydrogène lors d'interactions fluides – roches à basse température. Notons cependant que Miller et al. (2017) ont réalisé des expériences d'altération hydrothermales (à 100 °C) de dunites partiellement serpentinisées au cours desquelles ils observent une production de 280 à 470 nanomoles d'H₂ par gramme de dunites réagies. Cette production d'hydrogène s'accompagne de la formation de serpentines supplémentaires, de magnétites, ainsi que d'une consommation de la brucite préexistante. Aussi

ils sont parmi les premiers à proposer que la déstabilisation de la brucite ferreuse, suivie de l'oxydation du Fe(II) formant de la magnétite et/ou de la serpentine ferrique, permet la génération d'H₂ à 100 °C. Néanmoins, l'utilisation de péridotites comme réactif dans ces expériences rend le système chimique plus complexe et ne permet pas de clairement dissocier la production d'H₂ issue de l'olivine de celle potentiellement liée à la brucite ferreuse.

C'est pourquoi une partie importante des travaux présentés dans ce manuscrit est consacrée à l'étude expérimentale de l'oxydation de la brucite ferreuse.

Il convient de noter qu'en parallèle de ces travaux, Song et al. (2021) ont présenté des premiers résultats expérimentaux montrant que, i) la production d'hydrogène à 90 °C par l'oxydation de la brucite ferreuse en conditions anoxiques est possible (bien que limitée, Fig. 1.7), ii) cette réaction peut être catalysée par la présence de Ni²⁺ dans la solution solide de brucite [i.e., (Mg,Fe,Ni)(OH)₂], qui favorise l'adsorption des molécules d'eau sur un site octaédrique (voisin du site du nickel) contenant du fer, puis facilite leur dissociation (Fig. 1.7 a et e), et iii) la capacité de production d'H₂ de $\sim \text{Mg}_x\text{Ni}_{0.01}\text{Fe}_{0.99-x}(\text{OH})_2$ diminue nettement lorsque x (équivalent à $(\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+}))$) augmente (Fig. 1.7 c et d). Les auteurs concluent que 3 facteurs sont déterminants pour la production d'hydrogène lors des réactions de serpentinisation basse température : une gamme de température adéquate (i.e., $50 \leq T \leq 200$ °C), la présence de nickel au sein de la solution solide de brucite (pouvant être présent dans le système sous forme dissoute (Ni²⁺) avant son incorporation dans la brucite), et enfin un rapport eau-roche élevé favorisant la dissolution de la composante magnésienne de la solution solide de brucite.

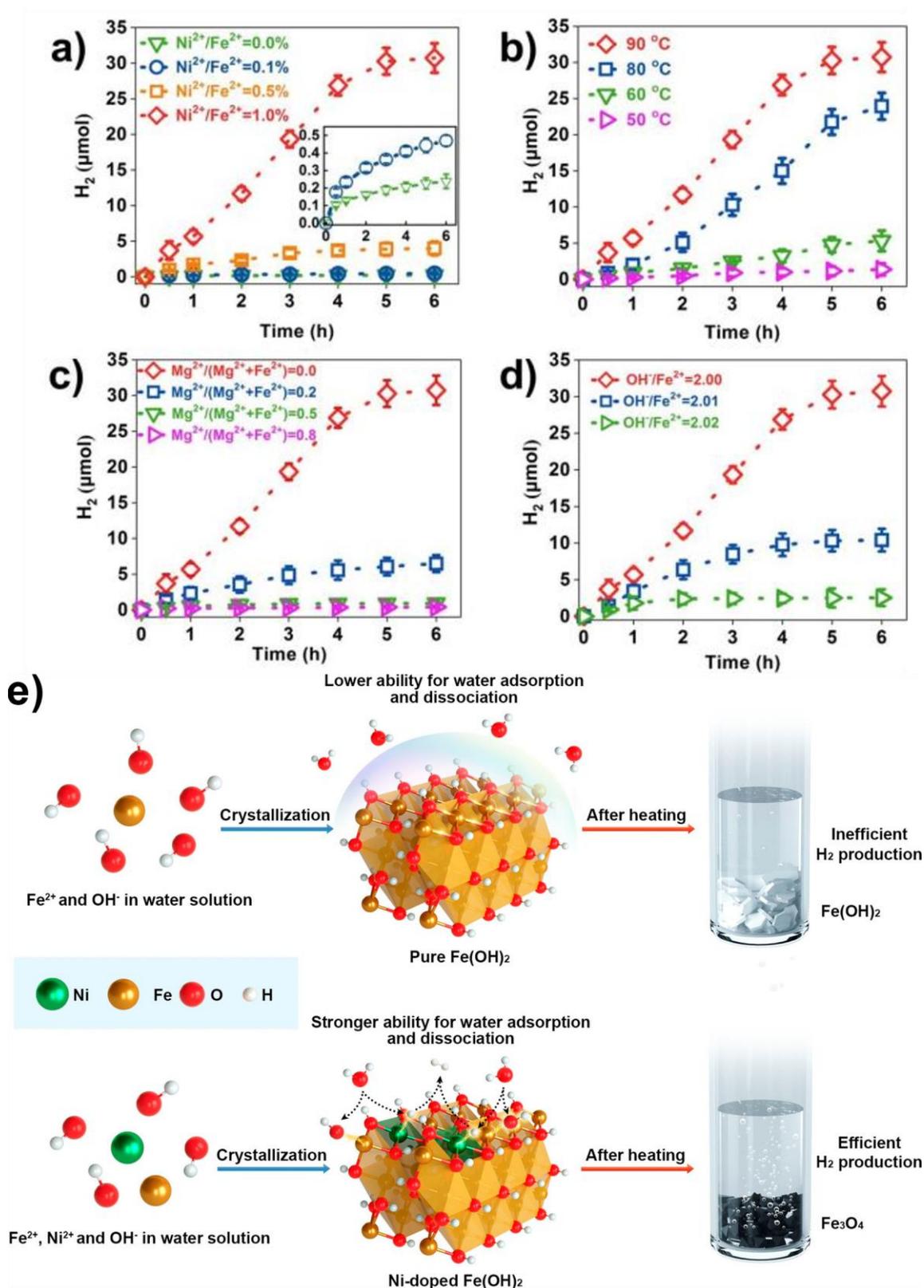


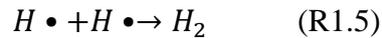
Figure 1.7 : a) Production d' H_2 en fonction du temps à partir de l'oxydation d'une solution solide de $Fe(OH)_2$ ayant différents rapport Ni^{2+}/Fe^{2+} à 90°C . b) Influence de la température sur la production d' H_2 par cette réaction ($Ni^{2+}/Fe^{2+} = 1\%$). c) Influence du rapport $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$ sur la production d' H_2 par cette réaction ($Ni^{2+}/Fe^{2+} = 1\%$). d) Influence du rapport $(Fe^{2+}+Ni^{2+})/OH^-$ sur la production

d'H₂ par cette réaction (Ni²⁺/Fe²⁺ fixé à 1%). e) Illustration des mécanismes de production d'hydrogène, catalysés en présence de Ni^{II} dans le solide, par l'oxydation de Fe(OH)₂ au cours des processus de serpentinisation à basse température. Figure modifiée d'après Song et al. (2021).

1.2 La radiolyse de l'eau

1.2.1 Mécanisme réactionnel

Des rayonnements α , β et γ sont émis lors de la désintégration radioactive de l'uranium, du thorium et du potassium (²³⁸U, ²³²Th et ⁴⁰K respectivement), principalement contenus dans les roches granitiques. Ces rayonnements peuvent dissocier les molécules d'eau, c'est-à-dire engendrer une rupture des liaisons O – H, et ainsi former des radicaux hydroxyles (OH•) et des radicaux hydrogène (H•) (Hamill, 1969). Les électrons et radicaux issus de la radiolyse de l'eau se recombinaient alors et forment des molécules plus stables comme H₂, O₂, ou H₂O₂ (Lin et al., 2005a, 2005b). Dans le cas de l'hydrogène, c'est la recombinaison de deux radicaux hydrogène qui formera une molécule d'H₂ (e.g., Ershov et Gordeev, 2008 ; R1.5) :



Seulement 1 à 5% de l'énergie générée par la désintégration radioactive est absorbée par l'eau en place (Liu and Neretnieks, 1996), le reste étant absorbé par les minéraux et/ou converti en chaleur. Les éléments nécessaires à la production d'H₂ par radiolyse sont courants dans les systèmes géologiques (radionucléides et eau), elle peut donc théoriquement avoir lieu dans de nombreux contextes.

1.2.2 Cinétique de production

La radiolyse peut se produire à n'importe quelles températures et pressions du moment que l'eau est stable, que ce soit sous forme liquide, solide, vapeur ou liée au sein de structures minérales hydratées (LaVerne and Tandon, 2005 ; Klein et al., 2020). En présence d'éléments radioactifs, la production d'hydrogène associée à la radiolyse est proportionnelle à la quantité d'eau contenue dans le volume poreux des roches (Lin et al., 2005a). Aussi, lorsque la radiolyse de l'eau se produit dans des sédiments ou des roches cristallines (roche « de socle » plutoniques ou métamorphiques), la porosité, la perméabilité et la fracturation de ces dernières sont des éléments essentiels pour estimer la production d'H₂ associée en fonction de la concentration des radionucléides.

Les taux de production d'hydrogène par radiolyse ont été estimés par différentes études selon les principaux contextes géologiques favorisant ces réactions.

1.2.2.1 Production continentale : les cratons précambriens

Les cratons constituent de vastes portions de lithosphère continentale ancienne et stable (déformation localisée en bordure de craton). Par conséquent, ils possèdent une identité géologique marquée, notamment par la nature des roches qui le compose et la structuration de ses unités géologiques. Les principaux cratons se situent en Amérique du Sud, en Afrique, au Canada, en Australie, en Scandinavie et en Antarctique.

La vitesse de production d'H₂ par radiolyse dans les roches communes constituant les cratons (ou boucliers) précambriens est estimée entre 0.3 et 3 nmol/L/an (Lin et al., 2005b). En considérant que ces roches constituent ~ 70% de la surface de la croûte continentale, la production d'hydrogène, associée aux processus de radiolyse dans les 20 premiers kilomètres des cratons, pourrait atteindre 4.7×10^{10} mol/an (Lollar et al., 2014). Pour parvenir à des taux de production en mol/an, Lollar et al (2014) ont estimé le volume minimum d'eau disponible pour la radiolyse en utilisant une fonction décrivant les changements de porosité, au sein de la croûte continentale, en fonction de la profondeur. Sur la même base, dans le bassin intracratonique de São Francisco (Brésil), Donzé et al. (2020) ont estimé que la production moyenne d'hydrogène qui pouvait être généré par radiolyse serait compris entre 0.45 et 1.34×10^9 mol/an. Il est important de noter que ces estimations (globale, et pour le bassin de São Francisco) dépendent fortement du contenu en eau des roches considérées et donc de leur niveau de porosité/fracturation qui est souvent mal contraint.

1.2.2.2 Production océanique : roches basaltiques et sédiments du plancher océanique

La production radiolytique d'H₂ intervient également dans la croûte océanique basaltique (Dzaugis et al., 2016) et au sein des sédiments du plancher océanique (D'Hondt et al., 2009). Worman (2015) a estimé la production globale d'hydrogène produit par radiolyse de l'eau dans la partie supérieure de la croûte océanique à 2×10^8 mol/an bien que de nombreuses incertitudes subsistent, en particulier sur la composition moyenne des fluides (concentrations en radionucléides, cations et anions dissous) et l'accès à H₂O dans les pores et les fractures (Klein et al., 2020).

Wang et al. (2019) ont démontré expérimentalement qu'une teneur en sel (e.g., MgCl₂, KCl, NaCl and CaCl₂) élevée dans le fluide permet d'augmenter le taux de production d'hydrogène associé à la radiolyse. En effet, lorsque ces sels se dissolvent dans l'eau, de

nouvelles liaisons covalentes vont se former entre les cations et O d'une part, et entre les anions et H d'autre part. Cela a pour conséquence de diminuer l'énergie de la liaison O – H au sein de la molécule d'eau, et donc de réduire l'apport d'énergie nécessaire à sa rupture entraînant une production d'H₂ plus efficace par irradiation.

La part respective de la radiolyse et des réactions d'oxydo-réduction sur la production abiotique d'H₂ en contexte cratonique n'est pas encore clairement établie du fait d'incertitudes sur les estimations de chacune. Au niveau de la croûte supérieure océanique, Dzaugis et al. (2016) ont comparé les transferts d'électrons (e^-) liés à la radiolyse (qu'ils ont calculé) et ceux liés à l'oxydation du fer dans 1 m³ de basalte ayant 10% de porosité et 8 wt.% de fer d'après les données de Bach and Edwards (2003). Ils montrent que pour les basaltes ayant moins de 10 Ma, le taux de transfert d'électrons lié à l'oxydoréduction est ~ 3 ordres de grandeur plus élevé que celui lié à la radiolyse (Fig. 1.8). En revanche, pour des basaltes plus vieux que 10 Ma, la radiolyse pourrait s'avérer prépondérante. Encore une fois, les calculs de bilan de production d'hydrogène associés à la radiolyse sont très dépendants de la distribution et de la taille des fractures contenant l'eau exposée aux rayonnements.

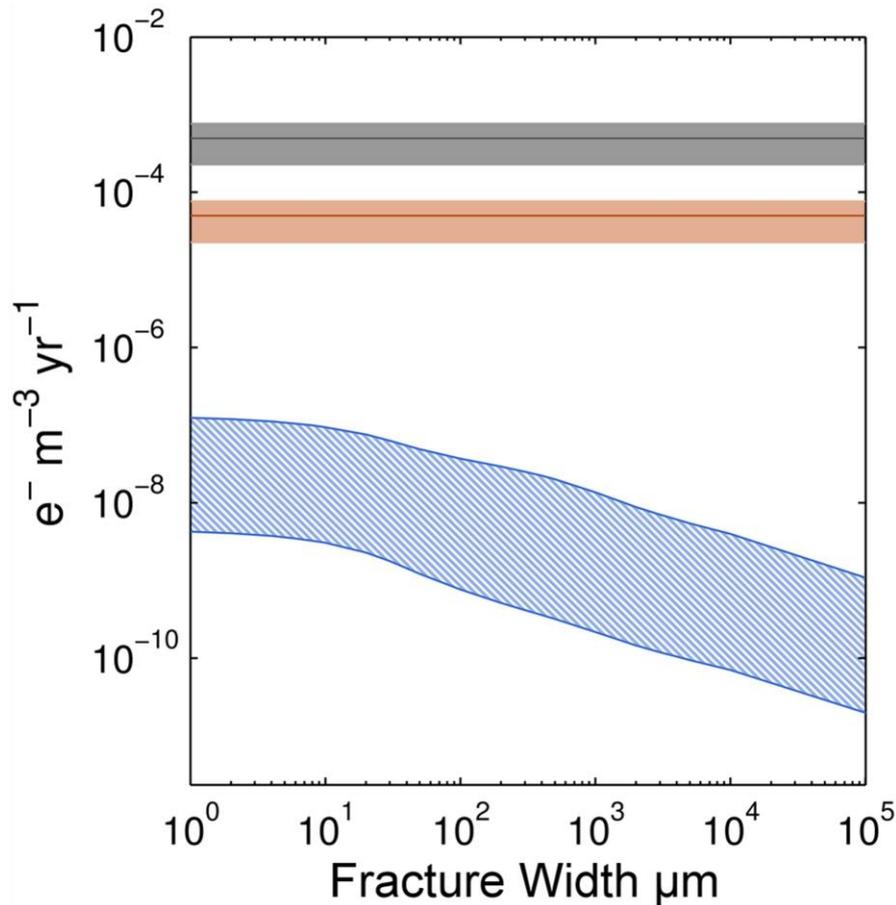
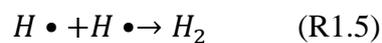


Figure 1.8 : Comparaison des taux de transfert d'électrons résultant de la production d' H_2 liée à l'oxydation du fer et à la radiolyse de l'eau, en fonction de la largeur des fractures permettant le contact eau-roche. Les gammes de transfert d'électrons liés à l'oxydation du fer sont représentées pour des basaltes datant de 1 Ma (gris) et de 10 Ma (orange). La zone hachurée en bleu indique la gamme de transfert d'électrons liés à la radiolyse. Figure tirée de Dzaugis et al. (2016).

1.3 Réactions mécano-radicalaires

1.3.1 Mécanismes réactionnels impliqués

Des gaz ayant une teneur élevée en hydrogène ont été analysés au niveau du sol à proximité de zones de failles ou de zones géologiques fraîchement fracturées (e.g. : Satake et al., 1984, Sato et al., 1984). Lors des mouvements de faille (brusque ou lent), l'énergie mécanique déployée peut rompre les liaisons covalentes Si – O au sein des minéraux silicatés créant ainsi des radicaux. En présence d'eau, les radicaux se recombinent et génère de l'hydrogène en tant que sous-produit selon les réactions suivantes (Klein et al., 2020) :



1.3.2 Cinétique et taux de production

Une étude expérimentale a été menée par Kita et al (1982) dans laquelle ils ont broyé environ 3 à 5 g de granite dans un broyeur en pyrex équipé d'une bille en aluminium au sein d'une atmosphère humide. Le système était chauffé par un four externe depuis la base du réacteur. Quelle que soit la température, la quantité d'hydrogène récupérée était supérieure à la concentration atmosphérique en H_2 , d'environ 0.5 ppm, et la production d'hydrogène par mécanismes mécano-radicalaires a ainsi pu être évaluée pour des températures comprises entre 25 et 300 °C (Fig. 1.9).

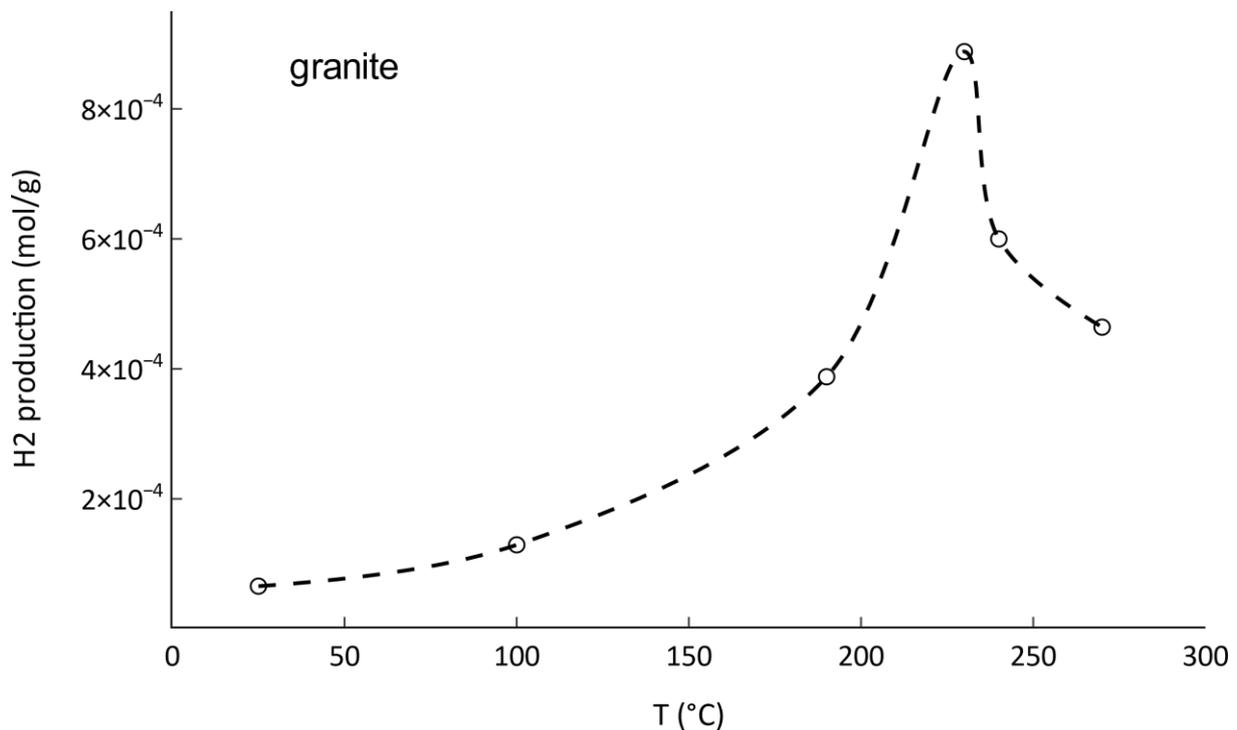


Figure 1.9 : Production d' H_2 en fonction de la température de broyage d'un granite au sein d'une atmosphère humide. L'incertitude sur les quantités d'hydrogène sont de $\pm 15\%$. La courbe en pontillé donne l'allure générale de la relation quantité d' H_2 /température. Données extraites de Kita et al (1982), et converties en moles d' H_2 par gramme de roche broyée pour le présent manuscrit.

Des expériences similaires ont été réalisées avec soit du quartz pur, soit du granite, broyé en présence de vapeur d'eau cette fois-ci. Les résultats sont similaires et montrent une augmentation continue de la quantité d' H_2 pour des températures allant jusqu'à environ 200 °C. Au-delà de ~ 200 °C, la quantité d'hydrogène produite diminue considérablement. Kita et al. (1982) proposent que la stabilité du radical $Si - O\cdot$ diminue lorsque la température dépasse 200 °C ce qui faciliterait les réactions avec le radical $H\cdot$. Dans ce cas, $Si\cdot$ et $Si - O\cdot$ réagiraient avec H_2O pour former des groupes $Si-OH$ uniquement (pas de production de H_2).

1.3.3 Contextes géologiques favorables

En premier lieu, il est intéressant de noter que d'autres roches relativement pauvres en silice, telles que les basaltes, les gabbros ou les dunites, peuvent également produire de l'hydrogène en formant des radicaux réactifs autres que $\text{Si} - \text{O}\cdot$ (e.g., Hirose et al., 2011).

Ainsi, la production d' H_2 mécano-radicalaire, du fait du besoin d'apport d'énergie mécanique au système, devrait se dérouler principalement i) au niveau des failles actives, où la génération d'hydrogène sera discontinue et fortement liée à l'activité sismique (relâchement brusque des contraintes mécaniques et mouvement des blocs permettant les réactions mécano-radicalaires), ou ii) au niveau des glaciers et des régions très froides du globe, où l'altération des roches due aux lents mouvements de la glace pourront également favoriser les mécanismes mécano-radicalaires. Par ailleurs, il existe certaines failles qualifiées de « rampantes » (Harris, 2017) qui permettraient une production soutenue dans le temps d' H_2 , du fait de la libération continue dans le temps de leurs contraintes mécaniques.

Par exemple, en ce qui concerne la production d'hydrogène au niveau de failles actives, Hirose et al. (2011) ont réalisé des expériences de friction à haute vitesse sur des échantillons de basaltes, dunites, granites, marbres et grès, ayant pour objectif de reproduire les vitesses de déplacement observées le long des failles, lors de séismes, et de mesurer la quantité d'hydrogène produite suite à ces frictions. Ils en déduisent une relation entre hydrogène produit (en mmol) et l'énergie fournie par le travail de friction (en kJ). Cette relation est illustrée en Figure 1.10.

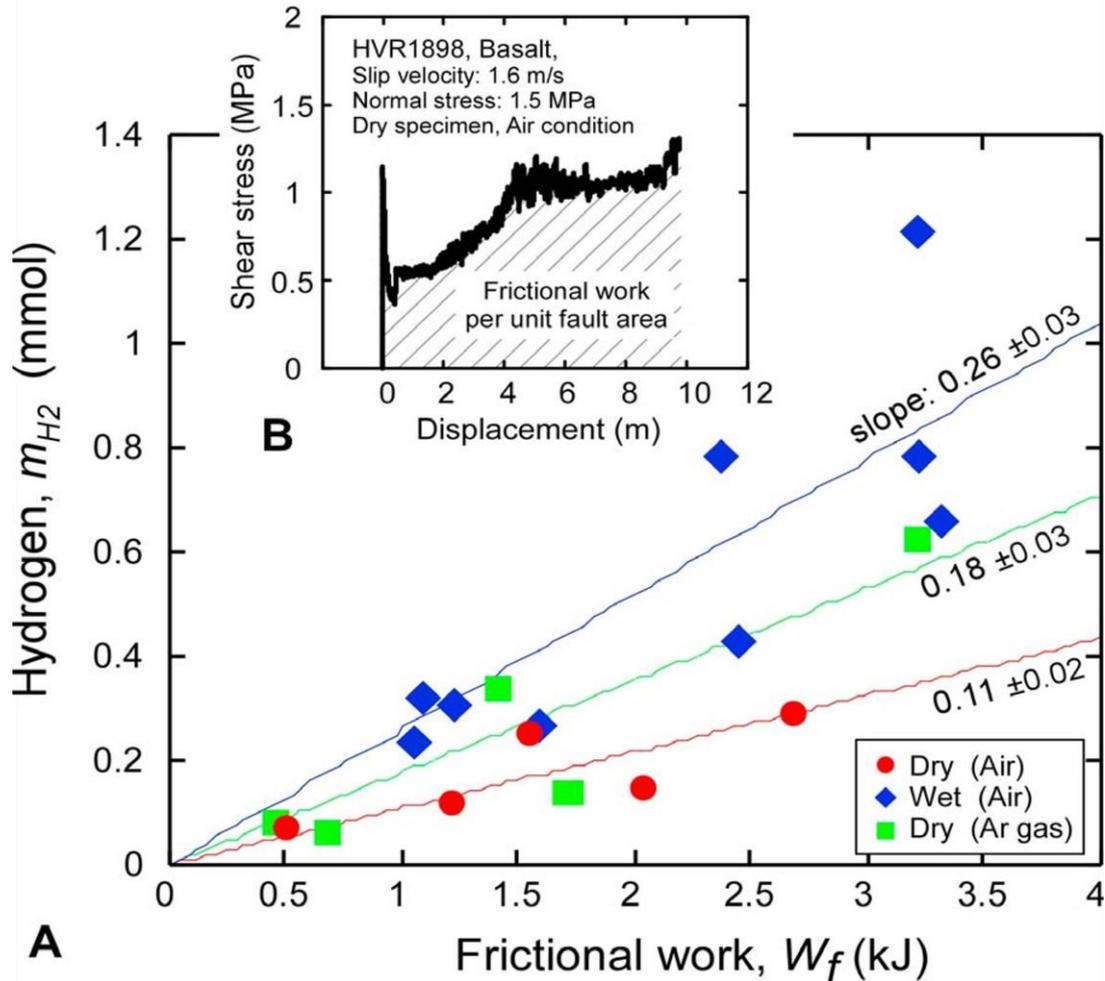


Figure 1.10 : (A) Production d'hydrogène en fonction du travail frictionnel exercé au cours d'expériences de friction à haute vitesse sur des échantillons de basaltes, secs ou mouillés, sous atmosphère d'air (présence d' O_2) ou d'argon (activité en oxygène très faible). Les coefficients de corrélation linéaire obtenus pour les expériences basalte humide + air, basalte sec + argon, et basalte sec + air, sont 0.814, 0.899, et 0.777, respectivement. (B) Evolution typique de la contrainte de cisaillement en fonction du déplacement observé sur l'échantillon au cours d'une des expériences. Figure extraite de Hirose et al. (2011).

A partir de cette relation, et d'une hypothèse sur la fréquence des séismes, ils proposent une estimation d'une production annuelle globale d' H_2 associé aux séismes de 2.3×10^5 moles par unité de surface du miroir de faille (m^2) et par an (voir Figure 4 de Hirose et al. (2011) pour plus de détails). Ramenée à la surface totale de failles actives, cette source semble être d'une contribution limitée au bilan de production d' H_2 .

Pour finir, ces processus de friction pouvant générer de l'hydrogène via des réactions mécano-radicalaires sont importants à comprendre et quantifier car ils peuvent biaiser certains

prélèvements ou mesures d' H_2 dans les sols. En effet, l'étape de forage nécessaire au prélèvement de gaz à quelques dizaines de cm de profondeur peut elle-même générer localement de l' H_2 par des processus mécano-radicalaires lorsque ceux-ci contiennent des grains de quartz notamment (comme c'est souvent le cas sur les continents). Par exemple, Halas et al. (2021) ont testé deux méthodes d'échantillonnage de gaz en surface du sol (~ 1 m de profondeur). La première consiste à enfoncer un tube métallique creux avec un marteau (faible degré de friction/broyage) avant de faire la mesure, la seconde consiste à creuser avec un perforateur et une mèche rotative avant la mesure (haut degré de friction/broyage). Les deux protocoles de mesure sont réalisés aux mêmes endroits. Tandis que les gaz prélevés après perforation contiennent tous au moins 1000 ppm d'hydrogène, ceux prélevés en utilisant la méthode manuelle (tube creux/marteau) ne contiennent pas d'hydrogène. Une telle production d' H_2 artificielle et non désirée peut également avoir lieu lors de forages profonds pour l'exploration.

1.4 Le dégazage magmatique

Pendant une éruption volcanique, ou immédiatement après, de l'hydrogène gazeux est généralement présent dans le mélange de gaz émis, à hauteur de quelques mol.% (fraction molaire du constituant dans le mélange). Par exemple, à Hawaï, l' $H_2(g)$ constitue 1.8 mol% des gaz volcaniques émis (Cruikshank et al., 1973), tandis qu'en Ethiopie l'Erta'Ale a émis des vapeurs contenant jusqu'à ~ 3 mol.% d' H_2 (Giggenbach and Guern., 1976).

Dans ce contexte, les mécanismes qui contrôlent la formation de l' H_2 sont principalement les réactions d'oxydo-réduction ayant lieu dans la chambre magmatique, entre le magma et l'encaissant. Giggenbach (1987) en analysant les gaz des fumerolles de White Island (Nouvelle-Zélande) a démontré que les conditions redox et le rapport H_2/H_2O de ces systèmes chimiques sont contrôlés par l'équilibre $SO_2 - H_2S$ durant le dégazage du magma. Des études menées au Mt. Etna (Italie) et sur le lac de lave du Mt. Erebus (Antarctique) présentent une solide corrélation entre $[SO_2]$ et $[H_2]$ (Fig. 1.11), ce qui est en accord avec les conclusions de Giggenbach à propos des gaz de White Island (Aiuppa et al., 2011 ; Moussallam et al., 2012).

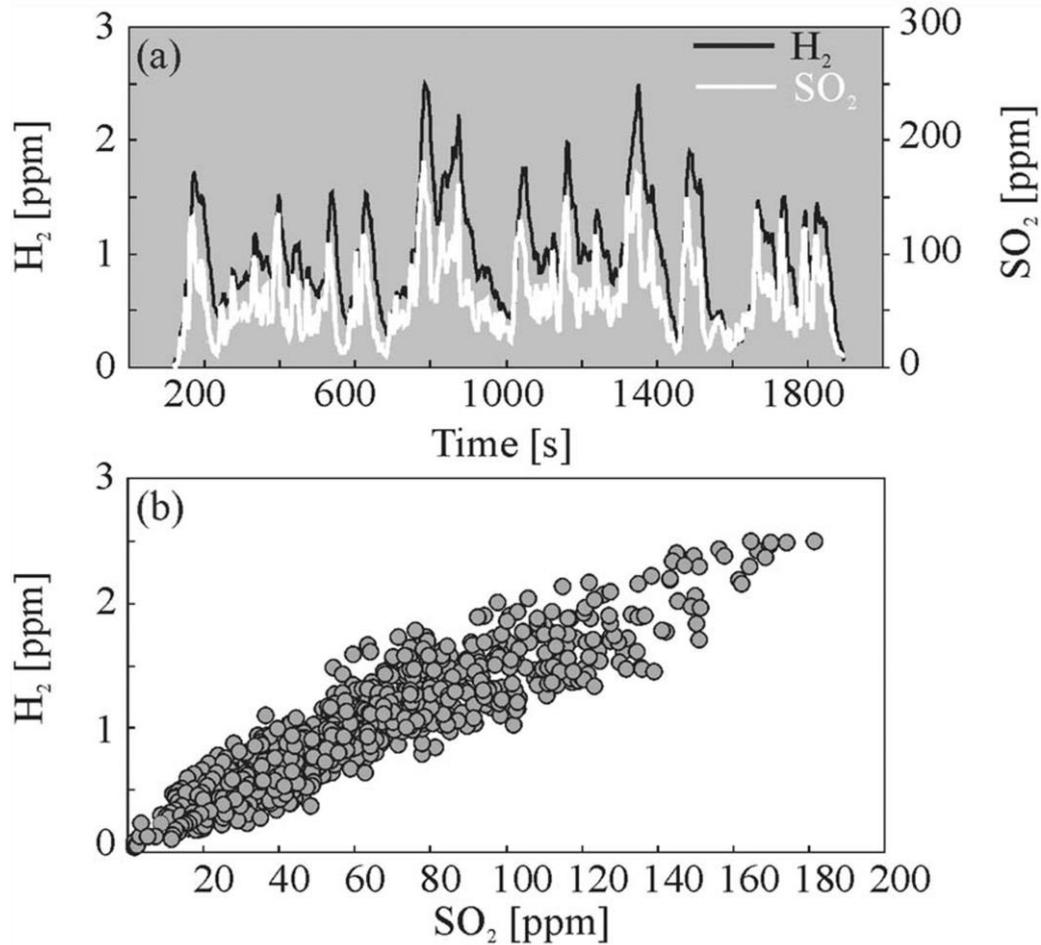


Figure 1.11 : (a) Concentrations en H₂ et SO₂ dans les émanations de gaz du cratère Bocca Nuova (Etna, Italie) mesurées avec un appareil « MultiGAS » portable. Après soustraction de la contribution atmosphérique d'environ 0.5 ppm pour l'H₂, seul l'excédent est reporté. (b) Corrélation linéaire de [H₂] en fonction de [SO₂] dans les mêmes émanations de gaz dont le gradient permet de déterminer le ratio H₂/SO₂ dans le gas. Figure extraite de Aiuppa et al. (2011).

La pression lithostatique (dans le cas de volcanisme aérien) ou hydrostatique (dans le cas de volcanisme sous-marin) au moment du dégazage est un paramètre essentiel contrôlant la composition du mélange gazeux. En effet, à basse pression (quand le gaz s'échappe depuis la surface vers l'atmosphère par exemple) les sulfures se répartissent plus amplement dans la phase vapeur et l'équilibre



est alors déplacé en faveur des produits (i.e., formation d'hydrogène accrue). Gaillard et al. (2011) propose un modèle de calcul des compositions chimiques des gaz magmatiques en fonction de la pression (Fig. 1.12).

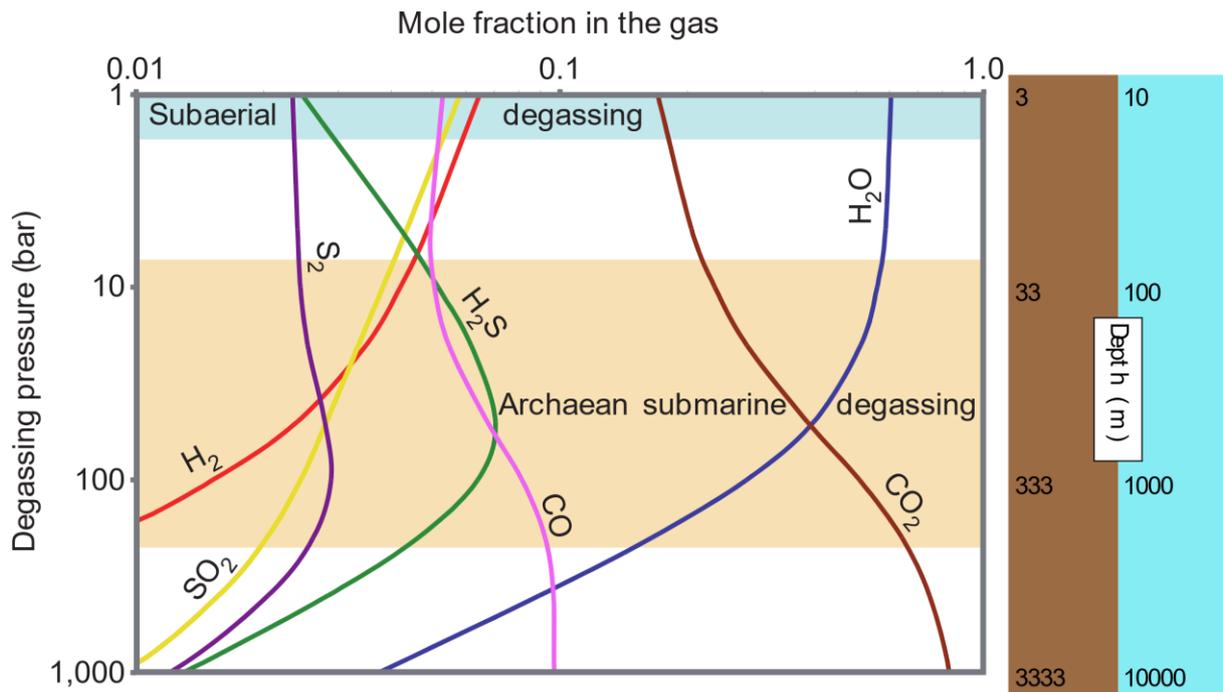


Figure 1.12 : Composition chimiques calculées des gaz provenant du refroidissement de magma en fonction de la pression. Les échelles de profondeur pour la pression lithostatique (marron) et la pression hydrostatique (bleu) sont données pour des densités respectives d'environ 3 et 1 g/cm³ respectivement. Figure modifiée d'après Gaillard et al. (2011) et Klein et al. (2020).

L'enrichissement des gaz en H₂O, CO₂, H₂ et SO₂ est significatif à basse pression. Ainsi, au niveau de l'Etna où les pressions de dégazage sont faibles, le flux d'hydrogène moyen généré est de 3.2×10^8 mol/an (Aiuppa et al., 2011), tandis qu'en contexte sous-marin (notamment au niveau des dorsales) le flux d'H₂ devrait être moins important et le processus majoritaire de production devrait être dû aux interactions hydrothermales fluides – roches (oxydation du fer, section 1.1.3).

Globalement, la production d'hydrogène liée au volcanisme aérien est de l'ordre de 4.96×10^9 mol/an (Moussallam et al., 2012). Cette production est très faible comparée aux autres processus présentés dans ce manuscrit. La production liée au volcanisme sous-marin est plus difficile à estimer puisque provenant de plusieurs sources distinctes.

1.5 Autres sources

1.5.1 L'hydrogène primitif

Une partie de la communauté scientifique soutient l'hypothèse de « l'hydrogène primitif » ou « hydrogène profond » qui, à ce jour, est encore débattue. A la suite de la

découverte de gaz contenant d'importante teneur en H₂ à des profondeurs élevées, lors d'un forage dans la Péninsule de Kola en Russie (e.g., Nivin, 2016), Larin (1993) propose un modèle de la structure interne de la Terre appelé « Terre hydrurée ». Ce modèle avance, entre autres, qu'une partie des atomes d'hydrogène piégés lors de l'accrétion planétaire a pu être retenue dans le manteau inférieur et le noyau en formant des liaisons chimiques au sein de certains minéraux primordiaux (Toulhoat and Zgonnik, 2022). Plusieurs études suggèrent en effet que les couches internes de la Terre ont pu être, et sont peut-être toujours, riches en hydrogène (Zgonnik, 2020 et références associées) du fait de la présence de composés hydrurés comme FeH_{0.14} par exemple (Murphy, 2016). Ainsi, l'hydrogène stocké sous forme d'hydrures dans le noyau aurait pu progressivement se décomposer et alimenter un dégazage continu d'H₂ au cours des temps géologiques, notamment lors des premiers stades de l'histoire de la Terre (Larin, 1993).

L'hypothèse de l'hydrogène primitif étant relativement marginale et non complètement acceptée au sein de la communauté, cette dernière ne sera pas plus développée dans ce manuscrit.

1.5.2 Production et consommation d'hydrogène par les bactéries

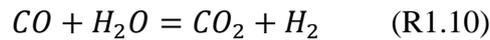
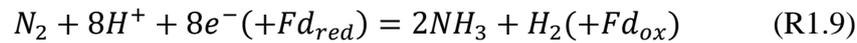
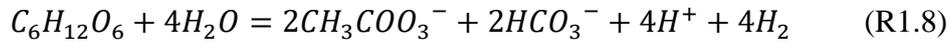
Une des principales raisons qui stimule la recherche autour de l'hydrogène naturel est sa capacité à pouvoir alimenter divers écosystèmes chimiolithotrophes. Cela représente un pan important de la recherche fondamentale autour de l'origine de la vie et de son évolution.

Aujourd'hui, les sols sont considérés comme des puits majeurs (i.e., des éléments consommateurs de cette ressource, par opposition avec les sources) pour l'hydrogène atmosphérique, consommant entre 7.5 et 48×10^{12} mol d'H₂ par an (Novelli et al., 1999). En effet, ce dernier peut être consommé par le métabolisme de certaines bactéries, ou bien dégradé par l'enzyme hydrogénase présente dans le sol (Conrad and Seiler, 1981, 1985).

Cependant, l'hydrogène est également un produit dérivé des réactions biologiques permettant la fixation du diazote (N₂). Ainsi, l'H₂ peut atteindre des concentrations significatives (dépassant largement la concentration moyenne atmosphérique) dans les quelques centimètres autour des nodules spécialisés dans la fixation du N₂ chez certaines plantes à rhizomes (e.g., La Favre and Focht, 1983). La tendance ressortant de divers travaux est que peu, voire pas, d'hydrogène co-produit par l'activité de la nitrogénase parvient jusque dans les horizons superficiels du sol de par la consommation efficace des microorganismes capables d'oxyder l'H₂ (La Favre et Focht, 1983 ; Dong et Layzell., 2003).

1.5.2.1 Mécanismes biologiques de production d'H₂

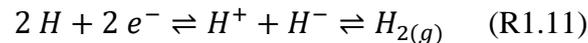
Certaines réactions microbiologiques comme la fermentation (R1.8), la fixation de l'azote (R1.9) ou l'oxydation du monoxyde de carbone en milieu anaérobie (R1.10) produisent de l'hydrogène (e.g., Gregory et al., 2019).



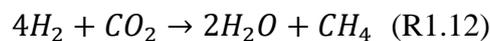
Fd_{red} et Fd_{ox} sont des enzymes permettant les transferts d'électrons, à l'état réduit et oxydé respectivement (Zanetti et Pandini, 2013).

1.5.2.2 Mécanisme biologique de consommation d'H₂ : la méthanogenèse

Certaines enzymes telles que l'hydrogénase ou la nitrogénase vont permettre aux bactéries hydrogénotrophiques de métaboliser l'hydrogène, notamment l'hydrogénase qui permet d'effectuer la réaction (R1.11) dans les deux sens :



Une des réactions répandues consommant l'H₂ est la méthanogenèse. Cette dernière nécessite l'intervention de plusieurs microorganismes et se déroule globalement en 3 étapes. D'abord, les bactéries fermentaires libèrent des enzymes hydrolysant les polymères organiques (e.g. les polysaccharides) et catabolisent les monomères produits en alcools, acides gras et H₂. Ensuite, des bactéries syntrophiques poursuivent la dégradation des alcools et acides gras pour former de l'acétate, de l'H₂ et du CO₂. Finalement, l'acétate d'un côté, et H₂ + CO₂ de l'autre, vont servir de réactifs pour les organismes méthanogènes (Conrad, 1999, Fig. 1.13). La réaction de méthanogenèse peut s'écrire comme la réaction R1.12.



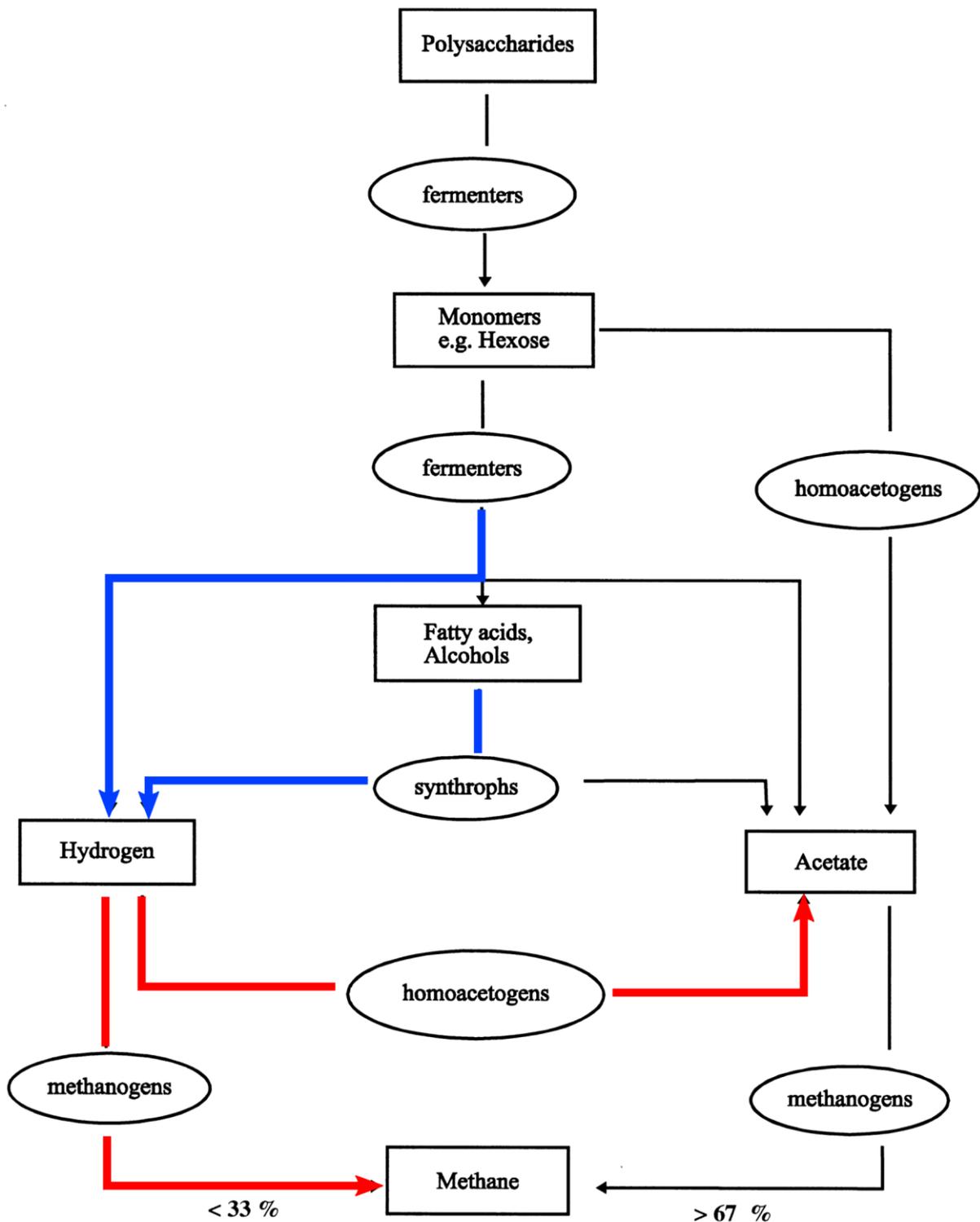


Figure 1.13 : Chemin réactionnel de dégradation de la matière organique en méthane. Les flèches bleues indiquent les réactions qui forment de l' H_2 , les rouges celles qui consomment de l' H_2 . Modifiée d'après Conrad (1999).

La méthanogénèse catalysée par les bactéries présentes dans le sous-sol constitue d'ailleurs l'un des principaux défis pour le stockage souterrain d'hydrogène, en aquifère ou

dans des champs de gaz déplétés (e.g. Hemme and van Berk, 2018). Les principaux risques sont 1) la transformation de l'hydrogène en CH₄ (méthanogenèse) et/ou en H₂S (réduction des sulfates), 2) des changements de porosité de la roche réservoir ou de la roche couverture liés aux réactions chimiques entre l'H₂ et les minéraux de ces dernières, et 3) une perte d'hydrogène dissous par diffusion au travers de la roche couverture. Panfilov et al. (2016) ont d'ailleurs proposé un modèle mathématique qui couple les processus hydrodynamiques et biochimiques intervenant lors d'une injection d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène dans un réservoir souterrain poreux.

Finalement, les bactéries sont capables de consommer ou de produire de l'hydrogène. Elles peuvent également significativement modifier les flux d'H₂ en provenance de sources plus profondes (Myagkiy et al., 2019). L'impact de la biomasse sur l'hydrogène formé en subsurface (aquifères profonds) ne sera pas développé dans ma thèse, par manque de données, bien que des travaux antérieurs montrent que l'H₂ puisse être oxydé par les micro-organismes à 300 m de profondeur, au moins, dans le milieu naturel (Bagnoud et al., 2016).

1.6 Récapitulatif

La production d'hydrogène naturel (et sa consommation naturelle) constitue un phénomène largement répandu sur tous les continents, plutôt qu'un phénomène rare et restreint à quelques régions spécifiques du monde (Fig. 1.14).

En domaine océanique, la production d'H₂ par réaction d'oxydo-réduction au cours d'interactions fluide-roche prédomine, en particulier au niveau des dorsales lentes (formation de fumeurs hydrothermaux ; points rouges en Fig. 1.14) et des marges continentales passives a-magmatiques (section 1.1.3.2).

En domaine continental, les deux processus de formation d'hydrogène naturel dominants sont les réactions d'oxydo-réduction lors des interactions fluide-roche ainsi que la radiolyse de l'eau. La détermination du mécanisme, parmi les deux cités précédemment, étant responsable de la plus grande partie de la production d'H₂ observée, dépend principalement de la nature des roches exposées à une circulation fluide. Ainsi, dans le craton Australien, la production d'H₂ par radiolyse semble dominer (Boreham et al., 2021) ce qui n'est pas nécessairement le cas dans les autres bassins intracratoniques (points noirs en Fig. 1.14). Ensuite, la présence de gisements d'uranium (points jaunes en Fig. 1.14), ou la présence de

larges massifs ou intrusion granitiques (points violets en Fig. 1.14), favoriseront grandement une production de l'hydrogène par radiolyse de l'eau liée à la radioactivité du potassium et de l'uranium. Cependant, en contexte ophiolitique, les processus de serpentinisation et réactions d'oxydoréduction à faible température vont avoir tendance à dominer (points verts en Fig. 1.14).

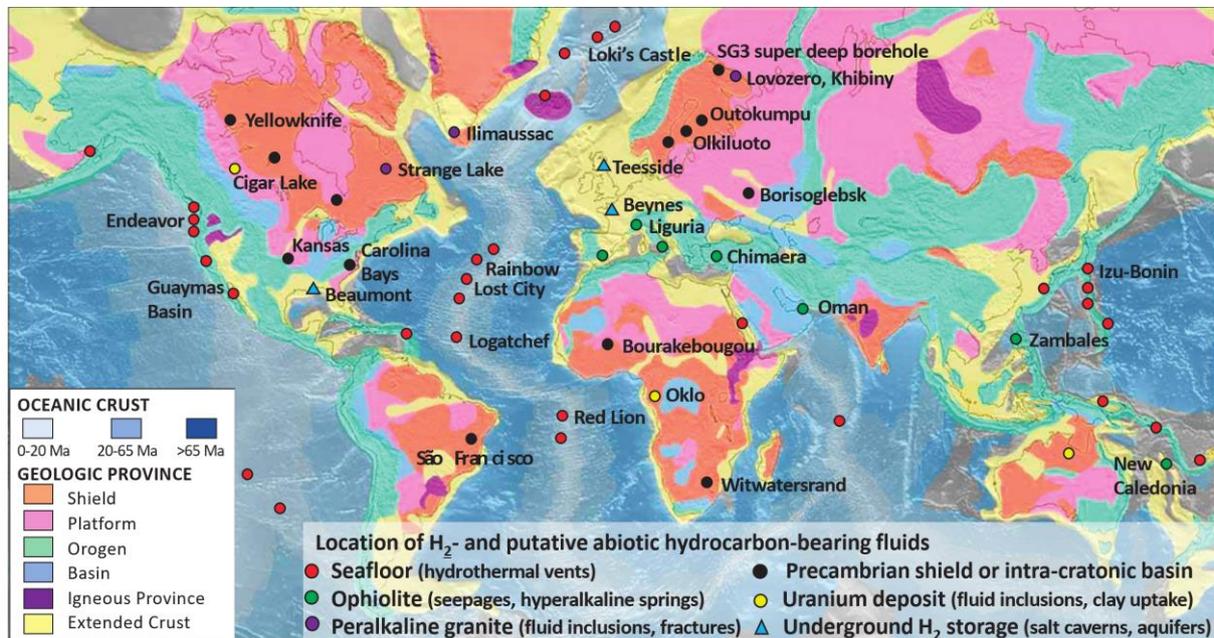


Figure 1.14 : Localisation des principaux gisements d'hydrogène naturel abiotiques recensés à ce jour sur une carte mondiale distinguant le type de croûte terrestre. Les gisements sont classés par contextes géologiques. Les triangles bleus correspondent aux premiers stockages d'H₂ manufacturé en cavité salines (Texas et Royaume-Uni) et en aquifère (France). Fond de carte proposé par US Geological Survey, et modifié d'après Truche al. (2020).

Finalement, à l'échelle du globe, les réactions d'oxydo-réduction au cours des interactions fluide-roches sont responsables de la production d'environ 10^{12} moles d'hydrogène par an (Klein et al, 2020 et références incluses ; Table 1.1), ce qui peut s'expliquer en grande partie par l'existence de volumes importants de roches mafiques et ultramafiques dans les couches terrestres, à la fois en domaine océanique et continental. La radiolyse de l'eau produit environ 5×10^{10} moles d'H₂ par an (Table 1.1), majoritairement au niveau de la croûte continentale (Lollar et al., 2014). Les volcans sont nombreux sur la planète, à la fois en surface et sous les océans. Selon Warneck (1988), la production d'hydrogène mondiale étant associée au dégazage magmatique est d'environ 1×10^{11} moles d'H₂ par an (Table 1.1). Nous retiendrons que les flux d'H₂ générés dans les chambres magmatiques sont approximativement du même ordre de grandeur que ceux générés par la radiolyse. Enfin, la production d'hydrogène par

mécanismes mécano-radicalaires lors de mouvements de failles est difficile à extrapoler sur une année, sur tout le volume de la planète.

La production d'hydrogène par l'activité métabolique des micro-organismes apparaît également significative ($0.5 - 1.5 \times 10^{12}$ moles d' H_2 par an selon Ehalt et Rohrer (2009) en tenant compte de la partie de la production qui a pu être consommée localement ; Table 1.1). Cependant, la consommation totale d'hydrogène liée à l'activité des micro-organismes sur toute la surface du globe est encore plus importante. Par exemple, ces derniers peuvent consommer l'hydrogène atmosphérique à hauteur de 7.5 à 48×10^{12} moles par an (Novelli et al., 1999). Cette consommation est du même ordre de grandeur que la quantité d'hydrogène utilisée pour les activités humaine sur l'année 2021.

Finalement, en sommant les différentes productions abiotiques d' H_2 (sans tenir compte de la production par friction au niveau des failles, ni de la consommation des micro-organismes), l'on obtient un résultat de l'ordre de 1.15×10^{12} moles d'hydrogène produites naturellement sur Terre par an. Bien que tous les gisements ne soient pas encore découverts, et l'estimation des quantités produites exactes, cette production annuelle reste bien inférieure au $3 - 5 \times 10^{13}$ moles d' H_2 consommées par les activités humaines chaque année (Brown, 2016 ; IEA report, 2022).

Table 1.1 : Tableaux récapitulatif des productions moyennes annuelles d'hydrogène en téramoles, selon les principaux mécanismes de production et contexte géologiques associés, exposées dans cette Partie 1. Les mécanismes mécano radicalaires au niveau des failles n'apparaissent pas car aucune production globale annuelle n'a été trouvée.

mécanisme	contexte	production d'H ₂ (Tmol/an)	consommation d'H ₂ (Tmol/an)	références
oxydoréduction (type serpentinitisation)	rides + marges passives + ophiolites	1		Klein et al. (2020)
radiolyse	cratons précambriens + croûte océanique	0.05		Worman (2015) + Lollar et al. (2014)
dégazage magmatique	volcanisme	0.1		Warneck (1988)
fermentation anaérobie dans les sols + termites	H ₂ produit s'échappant vers l'atmosphère (non consommé par les microorganismes)	0.5 - 1.5		Ehhalt and Rohrer (2009)
métabolisme des micro-organismes	consommation d'H ₂ atmosphérique au niveau des sols		7.5 - 48	Novelli et al. (1999)
usage énergétique	activité humaine		47	IEA report (2022)
production abiotique totale d'H₂ (Tmol/an)		1.15		

2 Transport de l'hydrogène moléculaire dans le sous-sol

Une fois l'hydrogène produit, il convient d'essayer de comprendre comment celui-ci va pouvoir circuler depuis sa source jusqu'à son éventuelle zone d'accumulation, sa consommation par les micro-organismes ou sa fuite en surface. L'hydrogène est une molécule que l'on retrouve communément à l'état gazeux, H₂(g), aux conditions de pressions et températures ambiantes, ou sous forme dissoute, H₂(aq), lorsqu'une phase aqueuse est présente. Même si le partage de l'H₂ est très favorable à la phase gazeuse (voir plus loin), quand il s'agit de zones d'aquifères, l'H₂ dissous peut représenter la forme dominante du dihydrogène. Le transport de l'hydrogène est donc potentiellement diphasique (à la fois en phase aqueuse et en phase gazeuse) et va pouvoir s'effectuer selon différents modes, i.e. advection ou diffusion. Les flux d'hydrogène dépendent alors fortement du réseau de pores ou de fractures ainsi que de la perméabilité des roches en place.

2.1 Solubilité de l'hydrogène dans les aquifères

La solubilité de l'hydrogène dans un milieu biphasique eau – gaz est décrit par la loi de Henry. Le coefficient de Henry de l' H_2 (Eq. 1.1) peut s'écrire :

$$K_H = \frac{[H_2]}{P_{H_2}} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

avec $[H_2]$ la molalité de l'hydrogène (mol.kg^{-1}), P_{H_2} la pression partielle de l'hydrogène dans le gaz (en bar) et K_H la constante de Henry ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{bar}^{-1}$). Il existe plusieurs formulations de la loi de Henry avec différentes unités (Sander, 2015). Plus la constante de Henry est grande, plus l'hydrogène aura tendance à se concentrer en phase dissoute. La constante de Henry pour l' H_2 en contexte géologique va dépendre principalement de la température et de la salinité de l'eau. A titre d'exemple, à 25°C (1 bar), K_H pour le dihydrogène vaut $7,8 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ (NIST database 69), ce qui dénote une forte affinité pour la phase gazeuse.

A partir de modèles d'interactions moléculaires pour H_2 , H_2O , Na^+ et Cl^- , Lopez-Lazaro et al. (2019) ont proposé des simulations (méthode Monte Carlo) pour estimer la constante de volatilité de Henry et la solubilité de l'hydrogène dans des eaux salées. Les calculs de solubilité ont été réalisés en supposant une température moyenne de surface de 20°C , un gradient géothermique de 30°C.km^{-1} et un gradient de pression hydrostatique (Fig 1.15).

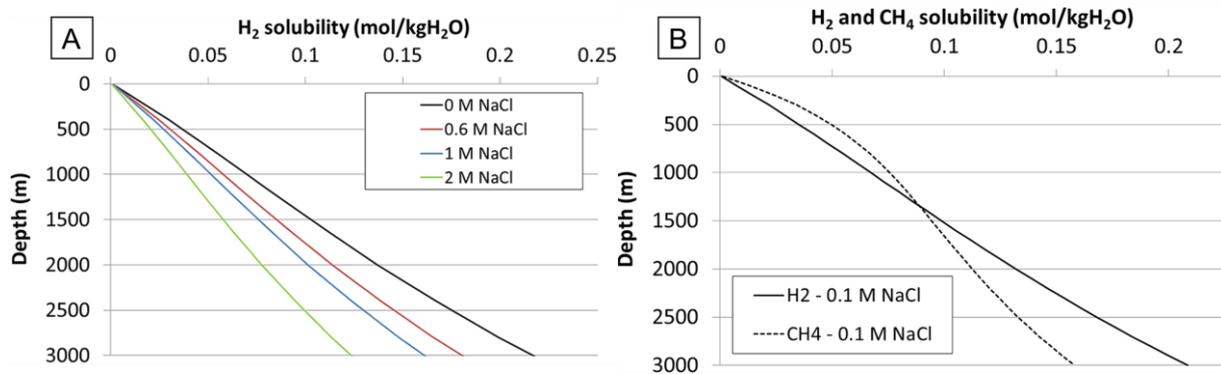


Figure 1.15 : (A) Solubilité de l'hydrogène en fonction de la profondeur dans le sous-sol pour des salinités allant de 0 à 2 moles de NaCl par kg d'eau. (B) Solubilité de l'hydrogène et du méthane en fonction de la profondeur dans le sous-sol pour une eau contenant 0.1 mol/L de NaCl. La pression est prise égale à la pression hydrostatique. Figure provenant de Lopez-Lazaro et al. (2019).

Ainsi, l'augmentation de la salinité du fluide entraîne une diminution de la solubilité de l'hydrogène en phase aqueuse (Fig. 1.15A). En effet, pour un aquifère à 1500 m de profondeur, la solubilité de l' H_2 diminue de 0.1 à 0.07 mol/kg d'eau lorsque la concentration en NaCl

augmente de 0 à 1 mol/L. Dans un aquifère salin ($[\text{NaCl}] \approx 0.6 - 2 \text{ mol/L}$) profond ($\sim 2000 \text{ m}$) au sein duquel circulerait de l'hydrogène, la concentration de ce dernier dans l'eau pourrait atteindre entre 0.07 et 0.12 moles par kilogramme d'eau.

Cette étude permet de tirer les conclusions générales suivantes : i) à faible profondeur ($\leq 200 \text{ m}$) le transport de l'hydrogène se fera principalement sous forme gazeuse de par sa faible solubilité ($\sim 0.02 \text{ mol/kg}$), ii) lorsque la température et la pression augmentent, l'hydrogène devraient être transporté majoritairement par les aquifères ou fluides hydrothermaux dans lesquels des quantités non négligeables d' H_2 peuvent être dissoutes ($\sim 0.2 \text{ mol/kg}$ à 3000 m de profondeur). Cependant il n'est pas non plus exclu qu'une phase $\text{H}_2(\text{g})$ se forme en profondeur si la concentration en hydrogène est suffisante.

2.2 Circulation de l'hydrogène dans le sous-sol

2.2.1 Le rôle prépondérant des zones de failles

Pour la plupart des contextes géologiques favorables à la formation d'hydrogène naturel, c.-à-d. les dorsales océaniques, les marges passives continentales, les bassins intracratoniques et les ophiolites, les principales structures permettant aux fluides contenant de l'hydrogène de migrer sont les zones de failles.

En effet, les fluides contenus sous pression dans le volume poreux des roches vont migrer vers la surface grâce au différentiel de pression. Le flux va alors dépendre de la perméabilité des roches. Or, c'est généralement dans les zones de failles que la perméabilité est la plus élevée.

Les zones de failles sont des éléments structuraux résultants de l'accumulation de contraintes mécaniques et de leurs relâchements, provoquant un déplacement d'un bloc de la croûte par rapport à un autre bloc. Elles sont composées d'une zone centrale, appelée « core zone » (CZ), où les contraintes sont les plus intenses et accommodent la majorité du déplacement, et d'une zone fracturées appelée « damage zone » (DZ) se retrouvant de part et d'autre de la CZ (Fig 1.16). La « core zone » est souvent comblée par des gouges (roches fines non cohésives formée par l'altération mécanique des roches lors des déplacements) rendant cette zone peu perméable. En revanche, la « damage zone » est généralement constituée de brèches ayant des clastes grossiers et constitue donc une zone plus perméable (Bense et al., 2013) au sein de laquelle les fluides circulent préférentiellement (Fig. 1.16 d et e).

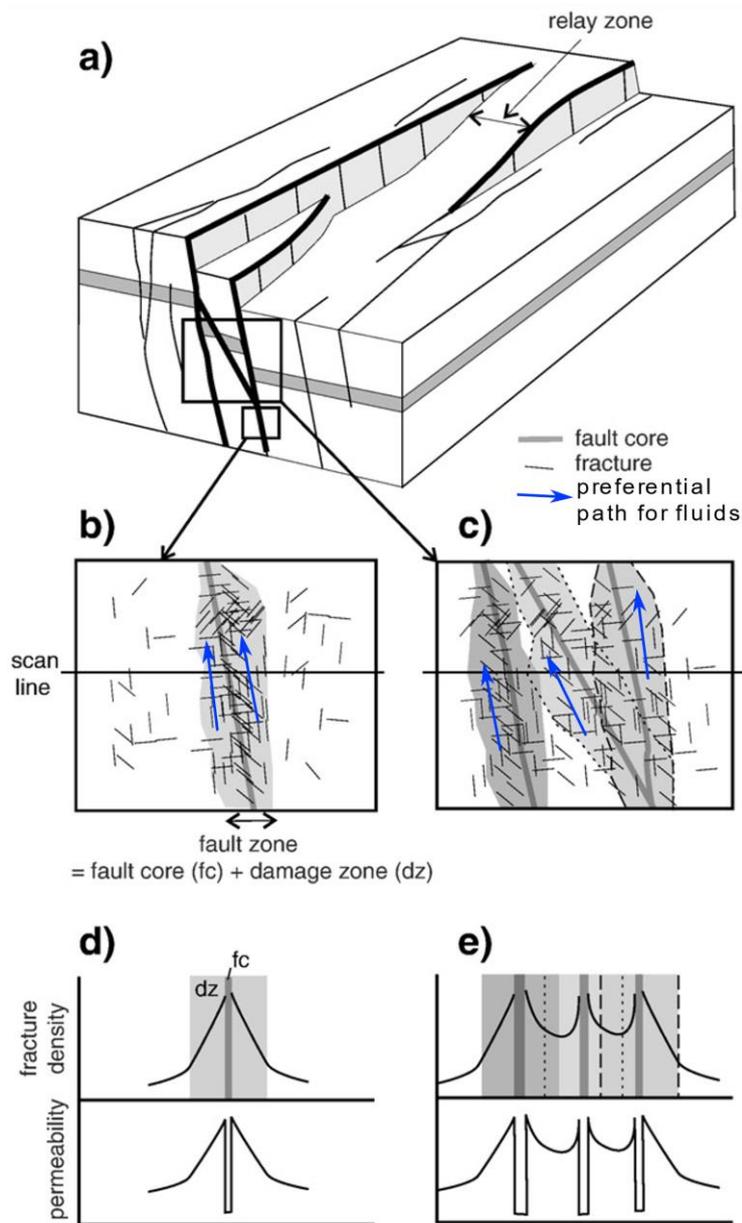


Figure 1.16 : (a) Schéma tridimensionnelle d'une zone de faille normale. (b) Définition d'une zone de faille dans le cas d'un unique cœur de faille ou (c) avec de multiples cœurs de failles. (d) et (e) Relation spatiale entre densité de fracture et perméabilité le long d'une ligne perpendiculaire à l'axe de la zone de faille. Figure modifiée d'après Bense et al. (2013).

2.2.2 Obstacle à la circulation de l'hydrogène et piégeage

Depuis sa source (discutée en Section 1), jusqu'à son émanation en surface (Section 2.1.3 ci-après), l'hydrogène peut, au même titre que les hydrocarbures ou autres fluides migrant dans le sous-sol, être piégé (ou à minima ralenti et s'accumuler temporairement) par des couches géologiques peu perméables et peu (ou pas) fracturées. A l'instar des hydrocarbures, les roches argileuses et les roches salines pourraient être de bonnes candidates pour retenir l'H₂.

Les argiles sont des minéraux du groupe des phyllosilicates dont la structure cristalline consiste en un enchaînement de couches tétraédriques et octaédriques (aussi appelés « feuillets TOT »). De par leur grande surface spécifique et les microporosités associées, les argiles sont capables d’agir comme une barrière à la migration voir piéger certains gaz comme le méthane (e.g., Ji et al., 2012), ou l’hydrogène (Truche et al., 2018). En effet, Truche et al. (2018) ont montré expérimentalement que l’hydrogène pouvait s’adsorber en surface des argiles. Ils estiment notamment qu’entre 4 et 10 % de l’hydrogène produit par radiolyse depuis la formation du gisement d’uranium de Cigar Lake (bassin de l’Athabasca au Canada) ont été piégés dans les argiles de la zone d’altération qui entoure le gisement.

Les évaporites sont considérées également comme de bonnes candidates. Elles se déforment de façon plastique sous la contrainte (e.g., Schulze et al., 2001). Elles sont également inertes chimiquement avec l’hydrogène gazeux et ont une perméabilité extrêmement faible, justifiant le stockage d’hydrogène naturel dans des cavités salines (e.g., Stone et al., 2009 ; Tarkowski, 2019). Ainsi, les roches à base de minéraux évaporitiques tels que l’halite, le gypse ou l’anhydrite pourraient constituer des couvertures pour des accumulations potentielles d’H₂.

Cependant, dans l’unique accumulation d’hydrogène avérée (gaz à 98 % d’H₂), située au Mali (voir Section 3.1), les roches qui font office de cap-rock seraient des sills de dolérite (Prinzhofer et al., 2018).

2.3 Émanations de surface

Après sa formation (à des profondeurs variables selon les mécanismes et les contextes géologiques) et sa migration vers la surface, le plus probablement le long d’accidents tectoniques, l’hydrogène peut atteindre la surface (où les fonds océaniques). C’est le cas, en domaine océanique, au niveau des événements hydrothermaux à proximité de l’axe des dorsales lentes. En domaine ophiolitique, des gaz contenant de l’H₂ s’échappent au niveau de sources hydrothermales ou, éventuellement, directement à la surface des roches affleurantes (fracturées) ou des sols. Enfin, dans les cratons, des structures circulaires, de type ronds de sorcière, semblent associées à une émission diffuse d’H₂. La Figure 1.20 résume et illustre les principaux exemples développés dans cette section.

2.3.1 Events hydrothermaux au niveau des dorsales

Le long des dorsales océaniques lentes et des grandes failles transformantes qui les recourent, plusieurs sites accueillant des systèmes hydrothermaux comprenant des cheminées expulsant des panaches de gaz mélangés à l'eau de mer (Fig. 1.20 D et E) ont été découverts (e.g., Corliss et al., 1979 ; Rona et al., 1992 ; Kelley et al., 2001). Ces événements hydrothermaux sont en majorité entretenus par le magmatisme actif au niveau de l'axe de la dorsale (e.g., Rainbow ; Douville et al., 2002 ; Saldanha ; Dias and Barriga, 2006) et la serpentinisation du manteau lithosphérique permet la production d'hydrogène associée. Cependant, certains sites hydrothermaux plus éloignés de l'axe des dorsales, et donc associés à une croûte océanique plus ancienne (~ 1.5 Ma pour le site de Lost City), sont entretenus principalement par les réactions exothermiques (libérant de la chaleur vers le milieu extérieur) de serpentinisation lors de l'exposition des roches mantelliques à l'eau de mer (Kelley et al., 2001). À proximité de l'axe des rides océaniques, l'eau de mer peut s'infiltrer profondément par le réseau de fractures et réagir avec les roches mantelliques pour ensuite ressortir en fluide chaud et acide, riche en H₂S et en sulfures de fer (Fig. 1.17) qui en refroidissant pourront précipiter pour former les cheminées des fumeurs noirs (Fig. 1.20 D). Les fumeurs blancs (Fig. 1.20 E) quant à eux, rejettent des fluides moins chauds, chargés en sulfates de calcium.

Ces environnements sont connus pour abriter de nombreux organismes chimiolithotrophes, et sont encore intensément étudiés aujourd'hui dans le cadre fondamental de l'origine de la vie (e.g., Baross and Hoffman, 1985 ; Martin et al., 2008).

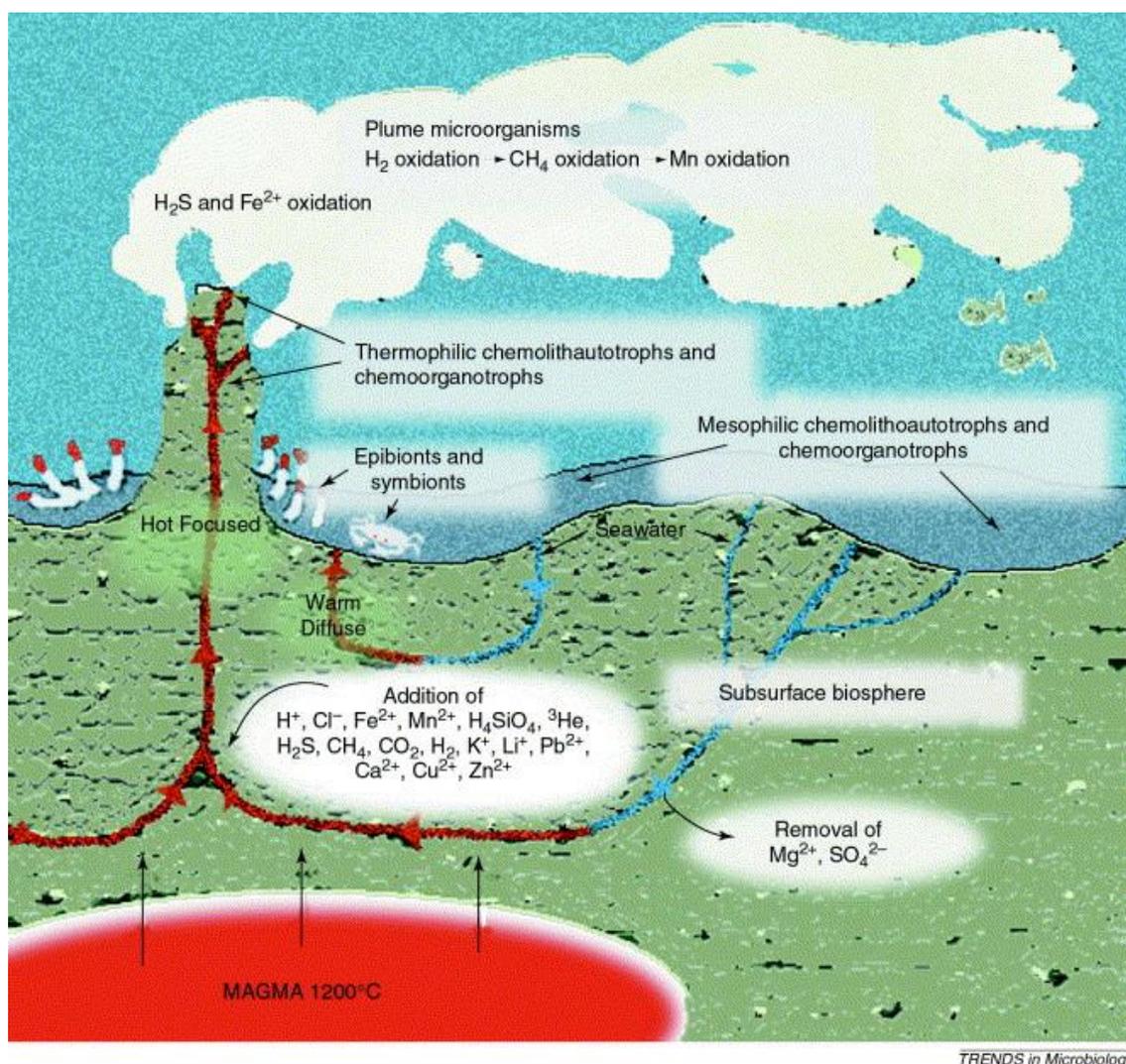


Figure 1.17 : Illustration du fonctionnement d'un système d'évent hydrothermal autour duquel vivent certains micro-organismes et animaux. Figure extraite de Reysenbach et Cady (2001).

2.3.2 Cercles de fées et structures similaires dans les cratons Précambriens

En domaine continental, de nombreuses occurrences de dépressions circulaires (ou ovoïdes) marquant un changement, voire une absence de végétation, à la surface du sol, ont été rapportées (Fig. 1.20 C). Ces dépressions circulaires de diamètre variable (d'environ 10 m à plusieurs kilomètres) sont fréquemment associées à des flux d'hydrogène en surface d'intensités variables (Prinzhofer et al., 2019 ; Moretti et al., 2020). Quel que soit leur diamètre, ces dépressions circulaires sont souvent appelées « cercles de fées » ou « ronds de sorcières ». Toutefois, Getzin et al. (2021) précisent que les authentiques cercles de fées retrouvés en Namibie, Angola et Australie se développent en régions semi-arides et sont définis par l'absence de végétation en leur centre, une forme circulaire et un diamètre inférieur à 20 m. Le débat sur l'appellation de ces structures est d'ailleurs aujourd'hui encore d'actualité dans la

communauté spécialisée. Cependant, les processus de formation de ces structures devraient être similaires (Malvoisin and Brunet, 2023).

Les dépressions circulaires associées aux émissions d'H₂ connues sont présentes en Australie (Frery et al., 2021), en Russie (Larin et al., 2015), au Brésil (Prinzhofer et al., 2019), en Afrique (Mali, Prinzhofer et al., 2018), en Namibie (e.g., Moretti et al., 2022) et aux États-Unis (Zgonnik et al., 2015).

Malvoisin and Brunet (2023) proposent un modèle expliquant la formation de ces structures circulaires par dissolution de niveaux de carbonates ferreux, en profondeur, dans certains gisements d'or orogéniques de type « greenstone belt ». Ces interactions conduisent à la formation d'H₂ (et CO₂) par oxydation du Fe(II) contenu dans le carbonate dont l'échappement pourrait affecter la répartition de la végétation dans les structures circulaires où il est émis en surface (Fig. 1.18). Ce modèle résulte de la coïncidence spatiale à l'échelle de la planète, des occurrences d'émanation d'H₂ en domaine continental, des cercles de fées et dépressions circulaires, et des gisements aurifères riches en carbonates de fer.

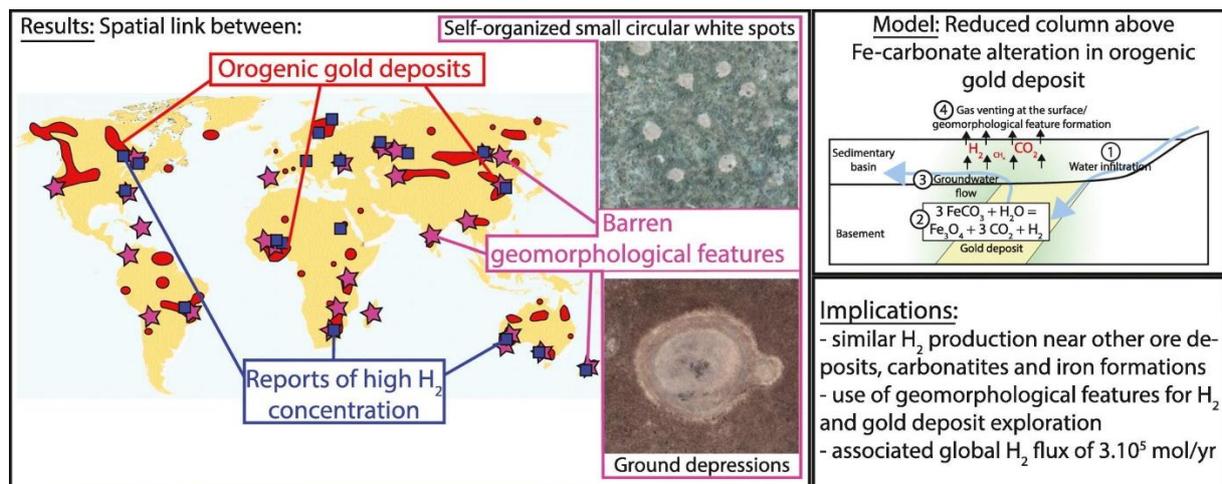


Figure 1.18 : Résumé des liens spatiaux et géochimiques entre les dépressions circulaires émettant de l'hydrogène et l'oxydation du fer ferreux contenu dans les carbonates ferreux associés aux dépôts aurifères dans le monde. Figure provenant de Malvoisin and Brunet (2023).

2.3.3 Emanations de gaz en domaine ophiolitique

En domaine ophiolitique, décrit en Section 1.1.3.3, des émanations de gaz (e.g., H₂, N₂, CH₄) ont été rapportées depuis longtemps (e.g., Abrajano et al., 1988 et références citées). Cette génération de gaz est aujourd'hui en grande partie attribuée à l'altération des roches (déjà partiellement ou totalement serpentinisées) lors de l'interaction avec des fluides superficiels à

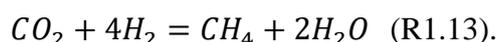
basse température (~ 50-150 °C ; e.g., Ellison et al., 2021). Ces émanations peuvent prendre plusieurs formes.

Premièrement, les gaz peuvent être dissous voire buller (Fig. 1.20 A) dans les eaux ultrabasiques (pH ~ 11) de sources superficielles. C'est le cas en Oman (e.g., Vacquand et al., 2018) où deux mélange gazeux principaux ont été identifiés : i) un gaz riche en H₂ (environ 75%) mélangé à des proportions variables d'azote et de méthane, bullant dans des sources ultrabasiques et réductrices pouvant donner lieu à l'apparition de « blue pools », et ii) un gaz contenant majoritairement de l'azote bullant dans des eaux chaudes à pH neutre.

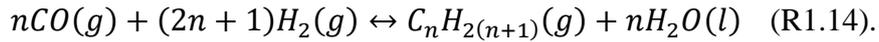
C'est également le cas en Nouvelle Calédonie où Monnin et al. (2021) ont étudié la composition des gaz émanant de deux sources hydrothermales liées à la serpentinisation dans la baie de Prony. Ils constatent que ces gaz contiennent principalement un mélange d'H₂, CH₄ et N₂, dont les proportions varient peu dans le temps (mesures sur 4 ans), et que, de surcroît, les concentrations en hydrogène et en méthane dans leurs prélèvements (et dans d'autres prélèvements également effectués en contexte de serpentinisation) présente une corrélation linéaire dont la pente semble indiquer une formation du CH₄ à partir de CO₂ (réaction type Sabatier, R1.13) plutôt qu'à partir d'une forme plus réduite du carbone (CO, réaction de type Fischer-Tropsch, R1.14, ou réaction avec du carbone élémentaire ; Fig. 1.19). En revanche leurs résultats ne permettent pas de trancher entre une production du méthane via R1.13, en phase aqueuse (impliquant des organismes méthanogènes), ou en phase gazeuse (réaction de Sabatier).

Il peut être intéressant à ce stade de présenter brièvement les réactions de Sabatier et de Fischer-Tropsch, deux réactions abiotiques pouvant consommer de l'hydrogène en présence de différentes molécules carbonées.

Au sens strict, la réaction de Sabatier est une réaction d'hydrogénation du dioxyde carbone en méthane se déroulant en phase gazeuse, à hautes pressions et températures (~ 400 °C), pouvant s'écrire comme suit :



Les réactions de types Fischer-Tropsch peuvent être définies de façon générale comme « une polymérisation du monoxyde de carbone en milieu réducteur » (Masters, 1979). Elles ont été largement étudiées en pétrochimie notamment, dans le cadre de l'exploitation des hydrocarbures. Elle peut s'écrire ainsi (Monnin et al., 2021) :



Cela donne, dans le cas de la formation de méthane ($n = 1$) : $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$.

Bien que ces réactions (R1.13 et R1.14) ne semblent pas être responsables de la formation de méthane abiologique en contexte océanique (McCollom, 2016), en contexte de serpentinisation en domaine ophiolitique, elles semblent pertinentes pour l'expliquer, en particulier la réaction de Sabatier selon les résultats de Monnin et al. (2021).

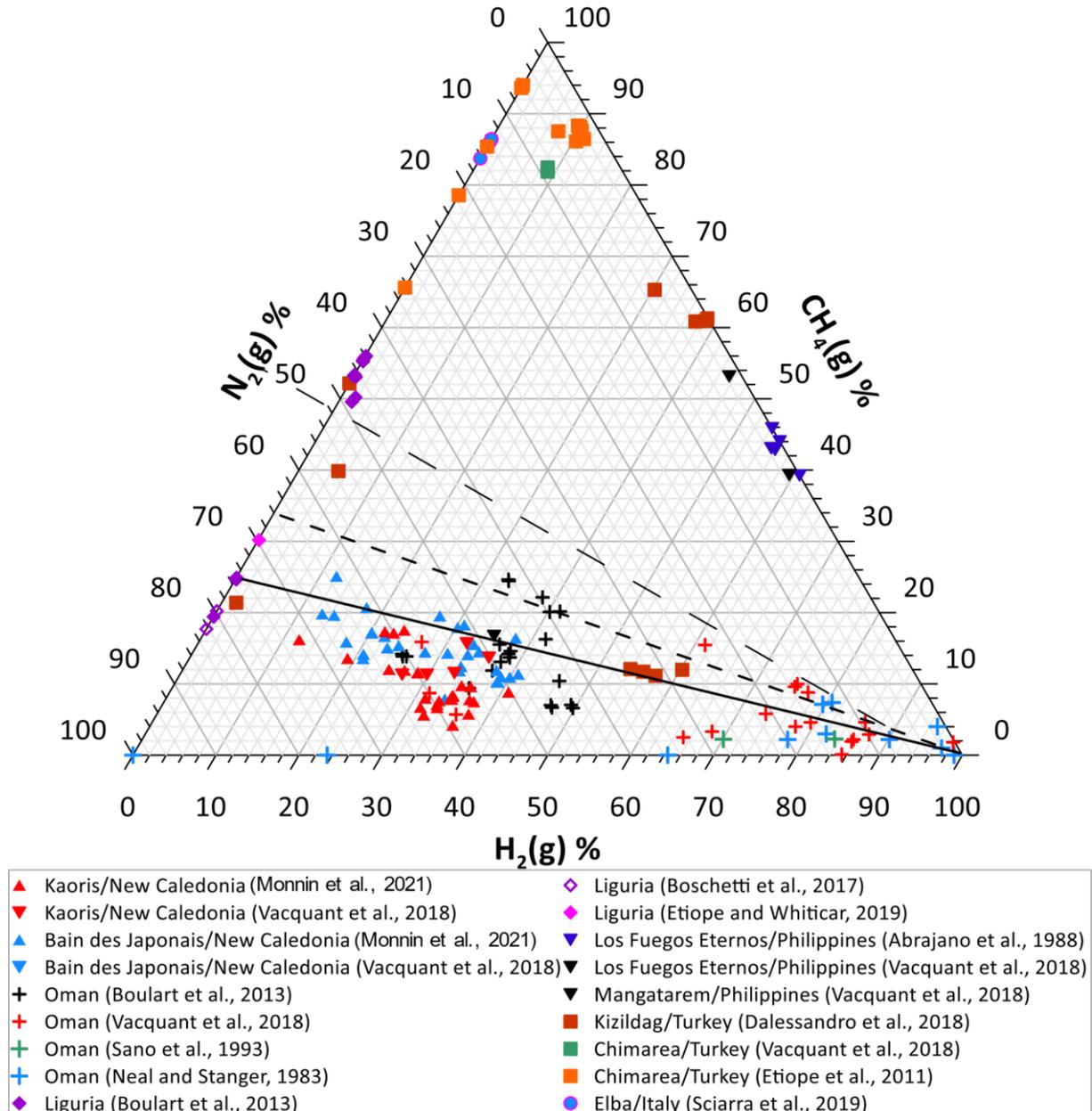


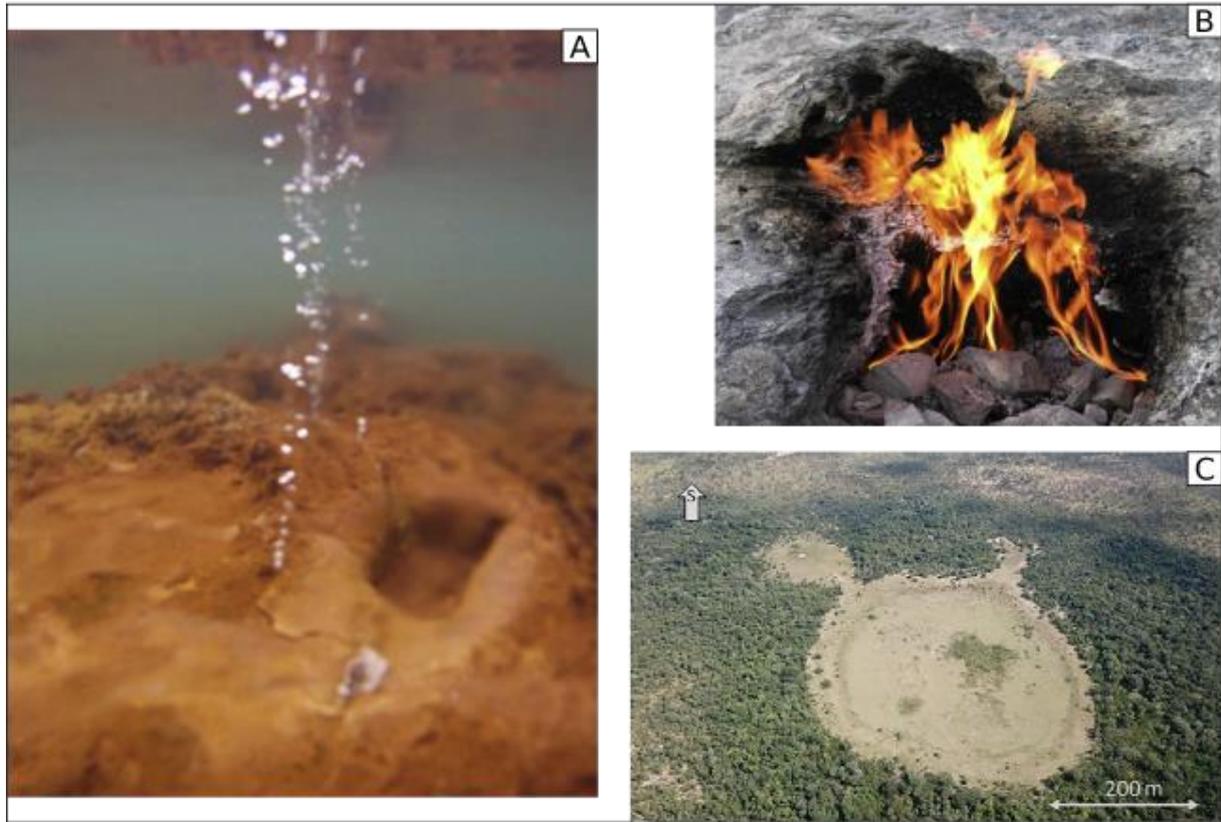
Figure 1.19 : Diagramme ternaire des compositions des émanations de gaz (corrigées de l'oxygène) en contexte de serpentinisation ophiolitique. La ligne noire continue avec une pente de -0.25 correspond aux compositions attendues pour l'H₂ et le CH₄ selon la réaction de Sabatier impliquant du CO₂. La

ligne en tirets courts (pente de -0.33) correspond à celles attendues selon une réaction de type Fischer-Tropsch avec du CO, et la ligne en tirets longs correspond à la réaction de C avec H₂. Figure provenant de Monnin et al. (2021).

Deuxièmement, les mélanges gazeux peuvent brûler spontanément à l'interface roche/atmosphère (Fig. 1.20 B). C'est le cas sur les sites ophiolitiques de Los Fuegos (Philippines, Abrajano et al., 1988) ou bien de Chimaera (Turquie, Etiope et al., 2011 ; Vacquand et al., 2018). En revanche, ce phénomène n'a pas été observé en Oman.

Finalement, il n'est pas exclu qu'une partie de l'H₂ et des autres gaz s'échappe de façon diffuse dans l'atmosphère au travers de la porosité/fractures des roches, sans laisser de traces apparentes.

Gas seepages containing hydrogen in **continental domain**



Gas seepages containing hydrogen in **oceanic domain**

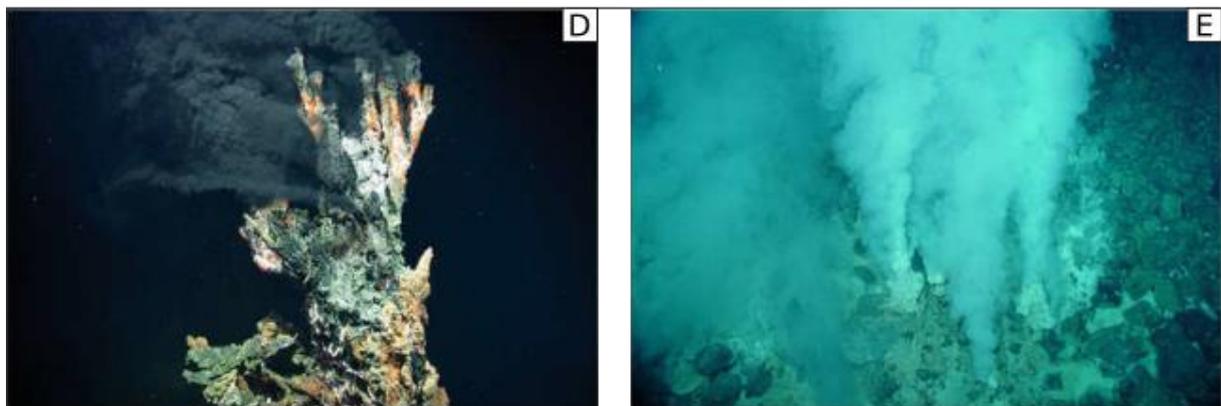


Figure 1.20 : Exemples de manifestation d'échappements de gaz contenant de l'hydrogène. (A) Echappements de bulles de gaz contenant un mélange de N_2 , H_2 et CH_4 dans la Baie du Carénage en Nouvelle Calédonie (Vacquand et al., 2018). (B) Echappement d'un mélange gazeux d' H_2 et de CH_4 formant une flamme en contexte ophiolitique (Chimaera, Turquie ; Vacquand et al., 2018). (C) Dépression circulaire où des flux d'hydrogène ont été mesurés en surface, situé dans le bassin de São Francisco au Brésil (Myagkiy et al., 2020). (D) Cheminée du fumeur noir de Candelabra laissant s'échapper un mélange de gaz (Crédit photo : Center for Marine Environmental Sciences, University of Bremen ; Omran and Pasek, 2020). (E) Événement hydrothermal de type fumeur blanc relâchant du gaz (The Champaign vent ; Omran and Pasek, 2020).

3 Exemples de gisement d'hydrogène naturel en bassin intracratonique

3.1 Mali

Au Mali, en 1987, un puits d'exploration pour l'eau (Bougou-1) a été foré dans des formations sédimentaires protérozoïques, entrecoupées de sills de dolérite. Suite à une explosion au cours des opérations de forages ce puits a été cimenté. En 2011, le puits Bougou-1 est débouché pour servir de puits pilote en vue d'une production d'hydrogène locale. Aujourd'hui encore, ce puits d'une centaine de mètres de profondeur produit un gaz contenant environ 98% d'H₂, 1% de CH₄ et 1% de N₂ (Prinzhofer et al., 2018). Bien que le débit soit assez faible (~1400 m³/jour en conditions standard de pression-température), ce dernier demeure assez stable sur la durée (~ 5 ans), indiquant la présence d'une réelle accumulation de gaz piégé à une centaine de mètres de profondeur.

Aujourd'hui, une douzaine de puits d'exploration supplémentaires ont été forés à proximité du puits Bougou-1, dans le sous-bassin de Tamboura qui constitue un graben rempli de sédiments d'âge Néoprotérozoïque à début Paléozoïque. Les premières données géochimiques acquises dans ces puits et leurs carottes permettent de confirmer la présence d'au moins cinq réservoirs carbonatés contenant de l'hydrogène gazeux (<https://www.connaissancedesenergies.org/tribune-actualite-energies/debut-de-lexploration-production-dhydrogene-naturel-une-nouvelle-ere-pour-lhydrogene>) (Fig. 1.21). L'accumulation d'H₂ au sein de ces réservoirs s'étend sur une surface de plus de 8 km de diamètre (Prinzhofer et al., 2018). Dans ce contexte géologique, la rétention du gaz en proche surface est attribuée aux sills de dolérites agissant comme des roches couvertures, mais aussi potentiellement aux différents niveaux aquifères contenus dans les réservoirs où l'eau pourrait empêcher la migration du gaz vers la surface. En effet, à ces faibles profondeurs et températures, l'hydrogène est très peu soluble dans l'eau (voir Section 2.1.2 de cette Partie).

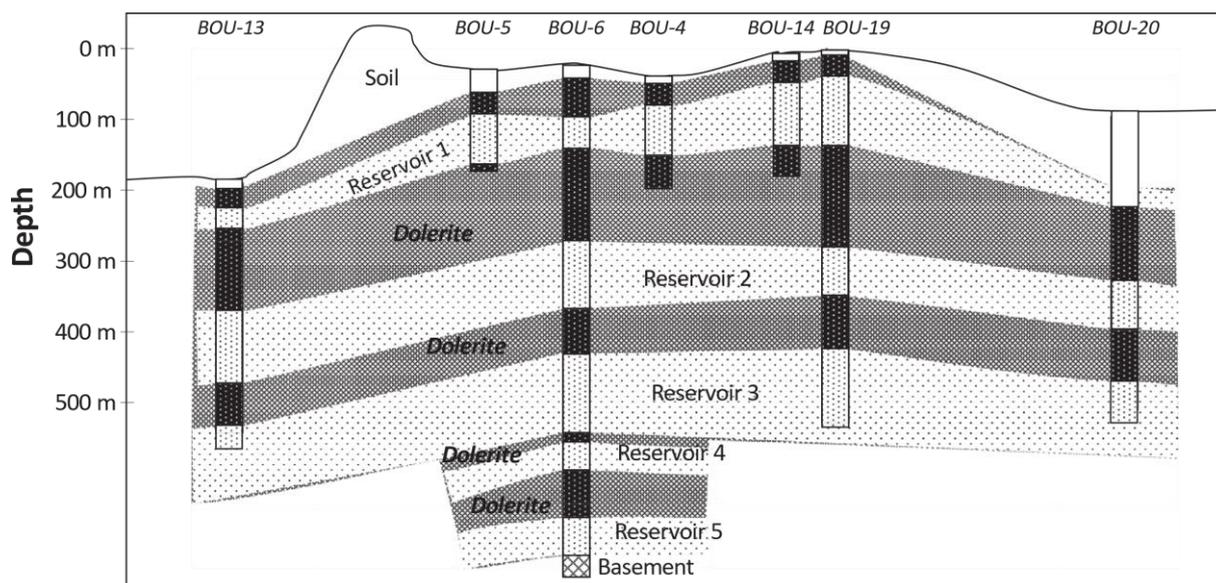


Figure 1.21 : Coupe schématique du champ de gaz naturel proche de Bourakébougou (Mali) passant par les puits d'exploration récents. Figure provenant de Prinzhofer et al. (2018).

En ce qui concerne l'origine de l'hydrogène produit, les hypothèses sont en faveur d'un hydrogène formé à plus grande profondeur que les réservoirs carbonatés, probablement dans le socle précambrien. Le(s) mécanisme(s) de formation reste(nt) encore à élucider.

3.2 Kansas (Etats-Unis)

Pour commencer, il convient de noter que contrairement à l'accumulation du Mali, aucune production de gaz riche en hydrogène soutenue dans le temps ne permet d'affirmer la présence d'une accumulation d' H_2 au Kansas.

Le Kansas est un état situé dans la partie centrale des Etats-Unis, sous lequel se trouve l'extension Sud du craton Canadien. Cet état est situé dans la partie orientale du bassin d'avant-pays des Rocheuses. Son sous-sol est traversé par une structure de rift majeure appelée « Mid-Rift-System » (MRS), globalement orientée NNE-SSO dans cette région, dont l'âge est compris entre 1.1 et 1.3 Ga (Newell et al., 2007). Une carte géologique simplifiée du Kansas ainsi qu'une coupe géologique de cette région, illustrant la pile sédimentaire reposant sur le socle précambrien issu du MRS, sont présentées en Fig. 1.22 (a et b).

A ce jour, plusieurs travaux rapportent la production de gaz riches en H_2 au sein de puits situés dans le secteur Nord-Est du Kansas. C'est le cas dans les puits Heins et Scott (environ 670 m de profondeur chacun) forés par la CFA Oil Company (Coveney et al., 1987 ; Newell et al., 2007) dans l'anticlinal de Nemaha, proche de la faille d'Humbolt (Fig. 1.22), ou encore

dans le puits Sue Duroche #2 (abrégé D#2) foré en 2008, légèrement au Nord des puits Heins et Scott, et atteignant 439 m de profondeur (Guelard, 2016 ; Fig. 1.22 a et c). Les gaz prélevés dans ces puits présentent des teneurs significatives d'hydrogène associées à du diazote et du méthane : jusqu'à 39 % d'H₂ pour le puits Scott et 35 % pour le puits Heins.

D'après les travaux de thèse de Guélard (2016), l'hypothèse la plus favorisée concernant les mécanismes à l'origine de la formation de cet hydrogène natif repose sur des réactions d'oxydo-réduction impliquant du Fe²⁺ au cours des interactions fluide-roche. Le fer pourrait provenir des complexes de roches mafiques présents dans le sous-sol, ou bien des enclaves de péridotites contenues dans les kimberlites. De plus, cet hydrogène pourrait être produit par radiolyse de l'eau lors de la circulation de cette dernière dans les granites fortement fracturés du socle précambrien.

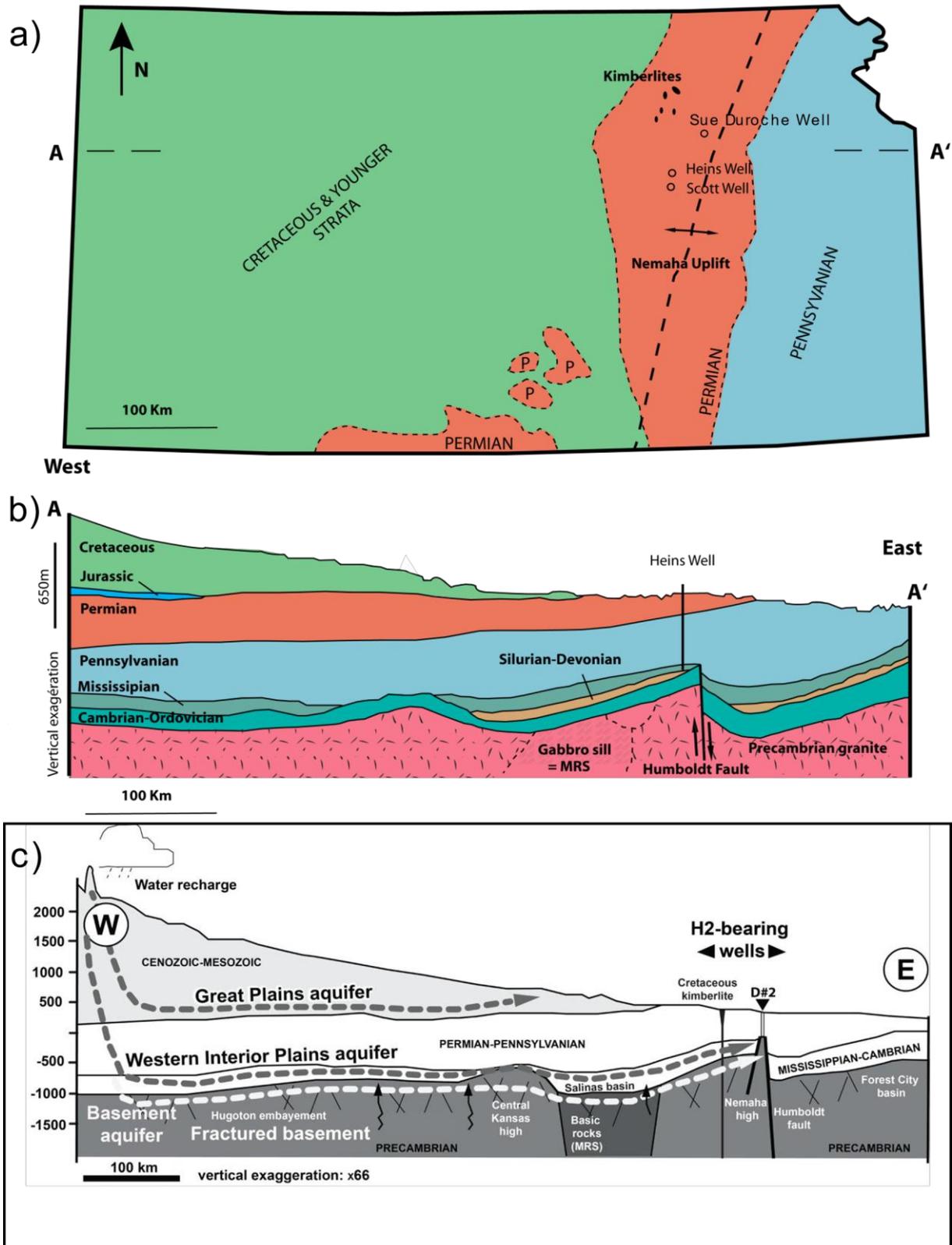


Figure 1.22 : Carte géologique simplifiée du Kansas (a) et coupe géologique Est-Ouest présentant l'âge des principales unités sédimentaires (b) ainsi que la localisation des puits Heins et Scott. (c) Coupe géologique simplifiée du Kansas sur laquelle est localisé le puits Sue Duroche #2. Les flèches indiquent

les possibles chemins de circulation des eaux météoriques depuis le massif des Rocheuses. Les figures sont modifiées d'après la thèse de Julia Guelard (2016).

3.3 Australie

Les indices de la présence d'éventuels gisements d'hydrogène naturel en contexte cratonique ont créé ces dernières années un engouement certain pour l'exploration de cette ressource naturelle. C'est le cas notamment en Australie où diverses études récentes ont été réalisées afin d'essayer de localiser et identifier les systèmes hydrogènes sur le continent Australien (voir par exemple Boreham et al., 2021 ; Frery et al., 2021 ; Rezaee, 2021). Les travaux de Boreham et al. (2021) recense de façon assez complète les diverses mesures d'hydrogène naturel en Australie.

Par exemple, Frery et al. (2021) ont mesuré des teneurs en dihydrogène pouvant atteindre ~ 100 ppm dans des prélèvements de gaz du sol, à la surface de structures de dépressions circulaires dans le bassin sédimentaire intracratonique de Perth (Nord). Ce bassin est situé à l'Ouest du craton de Yilgarn et s'est formé sur un socle constitué de formations archéennes à protérozoïques liées à l'orogène Pinjarra (mesoprotérozoïque, i.e., précambrienne). Encore une fois, les principales sources d'H₂ envisagées dans cette étude du bassin de Perth sont 1) une source profonde sous le socle du craton de Yilgarn liée à la serpentinisation des roches ultramafiques et 2) une source plus superficielle (approximativement dans le premier kilomètre du sous-sol) lié à l'oxydation des dykes mafiques (dolérites) et autres roches riches en fer du craton (Fig. 1.23)

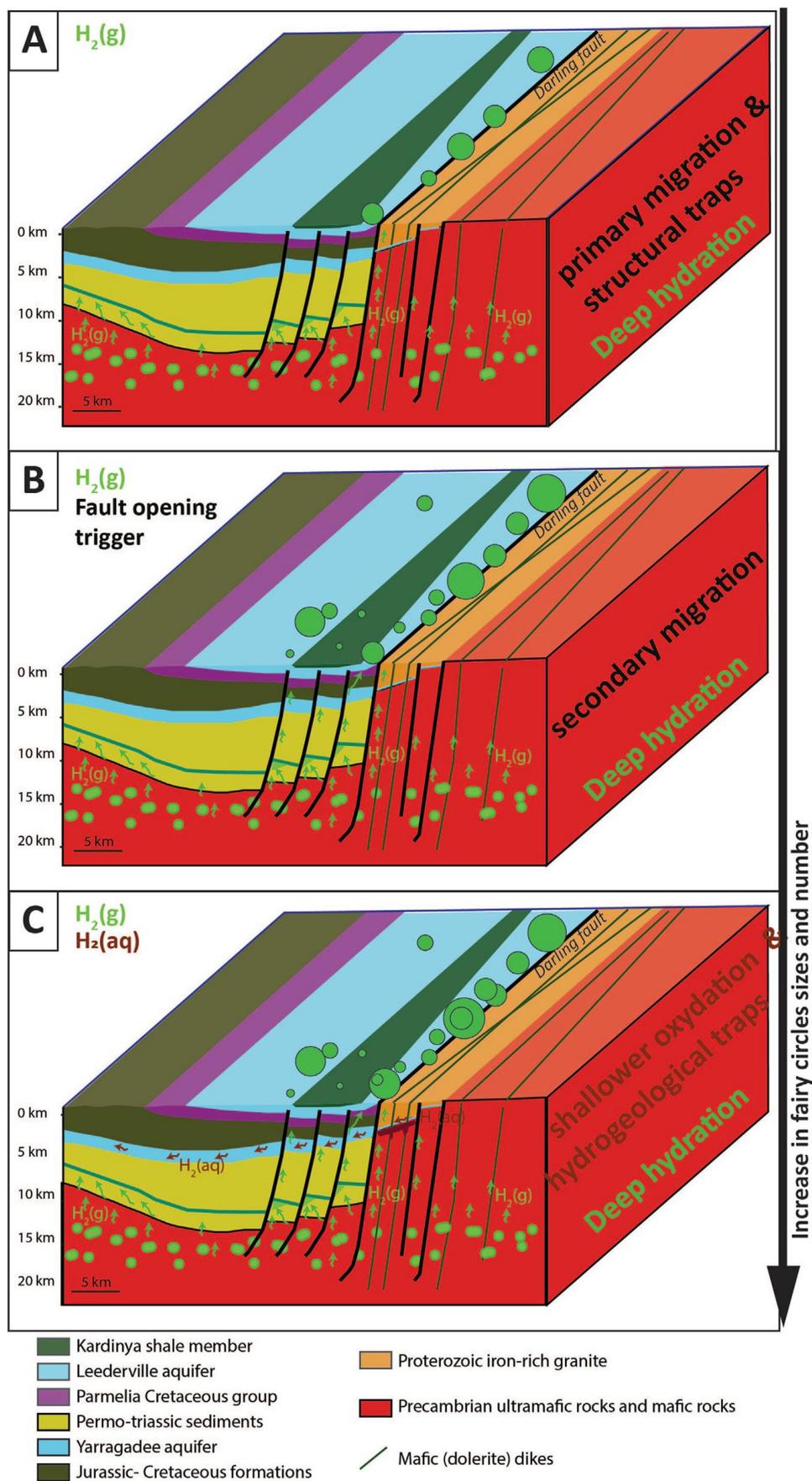


Figure 1.23 : Modèle conceptuel du système hydrogène potentiel dans la partie nord du bassin de Perth. A) Génération d'hydrogène gazeux par serpentinisation des roches ultramafiques en profondeur, et piégeage du gaz dans les structures géologiques. B) Ouverture des failles et migration des fluides chargé en H₂ vers la surface. C) Oxydation à basse température des intrusions mafiques et roches riches en fer ferreux et circulation de l'hydrogène dissous dans les aquifères. Figure extraite de Frery et al. (2021).

Il est également intéressant de noter que l'Australie semble également contenir des zones à fort potentiel pour la production d'hydrogène radiolytique (voir Figure 10 dans Boreham et al., 2021).

3.4 Brésil

Le bassin sédimentaire intracratonique de São Francisco se situe à l'intérieur des terres, dans la portion Est/Sud-Est du Brésil. Lors d'un ancien forage pétrolier effectué en 2011 (puits 1-PTRA-1-MG ; voir Partie 4 section 1.2 pour sa localisation) par la société *Petra energia*, un gaz contenant jusqu'à ~ 40 % d'H₂, mélangé principalement à du diazote et du CH₄, a été identifié (donnée publique accessible sur le site de l'ANP Brésil : <https://www.gov.br/anp/pt-br>). Des prélèvements de gaz sur d'autres puits de ce bassin ont été effectués, et les résultats des analyses isotopiques tendent à montrer une origine crustale abiotique pour le méthane et l'hydrogène prélevés (poster présenté à l'« American Geophysical Union » par Flude et al., 2019).

La stratigraphie et la nature des roches comblant l'actuel bassin de São Francisco sont détaillées dans la Section 1 de la Partie 4 de ce manuscrit. Les principales sources profondes de production d'H₂ qui sont envisagées à ce jour dans le bassin de São Francisco sont des processus d'oxydo-réduction (type serpentinisation) ou de radiolyse, au cours d'interactions fluide-roche avec des roches basiques du socle ou les complexes granitiques présent également dans le socle, respectivement (Fig. 1.24). Donzé et al. (2020) ont estimé une quantité d'hydrogène produit par radiolyse de **0.45 à 1.34 × 10⁸ moles par an au niveau du bassin de São Francisco**, en rapportant le taux de production d'H₂ lié à la radiolyse dans la totalité des fractures remplies d'eau de la croûte précambrienne mondiale (surface de 1,06 × 10⁸ km²), proposée par Sherwood Lollar et al. (2014), à la surface du bassin de São Francisco (~ 300 000 km²). De la même manière, en se basant sur la production d'H₂ liée à l'oxydation du Fe dans la totalité de la croûte précambrienne (0.2 à 1.8 × 10¹¹ mol/an ; Lollar et al., 2014), ils obtiennent un taux de production d'H₂ lié à **l'hydratation des roches du socle du bassin de São Francisco de 0.56 à 5.09 × 10⁸ mol/an**.

L'une des finalités de cette thèse est de proposer une estimation des taux de production d'hydrogène de certains volumes de roches sources au sein du bassin sédimentaire intracratonique de São Francisco. Les taux de production proposés par Donzé et al. (2020) seront donc amenés à être discutés et comparés à ceux obtenus lors de ces travaux de thèse (voir Partie 4).

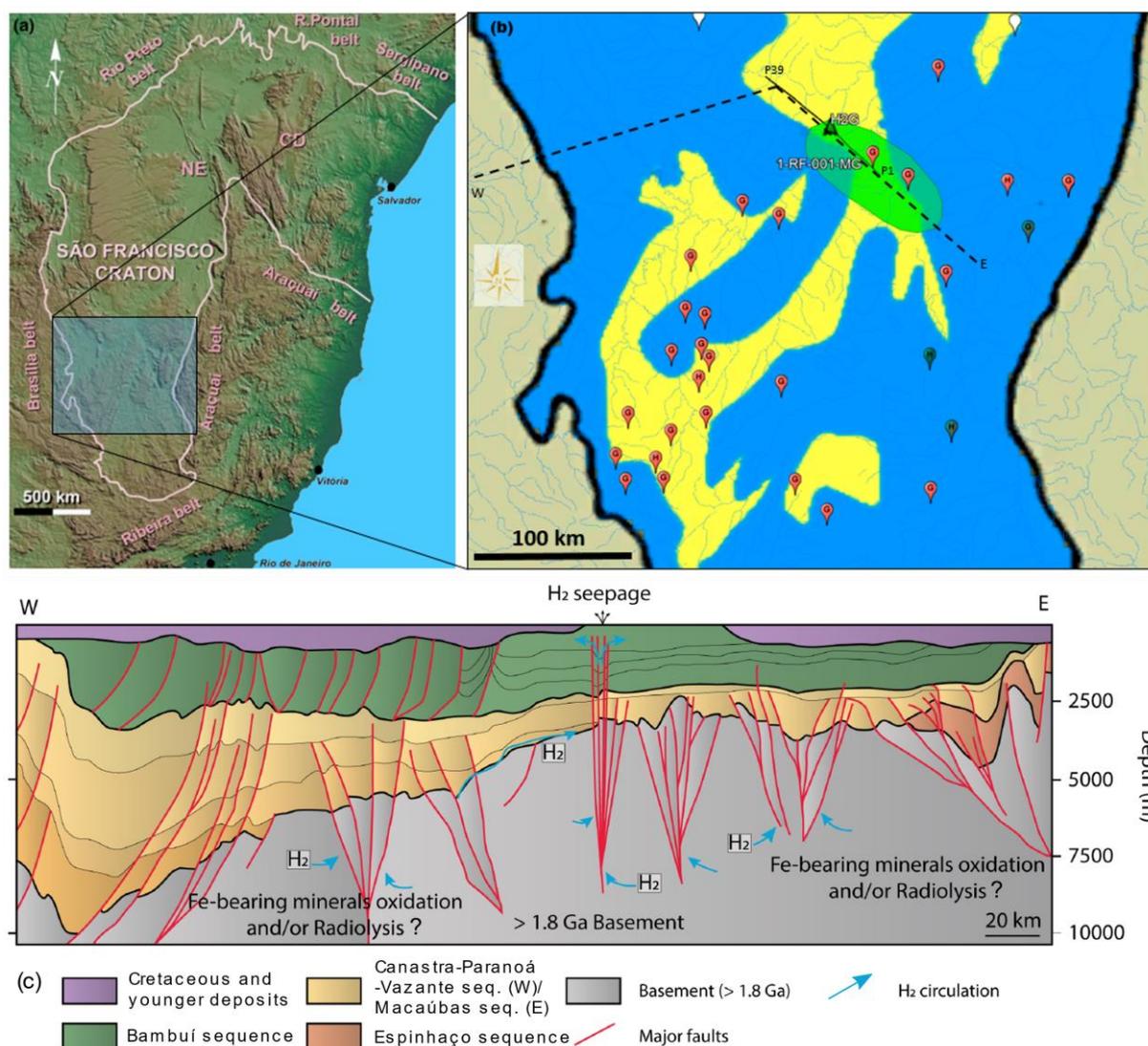


Figure 1.24 : a) Modèle numérique de terrain de l'altitude de la partie Sud-Est du Brésil accompagné des limites du craton de São Francisco (Heilbron et al., 2017). b) Carte géologique simplifiée du Sud du bassin de São Francisco où le groupe Bambuí apparaît en jaune et la couverture de sédiments Phanérozoïque en bleu. La ligne tiretée en noir correspond au profil sismique interprété en c). c) Profil sismique interprété selon Martins-Neto (2009) et modifié d'après la figure originale de Lefeuvre (2022). a) et b) sont des figures extraites de Donzé et al. (2020).

4 Retour sur la problématique de thèse et démarche scientifique

Nous venons de voir que le bassin sédimentaire intra-cratonique précambrien de São Francisco, au Brésil, présente des indices tangibles de la présence d'H₂ dans le sous-sol. Une des structures circulaires émettrice de ce bassin a fait l'objet d'une surveillance continue (H₂) sur plusieurs mois. C'est certainement la mieux instrumentée au monde pour ce qui concerne les émissions d'H₂ (Moretti et al., 2020). Ce bassin est donc un objet d'étude de choix pour tenter de comprendre ce que peuvent être les sources d'H₂ dans le sous-sol. Connaître les sources potentielles d'H₂ et leurs rendements est évidemment un objectif essentiel pour évaluer cette ressource naturelle.

Le précédent état de l'art guide la stratégie scientifique de cette thèse. Tout d'abord, il s'avère que les processus de production d'H₂ abiotique sont multiples et que leurs contributions respectives sont difficiles à évaluer, notamment en contexte intra-cratonique. Ensuite, les réactions de serpentinisation au sens large semblent représenter le plus gros contributeur à la production d'H₂ abiotique à l'échelle globale. Enfin, la biomasse est un puits majeur d'H₂ et consomme annuellement autant d'H₂ atmosphérique que la quantité pouvant être produite dans le sous-sol, de manière abiotique, pendant plusieurs dizaines (voire centaines) d'années à l'échelle mondiale (Table 1.1). L'hétérogénéité lithologique d'un bassin intracratonique possédant des sources potentiellement multiples d'H₂, et la possibilité d'une consommation majeure par la biomasse (et donc peu d'émission de surface), rendent illusoire toute tentative de vouloir comprendre les sources sur la seule base de mesures de gaz en surface.

Sur ce constat, nous avons décidé d'adopter une approche thermochimique qui consiste à contraindre le rendement de production d'H₂ lié aux réactions d'oxydo-réduction impliquant le Fe dans une gamme de température pertinente (< 200°C). A nouveau, plutôt que de sonder aléatoirement les différentes lithologies présentes dans le bassin dont une partie, seulement, est accessible à l'échantillonnage, nous nous sommes focalisés sur une réaction simple impliquant la formation de magnétite et d'H₂ à partir de brucite ferreuse (R 1.3). En plus d'être simple chimiquement, cette réaction implique un minéral, la brucite ferrifère, dont la structure cristallographique est la base des phyllosilicates. Nous verrons, dans la Partie 2, que l'arrangement cristallographique de la brucite ferreuse contraint la manière dont ce minéral s'oxyde. Enfin et surtout, ce minéral est le candidat le plus prometteur actuellement en ce qui concerne la production d'H₂ à basse température en conditions ophiolitique. Aussi, quitte à développer une approche expérimentale à basse température avec toutes les contraintes de réactivité que cela implique, autant se focaliser sur un minéral qui a un fort potentiel de

production d'H₂ à ces températures. Nous verrons que le fait que la brucite soit finement divisée dans le milieu naturel permet d'expliquer sa réactivité à basse température.

La stratégie de ce travail va donc consister à utiliser des données thermochimiques, et surtout cinétiques, bien contraintes sur un minéral de référence et de tenter de les appliquer à l'oxydation du fer dans d'autres minéraux, même si ceux-ci n'ont pas la même structure cristallographique. L'idée est donc d'apporter des contraintes, dans le stade ultime de cette thèse, sur la vitesse de production d'H₂ par oxydo-réduction à l'échelle du bassin. Cette approche a pour principale vocation d'apporter des ordres de grandeur sur la dynamique d'un système hydrogène naturel. Dans l'état actuel de nos connaissances, en particulier pour une perspective industrielle, ces ordres de grandeur peuvent apporter un premier éclairage important.

Le manuscrit suivra la structuration suivante : dans la Partie 2, nous présenterons le protocole permettant de synthétiser la brucite ferreuse nécessaire à la suite des travaux, ainsi qu'un article publié décrivant la formation d'une phase minérale inédite de brucite ferrique, au cours de réactions hydrothermales où la fugacité en O₂ du système est intermédiaire.

L'oxydation de la brucite ferreuse et les quantités d'hydrogène générées au cours de cette réaction ont également été étudiées sur une gamme de température allant de 75 à 300 °C, afin de déterminer la loi cinétique associée. Ces travaux sont présentés dans la Partie 3 de ce manuscrit et font l'objet d'un article en préparation pour être soumis à la revue « *Geochemical Perspective Letter* ».

Finalement, deux missions de terrain auront été réalisées afin de prélever les roches susceptibles de produire de l'hydrogène par l'oxydation du fer et la réduction de l'eau (i.e., le potentiel de production d'H₂ via radiolyse n'a pas été étudié). La Partie 4 présente en détail les différents éléments du bassin de São Francisco nécessaires à la production d'hydrogène naturel, les expériences réalisées sur les roches sélectionnées, ainsi que les estimations des quantités maximales d'hydrogène ayant pu être produites par ces roches selon les équilibres thermodynamiques. Ces données seront également scrutées d'un point de vue de la cinétique chimique. Finalement, ces estimations permettent d'apporter des contraintes sur les flux d'hydrogène produits à l'échelle du bassin de São Francisco et sur la possibilité de considérer l'hydrogène naturel comme une ressource naturelle dans ce bassin.

Partie 2. Synthèse et réactivité de la brucite ferreuse : mise en évidence d'un produit d'oxydation inédit

1 Contextualisation et objectifs

Les données naturelles suggèrent que la brucite ferreuse, $(\text{Mg, Fe})(\text{OH})_2$ réagit à basse température ($< 150^\circ\text{C}$) pour donner de l' H_2 et de la magnétite. Elle constitue donc un bon candidat comme produit de départ pour réaliser une étude expérimentale de la production d' H_2 à basse température. Un protocole de synthèse chimique d'une solution solide de brucite ferreuse est décrit dans cette partie. La brucite ferreuse synthétique a ensuite été mise à réagir en conditions hydrothermales soit dans des réacteurs pourvus d'un chemisage en Téflon, soit dans des capsules en or.

En effet, comme mentionné dans la section 1.1.4 de la Partie précédente, plusieurs travaux (Mayhew et al., 2018 ; Ellison et al., 2021) semblent montrer que la brucite ferreuse est instable en conditions de proche surface (i.e. basse température et basse pression). Selon les conditions RedOx et l'activité de SiO_2 en solution, la brucite ferreuse peut réagir pour former de la serpentine ou de la magnétite (Beard et al., 2009 ; Templeton et Ellison, 2020 ; Tutolo et al., 2018 ; Ellison et al., 2021). Le fer de la brucite (ferreuse) est partiellement oxydé lors de la formation de serpentine ferrifère ou de magnétite. La libération d'un électron lié à l'oxydation du Fe permet de réduire la molécule d'eau (H_2O) en dihydrogène (H_2). La réaction génère donc de l'hydrogène. Dans le cas la production de serpentine, le rapport $\text{Mg}\# = \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ semble conservé entre la brucite ferreuse ($\text{Mg}\# \sim 0.8$; Klein et al., 2014 ; Malvoisin et al., 2021) et la serpentine néoformée.

Dans la section 1.1 de cette Partie, le protocole expérimental permettant de synthétiser une brucite ferreuse contenant environ 20% de fer est présenté. Les caractéristiques physiques (taille de grain) et chimiques (composition de la solution solide et état d'oxydation du fer au sein de cette dernière) de la brucite ferreuse de synthèse sont exposées en section 1.2. Des premiers résultats concernant la réactivité de la brucite ferreuse à basse température et sa capacité à générer de l'hydrogène sont ensuite discutés en section 2. La section 3 reprend le texte en anglais de la publication correspondante à « Applied Clay Science ».

1.1 Développement d'un protocole de synthèse

En se basant sur les travaux de Gilbert et al. (2008), et ceux de Olowe et Génin (1991), une méthode de synthèse de la brucite ferreuse a été développée.

Ce protocole expérimental consiste à préparer une solution de chlorures de fer et de magnésium ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ayant une concentration en Mg quatre fois supérieure à la concentration en Fe, puis à faire co-précipiter le fer et le magnésium dans une solution de soude (NaOH). Afin d'éviter une oxydation prématurée du produit qui est très sensible à cette dernière, l'oxygène des solutions est extrait au préalable en faisant bouillir l'eau distillée tout en faisant buller de l'argon (Ar) ou de l'azote (N). Les solutions de chlorures et de soude ont également été exposées au bullage d'azote (ou d'argon) avant leur mélange sous atmosphère saturée en Ar dans une burette (Fig. 2.1).

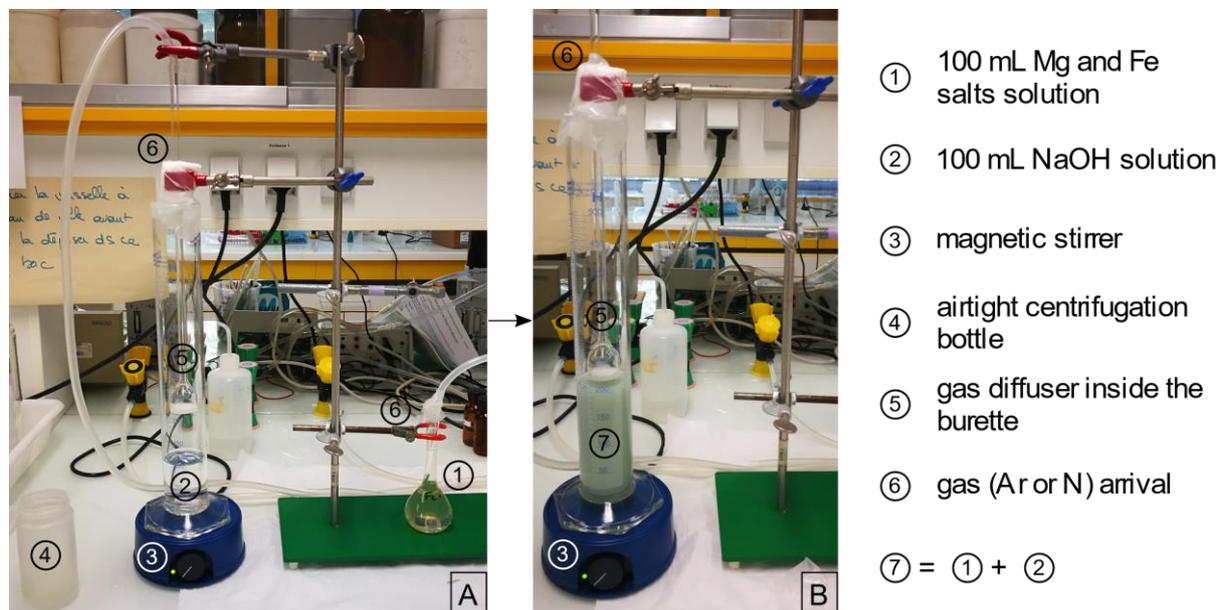


Figure 2.1: Détails du montage expérimental pour synthétiser la brucite ferreuse. (A) avant mélange des solutions. (B) après mélange des solutions et agitation de la solution de synthèse à ~ 400 rpm jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

Comme défini par Gilbert et al. (2008), la composition du mélange obtenu est définie par le ratio $R = \frac{[\text{Fe}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}]}{[\text{NaOH}]}$. Les synthèses ont été réalisées avec $R = 0.05$ et $R = 0.4$ (le détail des concentrations utilisées est présenté dans la section 2.1 de l'article).

Les simulations thermodynamiques (réalisées avec le logiciel PHREEQC) utilisant la lawrencite (FeCl_2) et la chloromagnesite (MgCl_2), en tant que substitut aux chlorures utilisés lors de la synthèse en laboratoire, prédisent un état d'équilibre proche de ce qui est observé après caractérisation du produit de synthèse (Annexe partie 1).

Concernant le choix du rapport R (défini ci-dessus) pour la synthèse, il a été décidé de le fixer à 0.4 pour la majorité des synthèses réalisées. En effet, la synthèse pour la brucite ferreuse avec un R plus faible ($R = 0.05$) implique l'utilisation d'une solution de soude concentrée (6 mol/L), qui dégrade le filtre en nitro-cellulose utilisé lors du lavage de la brucite ferreuse de synthèse (Fig. 2.2 A).

Enfin, après la précipitation de la brucite ferreuse dans la burette sous atmosphère d'argon (Fig. 2.1 B), la solution est transférée dans une bouteille hermétique puis centrifugée pendant 10 min à 10000 rpm, avant d'être introduite en boîte à gants sous atmosphère régulée d'argon. Le produit est alors lavé avec de l'eau distillée dégazée (pour enlever les possibles résidus, notamment de NaCl) par : i) filtration et séchage en boîte à gants (Fig. 2.2 A) ou ii) centrifugations successives et séchage en boîte à gants (Fig. 2.2 B). Dans le cas i), 3 à 4 étapes de filtration sont nécessaires (ce qui représente ~ 50 mL d'eau distillée dégazée). Dans le cas ii), 2 à 4 cycles de lavage + re-suspension + centrifugation sont requis afin que le pH du surnageant se stabilise autour de 10. À ce moment, la brucite ferreuse est considérée comme nettoyée et est mise à sécher en boîte à gants jusqu'à sa future utilisation.

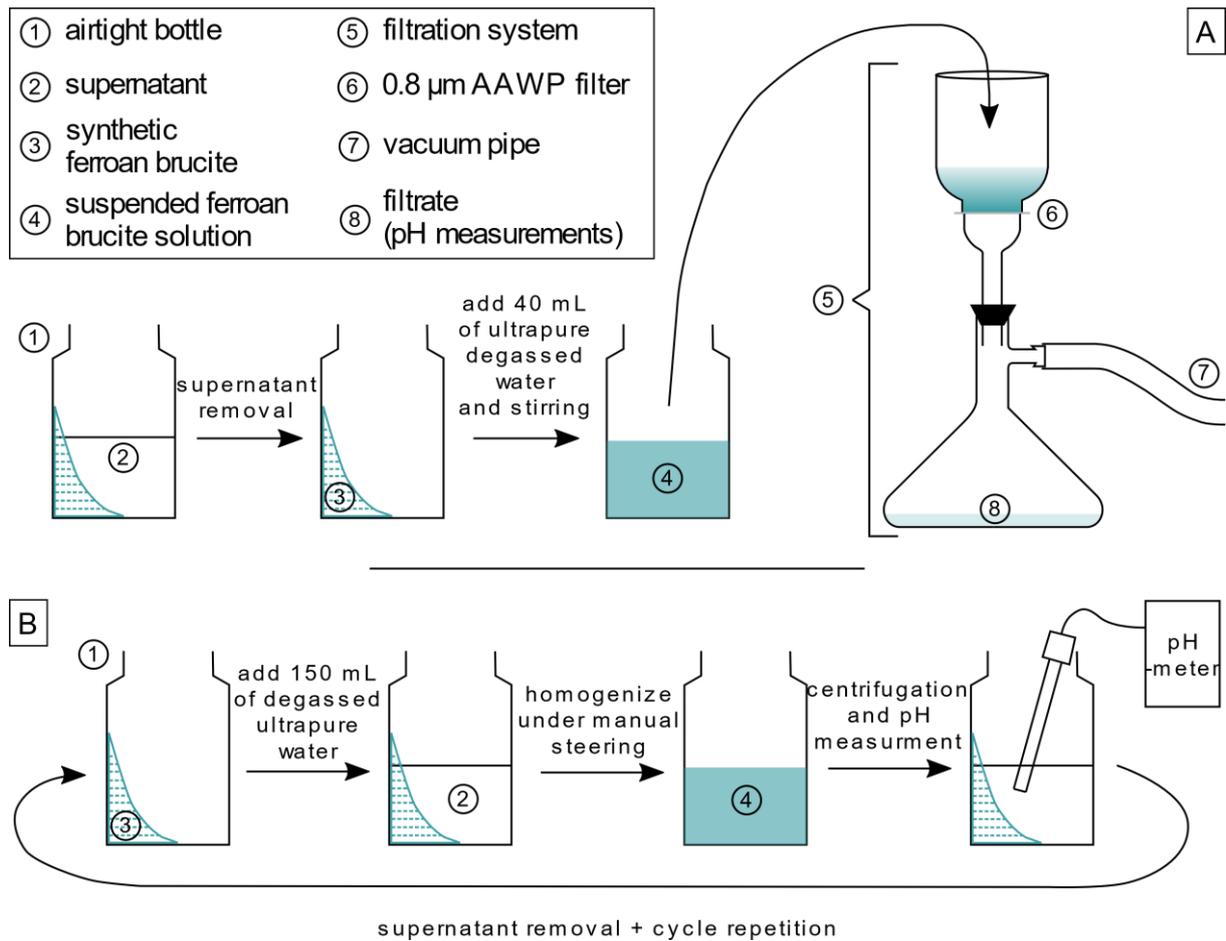


Figure 2.2: Description schématique des deux procédés de lavage de la brucite ferreuse de synthèse.

1.2 Caractérisation de la brucite ferreuse de synthèse et des produits solides obtenus après son oxydation en conditions hydrothermales

La brucite ferreuse, une fois synthétisée, lavée et séchée, a été caractérisée par :

- i) diffraction des rayons X. Les diffractogrammes ont été analysés par la méthode de Rietveld en utilisant le programme BGMN (Doebelin and Kleeberg, 2015),
- ii) analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse par infrarouge des gaz générés,
- iii) observation au microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un FEG (« Focused Electron Gun ») permettant d'obtenir une meilleure résolution dans la gamme 10 – 1000 nm,
- iv) dosage colorimétrique du fer présent dans le solide (Fe(II) et Fe(III)).
- v) micro-spectrométrie Raman.

Les produits solides obtenus lors des expériences de maturation et d'oxydation en conditions hydrothermales (voir section suivante) ont également été caractérisés à l'aide de ces méthodes, à l'exception de la spectroscopie Raman. Chaque méthode est détaillée dans la section 2 de l'article publié.

La brucite ferreuse synthétisée a un Mg# proche de 0.8, et ses cristaux ont une taille comprise entre 20 et 100 nm dans le plan principal du feuillet octaédrique (**ab** ou 1,1,0). Les solutions solides synthétisées présentent un rapport Fe(III)/Fe_{tot} proche de 8%. Comme attendu, le fer est donc très majoritairement divalent.

2 Synthèse des principaux résultats

2.1 Premières réactions dans des réacteurs en Téflon

La brucite ferreuse synthétique a une composition chimique moyenne (Mg_{0.8}Fe_{0.2})(OH)₂ et possède des caractéristiques physico-chimiques semblables à celles de la brucite échantillonnées dans les serpentinites de l'ophiolite d'Oman (Malvoisin et al., 2020, 2021). Cette composition chimique est par ailleurs assez courante pour la brucite ferreuse des serpentinites océaniques en général (Klein et al., 2014).

Une des premières expériences menées sur la brucite ferreuse synthétique fut une expérience de maturation dans des réacteurs pourvus d'un chemisage en Teflon (Fig. 2.3). L'objectif était uniquement de faire croître les cristaux de brucite ferreuse. En effet, la cinétique des processus chimiques entre phases solide et aqueuse peut être exprimées ainsi :

$$v = kAa_{const}^n \quad (E1)$$

où v est la vitesse de réaction, k la constante cinétique de la réaction considérée, A la surface spécifique de la phase solide réagissant, a_{const} l'activité dans le système du constituant considéré et n l'ordre de la réaction par rapport au même constituant (e.g. Lasaga, 1998). Ainsi, avoir à disposition différentes tailles de cristaux de brucite ferreuse aurait permis d'évaluer l'influence de la surface spécifique A et vérifier la relation E1.

Ces expériences ont consisté à charger une portion de brucite ferreuse non lavée (directement après la première centrifugation permettant la séparation du solide et de la solution de synthèse) et ~ 20 mL de solution de synthèse dans un réacteur ayant un chemisage en Téflon (Parr 4744TM) maintenue par un encapsulage métallique assurant la fermeture et l'isolation du

réacteur en Téflon (Fig. 2.3). Ces réacteurs ont ensuite été placés dans une étuve à 105°C pendant 7 à 31 jours.



Figure 2.3: Bombe Parr composée d'un réacteur ayant un chemisage en Téflon s'insérant dans un étui de serrage métallique.

Les résultats de ces expériences (Run #1 à #5 présentés dans la Table 1 de l'article) ont montré que de nouvelles phases minérales telles que la magnétite, la pyroaurite (minéral carbonaté de la famille des hydroxydes double lamellaires), et une phase très semblable à la brucite ferreuse (MEB et diffraction sur poudre), se forment. Ceci indique que dès 105 °C, une réaction chimique consommant la brucite ferreuse et impliquant la précipitation de nouvelles phases solides se produit. En considérant ces premiers résultats, l'idée de conserver une brucite ferreuse ayant la composition chimique désirée (i.e., 80% de Mg et 20% de Fe(II)) tout en ayant des cristaux plus grands a été abandonnée.

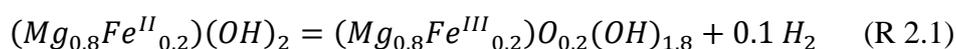
En revanche, de nouvelles expériences ont été menées dans les réacteurs en Téflon. Dans la boîte à gants (i.e. en condition presque anoxique, < 2 ppm O₂), la brucite ferreuse de synthèse, lavée et séchée, a été introduite dans les réacteurs avec 20 mL d'eau distillée dégazée. Les réacteurs ont été fermés puis sortis de la boîte à gants afin d'être placés dans une étuve à 105 ou 130 °C, pour différentes durées de réaction (voir Run #6 à #16 ; Table 1 de l'article).

Les produits solides présents lors de l'arrêt des réactions sont identiques à ceux obtenus dans les Run #1 à #5 (Table 1 de l'article), c'est-à-dire brucite ferreuse résiduelle, magnétite, pyroaurite, et la phase minérale semblable à la brucite ferreuse. Afin de préciser les mécanismes réactionnels à l'origine de ces produits solides de réaction, une étude approfondie de leurs diffractogrammes, couplée aux méthodes mentionnées en section 1.2, a été menée. Cette étude a permis d'identifier et de caractériser la phase solide semblable à la brucite ferreuse (évoquée précédemment) comme étant une « brucite ferrique », c'est-à-dire de même structure mais contenant essentiellement du Fe(III). Les mécanismes réactionnels responsables de la formation de la pyroaurite et de la brucite ferrique dans ce système ont également été contraints et discutés.

2.2 Mise à jour de mécanismes réactionnels « rapides »

Dans les réacteurs en Téflon, la brucite ferreuse s'est révélée particulièrement réactive, même à des températures faibles de 105 °C. En effet, en quelques semaines, jusqu'à 90% de la brucite ferreuse initiale avait réagi. Les réactions de remplacement minéral impliquent généralement des processus de dissolution-précipitation qui dépendent de la surface spécifique des minéraux, conduisant à des taux de réaction non constants (Putnis, 2002 ; Malvoisin et al., 2012). Or, l'oxydation de la brucite ferreuse en brucite ferrique semble suivre une cinétique d'ordre 0 (taux de réaction constant dans le temps) comme montré en Fig. 4 de l'article. Cette observation ne plaide donc pas en faveur de processus de dissolution-précipitation. Dans l'article, nous suggérons que le taux de réaction observé est contrôlé par une fuite d'H₂ constante vers l'extérieur du système réactionnel (ou bien inversement par une perméation constante d'une quantité modérée d'O₂ dans le réacteur).

Sur la base des données de diffraction (relation entre charge et longueur de liaison) et des analyses thermogravimétriques, le mécanisme réactionnel privilégié pour expliquer la formation de brucite ferrique est l'oxydation du fer octaédrique des feuillets brucitiques couplée à une déprotonation (intervenant au niveau d'un des groupements hydroxyles) pour assurer la compensation de charge (Fig. 2.4). La réaction R 2.1 illustre la compensation d'un gain de charge positive de 0.2 par la libération de 0.2 H⁺.



Ce processus est alors susceptible de produire de l'H₂ (ou de consommer de l'O₂) à basse température en quelques semaines.

présents dans le système proviennent d'une contamination initiale. Les sommets des losanges noirs (représentant les sites octaédriques) correspondent aux atomes d'oxygène dans le plan du feuillet (les 2 oxygènes avant et arrière en profondeur ne sont pas représentés). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Dans le cadre des processus de serpentinisation, Evans (2008) a proposé que l'intégration de Fe(III) dans les minéraux de serpentine néoformés soit compensée par la présence de lacunes au sein des sites octaédriques. Par ailleurs, il existe dans la nature des minéraux de la famille dite des « rouilles vertes » possédant une structure constituée de feuillets octaédriques, similaires à ceux de la brucite. Dans ces « rouilles vertes », l'excès de charge des feuillets brucitiques est compensé par la présence d'anions. Génin et al. (2006b) a systématiquement démontré que l'oxydation de « rouilles vertes » synthétiques implique des processus de compensation de charge s'effectuant par déprotonation progressive. En considérant ces deux mécanismes réactionnels (création de lacunes dans les sites octaédrique, ou déprotonation), les analyses thermogravimétriques sont plutôt favorables à un mécanisme de déprotonation permettant de former la brucite ferrique (voir discussion de l'article ci-après).

Pour la formation de la pyroaurite, le mécanisme est similaire mais la compensation de charge est assurée par la présence d'anions carbonates (CO_3^{2-}) dans l'espace interfoliaire de la maille cristalline (Fig. 2.4 cas 1). Il est intéressant de noter que d'autres minéraux de la même famille que la pyroaurite (hydroxydes double lamellaires, LDH) tel que l'iowaite, $\text{Mg}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ont été identifiées dans des péridotites serpentinisées en contexte océanique, ou associé à de la brucite ferreuse en contexte ophiolitique (Klein et al., 2020). Si la quantité de pyroaurite est limitée dans nos expériences, cela est lié au fait que la quantité de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ disponible était limitée. Il est donc probable que dans la nature, la présence d'anions (Cl^- , HCO_3^-) en solution favorise la formation de LDH à partir de brucite ferreuse au détriment de la brucite ferrique. La question des conditions RedOx de stabilité de la brucite ferrique reste toutefois ouverte pour conclure à sa stabilité (ou pas) en conditions naturelles.

3 Article - Fe^{III}-substituted brucite: Hydrothermal synthesis from (Mg_{0.8}Fe^{II}_{0.2})-brucite, crystal chemistry and relevance to the alteration of ultramafic rocks

William Carlin^{1,2}, Benjamin Malvoisin¹, Bruno Lanson¹, Fabrice Brunet¹, Nathaniel Findling¹, Martine Lanson¹, Valérie Magnin¹, Tiphaine Fargetton², Laurent Jeannin², Olivier Lhote³

¹ Univ. Grenoble Alpes, USMB, CNRS, IRD, UGE, ISTerre, France

² Storengy (ENGIE), France

³ Engie Research, ENGIE, France

3.1 Résumé/Abstract

Résumé

La brucite ferreuse (Mg,Fe)(OH)₂ est un produit d'altération courant se formant lors des réactions de serpentinisations. L'altération de cette brucite ferreuse en conditions de proche surface est supposée former de la magnétite et du dihydrogène (appelé « hydrogène » ou « H₂ » dans ce manuscrit). Une solution solide de brucite ferreuse, dont la composition est proche de (Mg_{0.8}Fe_{0.2})(OH)₂ et ayant une taille de grains comprise entre 20 et 100 nm, a été synthétisée par une précipitation de sulfures/chlorures de fer en présence de soude (NaOH) dans des conditions quasi-anoxiques. Cette composition chimique ainsi que cette taille de grains sont toutes deux similaires à celles des brucites ferreuses naturelles identifiées dans des péridotites serpentinisées collectées dans le cadre du « Oman Drilling Project ». La brucite ferreuse synthétique a par la suite été mise à réagir avec des solutions aqueuses pour des durées comprises entre 1 et 36 jours avec une gamme de température allant de 105 à 130 °C, soit dans des réacteurs pourvus d'un chemisage en Téflon, soit dans des capsules en or chauffées par des fours externes appliquant une pression de 200 bars sur les capsules. Au sein des capsules d'or, la brucite ferreuse n'a réagi que faiblement et des quantités modestes de magnétite et d'hydrogène ont été produites. En revanche, dans les réacteurs en Téflon, le taux de réaction a dépassé les 75% permettant la formation de différents produits de réaction tels que la magnétite, la pyroaurite [Mg₆Fe₂(OH)₁₆(CO₃)•4.5H₂O], ainsi qu'une nouvelle phase, caractérisée comme « brucite ferrique » [(Mg_{0.8}Fe^{III}_{0.2})O_{0.2}(OH)_{1.8}] en se basant sur les données obtenues lors des analyses i) de profils de diffraction des rayons X, ii) de thermogravimétrie couplée aux infrarouges et iii) d'essais colorimétriques pour déterminer le rapport Fe(III)/Fe_{tot}. Cette brucite ferrique a la même structure cristalline que la brucite ferreuse tout en présentant une composition fer/magnésium similaire, alors que tout son fer est trivalent. La diffraction des

rayons X et les données thermogravimétriques tendent à montrer que le mécanisme responsable de la compensation de charge (liée à l'oxydation du Fe(II), $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-}$) au sein du cristal de brucite ferrique est la déprotonation. Les différences notables entre les produits de réactions obtenus dans les deux types de réacteur sont attribuées à une perméabilité à l' H_2 (et/ou à l' O_2) supérieure dans les réacteurs en Téflon comparé à celle dans les capsules en or. La transformation de la brucite ferreuse en ferrique est étonnamment rapide et ne nécessite que quelques jours. La stabilité thermodynamique de la brucite ferrique dans le domaine fugacité en oxygène/pH est discutée.

Mots-clés : brucite ferreuse, brucite ferrique, altération post-serpentinisation, production d' H_2 à basse température.

Abstract

Ferroan brucite, $(\text{Mg,Fe})(\text{OH})_2$, is a common mineral product of serpentinization reactions. The alteration of ferroan brucite under subsurface conditions is expected to form magnetite and hydrogen (H_2). Ferroan brucite, $(\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})(\text{OH})_2$, with a grain size of 20 – 100 nm, was synthesized by precipitation of iron salts in the presence of NaOH under sub-anoxic conditions. Both composition and grain size of the synthetic product are similar to those of ferroan brucite found in serpentinized peridotites collected during the Oman Drilling Project. Synthetic ferroan brucite was then reacted in aqueous solutions at 378 and 403 K during 1 to 36 days either in PTFE-lined reactors or in gold capsules placed in externally heated pressure vessels. In gold capsules, ferroan brucite barely reacted and minor magnetite and H_2 were produced. In PTFE-lined reactors, reaction progress over 75% could be achieved with reaction products composed of magnetite, pyroaurite $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}]$, and a new phase, identified as ferrian brucite $[(\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.2})\text{O}_{0.2}(\text{OH})_{1.8}]$ based on the Rietveld refinement of its X-ray powder diffraction data, $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ colorimetric determination and thermogravimetric analysis. Ferrian brucite is isostructural to ferroan brucite and displays the same iron/magnesium ratio. However, all iron is trivalent. X-ray diffraction and thermogravimetric data support deprotonation as the mechanism responsible for charge compensating Fe^{II} oxidation ($\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-}$). The difference in reaction products obtained with the two types of reactors is attributed to the higher permeability to H_2 (and/or O_2) of the PTFE-lined reactors compared to gold capsules. Ferroan brucite conversion into ferrian brucite was unexpectedly fast and proceeded in a few days. The thermodynamic stability of ferrian brucite is discussed as a function of oxygen fugacity and pH.

Keywords: ferroan brucite oxidation, ferrian brucite, serpentinization, low-temperature alteration, H₂ production.

3.2 Introduction

Seepages of natural H₂-containing gas are encountered onshore in association with ultramafic bodies that interact chemically with meteoritic waters under sub-surface conditions (Neal and Stanger 1983; Coveney et al. 1987; Abrajano et al. 1990). Petrographic investigation of Oman ophiolite samples has actually shown that the alteration under subsurface conditions of minerals bearing ferrous iron hosted in partially to fully serpentinized samples can lead to further iron oxidation, probably coupled with H₂ production (Mayhew et al. 2018; de Obeso and Kelemen, 2020; Ellison et al. 2021). Among serpentinization mineral products, ferroan brucite appears to be the most reactive in the course of low-temperature alteration processes and has thus been the subject of growing interest as a possible contributor to low temperature H₂ generation which may in turn fuel hydrogenotrophic microbial activity (Malvoisin 2015; Jöns et al. 2017; Miller et al. 2017; Klein et al. 2020; Templeton and Ellison 2020).

Brucite structure was initially determined by Aminoff (1921) and is composed of layers of edge-sharing octahedra. Subsequent investigations of structural analogues by infrared spectroscopy (Brindley and Kao 1984) and neutron diffraction (Chakoumakos et al. 1997) showed that hydroxyl groups are perpendicular to the layer. Ferroan brucite, (Mg_{1-x}Fe^{II}_x)(OH)₂, preserved in serpentinized peridotites contains significant divalent iron with *x* generally ranging from 0.15 to 0.4 per formula unit in samples collected at mid-ocean ridges, in ophiolites, and in forearc settings (D'Antonio and Kristensen 2004; Bach et al. 2006; Beard et al. 2009; Klein et al. 2009, 2014; Kodolányi and Pettke 2011; Kodolányi et al. 2012; Frost et al. 2013; Schwarzenbach et al. 2016; Malvoisin et al. 2020). Thermochemical models have shown that equilibrium between the Fe(OH)₂ component of ferroan brucite and magnetite buffers the H₂ activity (e.g., McCollom and Bach 2009) through the equilibrium:



Reaction (1) can also be used to calculate Fe(OH)₂ activity in brucite at a given H₂ partial pressure assuming a ferroan brucite solid-solution model and knowing the thermodynamic parameters of the Fe(OH)₂ end-member. Thermodynamic models involving Fe-bearing brucite that reasonably reproduce natural observations and experimental data have been proposed (Bach and Klein 2009; Klein et al. 2009, 2013; McCollom and Bach 2009; Jöns et al. 2017). On simple thermodynamic grounds, it can be predicted that ferroan brucite initially formed by

oceanic serpentinization may further produce H₂ when exposed to meteoric water. According to Reaction (1), potential change in H₂ activity will lead to the production of more magnetite (and additional H₂), thereby consuming the Fe(OH)₂ component of ferroan brucite. Such a change in H₂ activity may occur by dilution due to fluid infiltration, loss to the atmosphere, or consumption through microbial activity (Takai et al. 2004; Petersen et al. 2011; Myagkiy et al. 2020). This simple mechanism of H₂ production through near-surface fluid-rock interactions might be more complicated in natural systems where aqueous fluids contain dissolved species (SO₄²⁻, Cl⁻, HCO₃⁻) and O₂. Oxidation of ferroan brucite may thus yield Fe^{II}/Fe^{III} layered double hydroxides containing chlorine (iowaite; Klein et al. 2020) or CO₂ (pyroaurite; Boschi et al. 2017) with or without simultaneous H₂ production.

In order to gain insight on the behavior of ferroan brucite when exposed to fluids in subsurface conditions relevant to ophiolite settings, ferroan brucite was synthesized and compared (composition, size, morphology) to natural ferroan brucite from the Oman ophiolite. Synthetic ferroan brucite was then reacted in the presence of water at temperatures close to 373 K, considered here as low temperatures. The characterization of the reaction products with X-ray diffraction, scanning electron microscopy, bulk Fe^{III} determination by colorimetry, and thermogravimetric analysis allowed us to propose phase relationships for ferroan brucite in the naturally relevant FeO-MgO-H₂O+/-O₂ sub-system.

3.3 Materials and Methods

3.3.1 Fe^{II}-bearing brucite synthesis

Ferroan brucite with $x \sim 0.2$ was synthesized at ambient conditions based on a method used to synthesize aqueous Fe^{II} precipitates (Olowe and Génin 1991; Gilbert et al. 2008). Ferroan brucite was precipitated from a stoichiometric solution of dissolved Fe^{II} and Mg salts, either sulphate ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$ and $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) or chloride ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and $FeCl_2 \cdot 4H_2O$). Precipitation occurred after pouring the metal salt solution into a NaOH solution under stirring at ~ 400 rpm. The composition of the mixture is characterized by its R ratio defined as $R = \frac{[Fe^{2+}] + [Mg^{2+}]}{[NaOH]}$. Solutions of 100 mL with salt concentrations of 0.3 mol.L⁻¹ were mixed with 100 mL solutions with a NaOH concentration of either 0.75 or 6 mol.L⁻¹. This led to 200 mL solutions with $R = 0.4$ and $R = 0.05$, respectively. In order to minimize the oxidation of Fe^{II}, ultrapure water (resistivity of 18.2 MΩ.cm) was boiled under continuous N₂ bubbling prior to all experiments.

The precipitate was separated from the solution by ultra-centrifugation in an airtight bottle. The bottle was then opened in a glove box under an Ar atmosphere with a continuous measurement of O₂ level indicating concentration < 10 ppm. The glove box was systematically used in the subsequent steps requiring an inert atmosphere. The precipitate was recovered and rinsed using two different procedures: 1) vacuum enhanced filtration to collect the solid on a 0.8 µm nitrocellulose filter (AAWP filter), followed by washing three to four times with a total of ~ 50 mL degassed ultrapure water without resuspending the solid fraction; and 2) repeated cycles of centrifugation, supernatant removal, resuspension of the powder paste under manual stirring with ~ 150 mL of degassed ultrapure water. Two to four cycles were needed to reach the point where the pH did not longer decrease (10.3 – 10.7 range). This second method was mainly used in the present study due to its convenience.

3.3.2 Ferroan brucite reactivity experiments

A total of twenty experiments was carried out by reacting Fe-bearing brucite with an aqueous solution in two types of reactors (Table 1). Eighteen experiments were performed with synthetic ferroan brucite loaded with an aqueous solution (Table 1) into 45 mL PTFE-lined vessels (Parr 4744TM). Five of these experiments (Runs #01 to #05, Table 1) were performed directly with the ferroan brucite (~ 1 g) recovered after the first centrifugation stage (see the above-described procedure 2). In this case, the starting material was thus neither rinsed nor dried and was reacted under pressure and temperature with the solution (~ 25 g) from which this ferroan brucite precipitated (pH > 13). In all other experiments, the initial ferroan brucite used was rinsed according to one of the above-described protocols. The initial pH of the solution was measured for Runs #10, #19 and #20 and found to be close to 10 (i.e., close to the pH range measured for the last rinsing cycle, *see* previous section). The reactors were loaded and sealed in the glove box and Ar atmosphere. They were then placed in an oven regulated within 1 K. Reactivity of ferroan brucite was investigated at two temperatures: 378 and 403 K and at the water vapor pressure (0.12 and 0.27 MPa, respectively). Each experiment was stopped at a specific time ranging from 1 to 36 days (Table 1). Reactors were then opened in the glove box where the solid product was recovered. The final pH of the solution measured for eleven runs (Runs #8-16, #19, and #20) is 9.4 +/- 0.5.

Two additional experiments (#17 and #18 in Table 1) were performed by loading in the glove box about 30 mg of ferroan brucite with 100 µL of degassed ultrapure water in 2 – 3 cm long gold tubes (4.4 mm outer diameter and 4.0 mm inner diameter) welded shut at one end.

The open end of the capsule was then squeezed and the capsule transferred outside the glove box for immediate welding. The Au capsule was then placed in a horizontal cold seal pressure vessel for reaction at 378 K under a water pressure of 20 MPa. The temperature was measured with a Ni-NiCr thermocouple and regulated within 1 K. At the end of the experiment, the vessel was cooled down under a compressed air stream (see Brunet and Chopin 1995 for experimental details).

3.3.3 Gas chromatography

H₂ gas contained in the sealed gold capsules (experiments # 17 and # 18) was recovered using the method described in Malvoisin et al. (2013). The recovered gas diluted in Ar was injected with a 250 µL gas-tight syringe in a Clarus 500 gas chromatograph (Perkin Elmer™) equipped with a polymer filled column (Restek ShinCarbon™) and a thermal conductivity detector (TCD). Argon was used as carrier gas. Each gas sample was analyzed at least three times consecutively. H₂ detection limit with the gas chromatograph setup was estimated to 10 – 100 ppm. A H₂ blank experiment was performed in a sealed gold capsule with 100 µL of degassed ultrapure water. After fifteen days at 378 K and 20 MPa, no hydrogen was detected in the blank experiment. After gas chromatography analysis, the capsules were opened in the glove box where the solid was dried for several days in the Ar atmosphere before characterization.

3.3.4 X-ray diffraction (XRD) and Rietveld analysis

Run products were front-loaded as randomly oriented mounts in the glove box using an air-tight holder and analyzed by X-ray diffraction (XRD) with a Bruker D8 diffractometer. XRD patterns were collected from 15 to 80° (2θ) using CuKα radiation and counting times of 3 s per 0.04° step. After identification of the different mineral phases, XRD patterns were analyzed using the Rietveld technique with the BGMN software (Doebelin and Kleeberg 2015). A non-exhaustive list of independently refined parameters includes: i) the proportions of the different phases present in the samples: ferroan brucite [containing Fe^{II}], pyroaurite [a Fe-containing layered double hydroxide (LDH) structure], magnetite, and ferrian brucite [containing Fe^{III}]; ii) the unit-cell parameters of these phases; iii) the Mg:Fe ratios in ferroan and ferrian brucites if present at > 10 and >25 wt.%, respectively; iv) z-coordinate of the O atom 2d position in ferroan and ferrian brucites (space group $P\bar{3}m1$) if present at >50 wt%; v) preferred orientation of the different phases using spherical harmonic functions if the phase content was sufficient (Doebelin and Kleeberg 2015); vi) size of the coherent scattering

domains and strain in the different phases. In particular, the partial occupancy of the mixed (Fe,Mg) site refined in ferroan brucite was constrained both from the variation of the in-plane a unit-cell parameter between values reported for $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (brucite – ICDD #44-1482) and $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (amakinite – ICSD #107289) end-members and from the influence of site mixed occupancy on the intensity distribution between hkl reflections. To our knowledge, no systematic study is available to confirm the validity of Vegard's law between these two end-members. The remarkably linear relationship existing between the in-plane dimension of brucite-like structures and the ionic radius of the octahedral cation ($R^2 = 0.996$ – Fig. S1) strongly supports the validity of the approach, however. Unit-cell c parameter was not included in the approach owing to the more erratic variation of this dimension with the ionic radius of the octahedral cation (Fig. S1). Intensity distribution between reflections was used as an additional constraint to refine the partial occupancy of the mixed (Fe,Mg) site when proportion of ferroan brucite exceeded 10 wt.%. As no structure model was available for ferrian brucite, unit-cell parameters and Fe contents were refined independently when proportion of ferrian brucite exceeded 25 wt.% and charge compensation was hypothesized to originate either from the presence of octahedral vacancies or from the partial deprotonation of the layered structure as proposed by Genin et al. (2006a) for the octahedral layer of fully oxidized green rust. In the latter case, the partial occupancy of the mixed (Fe,Mg) site was refined using a split site and constraining a complete (Fe+Mg) site occupancy. In the former case, the Fe content was kept constant and similar to that in ferroan brucite (0.17 Fe per octahedral site) and only Mg site occupancy was refined to avoid refinement of cross-correlated parameters related to electron density at the octahedral cation position (overall site occupancy and Mg:Fe ratio).

3.3.5 SEM imaging

Powders of the starting material and of the run products were mounted on double-sided carbon tape in the glove box under Ar atmosphere. They were then coated under vacuum with a 1 nm thick gold layer and characterized with a field emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM; Zeiss Ultra 55) operated at 5 to 10 kV accelerating voltage.

3.3.6 Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed using a Mettler-Toledo TGA-DSC3+ instrument. Samples were loaded into 100 μL aluminum crucibles inside the glove box. The crucibles were mechanically sealed in the glove box using a manual press (Mettler-Toledo) and then brought to the instrument. The lid was pierced using a small needle just prior to the

measurements to minimize atmosphere exposure. A thermal treatment consisting of a 5 min isotherm at 298.15 K and a subsequent ramp from 298.15 to 873.15 K at 10 K/min was programmed, under a 50 mL/min N₂ flow. The gas produced by the sample during the TGA measurement was analyzed using an IS50 Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer from Thermo Scientific. The gas was transferred from the outlet of the TGA instrument to the spectrometer using a heated transfer line (573 K). 40 scans were acquired and averaged every 51 s. Absorbance spectra were measured from 4500 to 500 cm⁻¹, with a 4 cm⁻¹ resolution.

3.3.7 Raman microspectroscopy

Value of x in the ferroan brucite was determined by Raman spectroscopy with a confocal Horiba LabRAM Soleil equipped with a 532 nm laser at ISTERre. The confocal aperture was set at 200 μm and the gratings at 600 grooves/mm. Five duplicate spectra were acquired over the 3200-3800 cm⁻¹ range with a x100 objective. After subtracting the baseline, spectra were fitted with Lorentzian functions to determine the position of the ν_1 O-H stretching band of ferroan brucite. This position was then used to calculate x using the linear relationship from Templeton and Ellison (2020).

3.3.8 Ferric and ferrous iron quantification in the solid products

For Runs #19 and 20, ferric and ferrous iron contents of the starting ferroan brucite and of its hydrothermal reaction products were determined by colorimetric assay with a ~ 3% precision. Sample preparation for Fe quantification was performed in a glove box under an Ar atmosphere containing 3 ppmv O₂. A mass of 103 mg of sample powder was dissolved into 4 mL of 3M HCl according to the protocol proposed in Pan et al. (2020). The resulting solution was first diluted to 50 mL with ultrapure water (18.2 MΩ) and then diluted again 10 times in ultrapure water. A 1 mL aliquot of this last solution was mixed with 1 mL of a pH-buffered solution (pH = 3.5); then, 1 mL of ultrapure degassed water and 1 mL of 10⁻² M O-phenanthroline were successively added for [Fe²⁺] quantification by spectrophotometric method (Herrera et al. 2007). Stability of aqueous Fe²⁺ in acidified solution (pH ~1) has been tested on 0.1 M Fe^{II}Cl₂ solutions prepared outside the glove box, with degassed water. No significant aqueous Fe²⁺ oxidation is expected in the time lapse (< 2 h) between dissolution and iron complexation in a glove box with 3 ppmv O₂. The procedure described above was repeated with 1 mL of hydroxylamine chloride instead of 1 mL of ultrapure degassed water to obtain [Fe]_{total}; [Fe³⁺] was deduced from the difference between [Fe]_{total} and [Fe²⁺].

3.3.9 Comparison to a natural ferroan brucite from the Oman ophiolite

A ferroan brucite bearing sample was collected in the Wadi Tayin massif of the Samail Ophiolite during the Oman Drilling Project (sample BA4A-81-1-1-17; Kelemen et al. 2020). Sample mineralogical composition and microstructure are described in detail in Malvoisin et al. (2020, 2021). The sample consists of an extensively serpentinized dunite (serpentinization progress > 80%) containing olivine relicts surrounded by serpentine and ferroan brucite. Magnetite is rare. Malvoisin et al. (2021) have shown that serpentine occurs as ~ 1 μm wide lizardite columns perpendicular to the olivine surface. These columns are embedded in an aggregate of randomly oriented ferroan brucite grains (< 100 nm across). An x value of 0.2762 (95% confidence bounds of 0.2760 and 0.2765) was inferred by Malvoisin et al. (2020) for ferroan brucite composition based on the microprobe analyses of mixtures of lizardite columns and ferroan brucite grains.

3.4 Results

Table 1 : List of all experiments sorted by starting material and experimental setup. Mass proportions, x and grain sizes are inferred from Rietveld refinement. Numbers in parentheses are standard deviations associated with the refinement. W/R: water-to-rock ratio; Ferroan brc: Fe(II)-brucite; Pyr: pyroaurite; Mag: magnetite; Ferrian brc: Fe(III)-brucite; $x = \text{Fetot}/(\text{Fetot}+\text{Mg})$; SO4: sulfate salts used for ferroan brucite synthesis; Cl: chloride salts used for ferroan brucite synthesis; R: see text; *: starting material "FeBR_R0.4_Cl_5": salt type = Cl, ferroan brc with $x = 23.1(6)$ mol% and CSD (110) = 14(1) nm.

Run number / name	Temperature (K)	Pressure (MPa)	Duration (days)	W/R	Ferroan brc (wt.%)	Pyr (wt.%)	Mag (wt.%)	Ferrian brc (wt.%)	Ferroan brc xFe (mol.%)	CSD (110) (nm)	Ferrian brc xFe (mol.%)	CSD (110) (nm)
starting material "FeBR_R0.4_S_2": salt type = SO4, ferroan brc with $x = 21.6(3)$ mol.% and CSD (110) = 33(2) nm ; reactor: PTFE ; fluid: synthesis solution												
#01 / FeBR_R0.4_S_M105_8d	378	L/V	8	N.D.	89.9(8)	10.2(8)			21.7(2)	56(5)		
#02 / FeBR_R0.4_S_M105_15d	378	L/V	15	N.D.	63.8(13)	7.5(11)	0.9(2)	27.8(15)	23.5(4)	54(9)	27.8(15)	44(10)
#03 / FeBR_R0.4_S_M105_31d	378	L/V	31	N.D.	16.7(11)	8.0(15)	1.5(2)	73.8(17)	19.1(10)	57(24)	15.2(20)	51(5)
starting material "FeBR_R0.05_S": salt type = SO4, ferroan brc with $x = 22.8(4)$ mol.% and CSD (110) = 33(5) nm ; reactor: PTFE ; fluid: synthesis solution												
#04 / FeBR_R0.05_S_M105_7d	378	L/V	7	N.D.	86.1(19)	0.4(1)	0.3(1)	13.3(19)	20.8(2)	62(7)	17	14(2)
#05 / FeBR_R0.05_S_M105_31d	378	L/V	31	N.D.	70.5(15)	0.3(3)	2.6(4)	26.7(15)	23.6(4)	41(5)	17	48(12)
starting material "FeBR_R0.4_Cl_2": salt type = Cl, ferroan brc with $x = 17.4(4)$ mol.% and CSD (110) = 22(1) nm ; reactor: PTFE ; fluid: ultrapure degassed water												
#06 / FeBR_R0.4_Cl_1d	378	L/V	1	100	91.9(13)	6.0(13)	2.1(2)		16.6(4)	19(1)		
#07 / FeBR_R0.4_Cl_3d	378	L/V	3	100	80.4(14)	17.0(14)	2.6(2)		19.3(3)	61(10)		
#08 / FeBR_R0.4_Cl_7d	378	L/V	7	100	67.8(14)	17.3(14)	3.6(2)	11.3(10)	19.0(3)	95(22)	17	16(2)
#09 / FeBR_R0.4_Cl_15d	378	L/V	15	100	52.9(12)	13.5(16)	3.7(2)	29.9(11)	20.2(4)	71(17)	16.1(30)	40(5)
#10 / FeBR_R0.4_Cl_36d*	378	L/V	36	100	5.8(11)	30.6(14)	2.9(3)	60.7(17)	20	14(5)	19.3(36)	58(11)
starting material "FeBR_R0.05_Cl": salt type = Cl, ferroan brc with $x = 19.4(3)$ mol.% and CSD (110) = 30(2) nm ; reactor: PTFE ; fluid: ultrapure degassed water												
#11 / FeBR_R0.05_Cl_1d	403	L/V	1	100	77.6(8)	19.8(8)	2.6(2)		20.1(3)	68(10)		
#12 / FeBR_R0.05_Cl_3d	403	L/V	3	100	72.8(8)	24.0(8)	3.2(3)		18.9(3)	60(8)		
#13 / FeBR_R0.05_Cl_7d	403	L/V	7	100	75.4(7)	19.6(7)	4.0(2)	1.0(3)	18.1(2)	76(12)	17	
#14 / FeBR_R0.05_Cl_15d	403	L/V	15	100	59.4(8)	22.9(6)	3.8(2)	13.9(9)	17.5(2)	104(23)	17	23(3)
#15 / FeBR_R0.05_Cl_31d	403	L/V	31	100	22.8(9)	24.3(7)	3.8(2)	49.4(10)	19.3(6)	31(4)	17.1(25)	105(24)
#16 / FeBR_R0.05_Cl_w-r25_3d	403	L/V	3	25	90.0(6)	7.0(5)	3.0(2)		18.8(3)	41(5)		
starting material "FeBR_R0.4_Cl_7_centrifugation": salt type = Cl, ferroan brc with $x = 16.2(4)$ mol.% and CSD (110) = 24(2) nm ; reactor: gold capsule ; fluid: ultrapure degassed water												
#17 / FeBR_R0.4_Cl_caps1_105deg_15d	378	20	15	3.1	91.5(19)	5.4(19)	3.2(2)		11.0(4)	44(3)		
#18 / FeBR_R0.4_Cl_caps2_105deg_26d	378	20	26	3.2	95.7(4)	0.4(3)	3.9(3)		13.3(6)	16(1)		
starting material "FeBR_R0.4_Cl_10": salt type = Cl, ferroan brc with $x = 19.1(5)$ mol.% and CSD (110) = 17.1(8) nm ; reactor: PTFE ; fluid: ultrapure degassed water												
#19 / FeBR_R0.4_Cl_10_32d	378	L/V	32	100	9.5(15)	16.6(9)	5.9(4)	68.0(18)	20		13.9(32)	53(10)
starting material "FeBR_R0.4_Cl_11": salt type = Cl, ferroan brc with $x = 20.5(4)$ mol.% and CSD (110) = 17.9(8) nm ; reactor: PTFE ; fluid: ultrapure degassed water												
#20 / FeBR_R0.4_Cl_11_32d	378	L/V	32	100	17.8(4)	10.3(7)	4.2(3)	67.7(16)	19.3(12)	46(17)	18.0(28)	38(4)

3.4.1 Characterization of synthetic ferroan brucite

The synthesis protocol led to ferroan brucite production as a single crystalline phase as shown by powder XRD (Fig. 1). The same results were obtained whether chloride or sulfate iron salt was used, and whether the solid products were recovered by vacuum enhanced filtration or centrifugation. Two peaks were identified in the 3200-3800 cm^{-1} range with Raman spectroscopy on starting material FeBR_R0.4_Cl_11 (Fig. S2A): the broad peak at $\sim 3586 \text{ cm}^{-1}$ was attributed to ferroan brucite oxidation in air during measurement, whereas the sharp peak at $\sim 3641 \text{ cm}^{-1}$ was attributed to the ν_1 O-H stretching band of ferroan brucite. Using the relationship of Templeton and Ellison (2020), the position of this ν_1 O-H stretching band indicates a x value of 0.17 ± 0.05 . Based on Vegard's law, refined unit-cell parameters confirmed the $x \sim 0.2$ composition (Tables S1, S2) that allows also reproducing the experimental distribution of intensities between the different hkl reflections. The FWHM of ferroan brucite diffraction peaks are similar for all synthetic samples and indicative of a 20 - 40 nm crystal size within the **ab** plane (Table 1). The crystal size inferred from XRD data is close to the size of synthetic ferroan brucite platelets (50 - 100 nm across with homogeneous size distribution) observed with SEM (Fig. 2A and B). In this ferroan brucite, calculated (Mg,Fe)-O bond lengths ($\sim 2.13 \text{ \AA}$ – Table S2) are consistent with the prevalence of divalent cations in the structure. Bond valence calculated with the Valence program (Brown and Altermatt 1985; Brown 2009) and bond-valence parameters from Gagné and Hawthorne (2015) indicate that Fe^{II} atoms would receive 0.348 v.u. from each of its 6 surrounding O atoms. This ensures an almost ideal charge compensation (2.088 v.u.), whereas Mg^{II} atoms would receive 0.308 v.u. from each of the 6 surrounding O atoms. By contrast, bond valence calculated for Fe^{III} cations and a similar Fe-O bond length indicates that these cations would receive only 0.364 v.u. from surrounding O atoms, thus resulting in their strong undersaturation (2.184 v.u.). These charge compensation calculations support the prevalence of Fe^{II} over Fe^{III} in ferroan brucite.

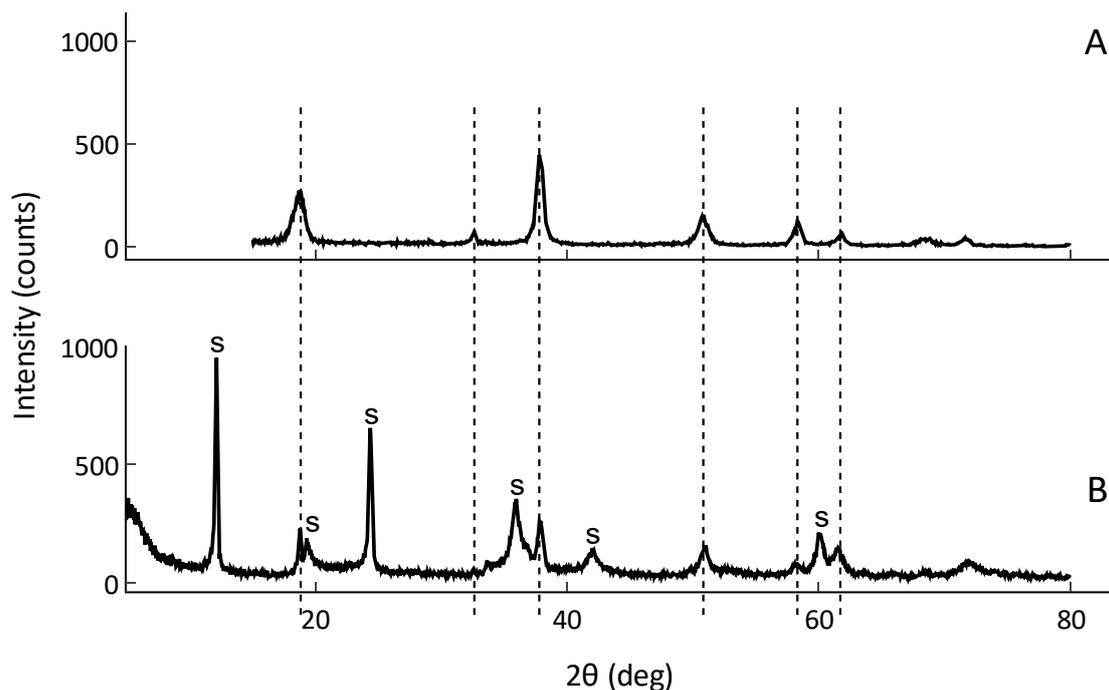


Figure 1: X-ray diffraction patterns of ferroan brucite (CuK α radiation). (A) Synthetic product obtained by precipitation of chloride salts. (B) Natural sample from the Oman ophiolite. The main Bragg's reflexions of ferroan brucite are marked with vertical dashed lines. S: serpentine minerals.

Bulk Fe^{III} content has been determined experimentally for the two synthetic ferroan brucite used as initial material in Runs #20 and #19 (Fig. S3). In sample #20, which was prepared using the same protocol as all other syntheses, Fe^{III}/Fe_{tot} amounts to 0.08(1). Sample #19 was aged in the glove box until the product was covered with a thin pale reddish layer indicative of oxidation. In this extreme case, Fe^{III}/Fe_{tot} reaches 0.17(1) (Fig. S3). In both cases, these experimentally determined proportions of Fe^{II} and Fe^{III} further support the prevalence of Fe^{II} over Fe^{III} in ferroan brucite.

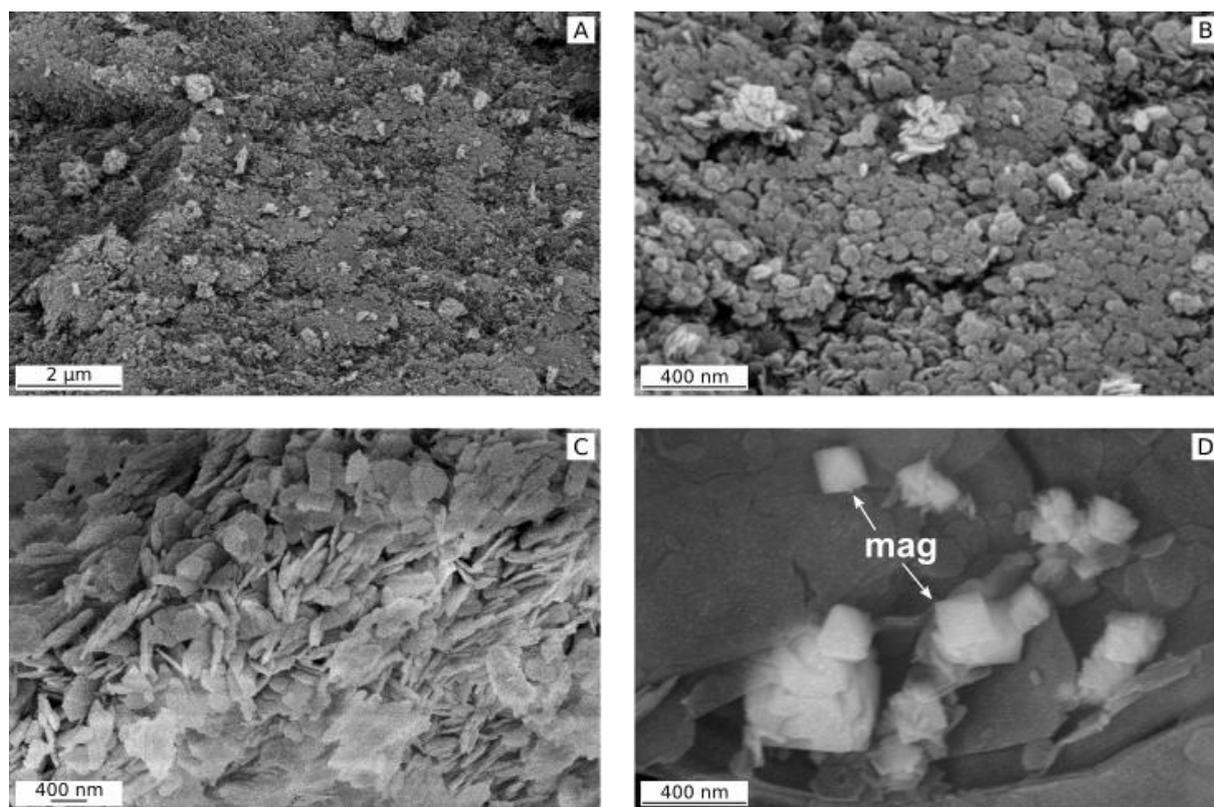


Figure 2: Back-scattered electron micrographs of the starting material and reaction products. A and B: Starting material where ferroan brucite occurs as ~ 50 to 100 nm wide platelets. C: Reaction product from PTFE reactor (Run # 15) showing ~ 400 nm wide platelets composed of the aggregation of smaller crystallites. (D) Nanometric euhedral magnetite precipitating at the surface of platelets (Run #15). mag: magnetite.

3.4.2 Identification and quantification of the products of ferroan brucite reaction in aqueous media at $T \leq 403$ K

At 378 and 403 K, in PTFE-lined reactors, ferroan brucite was found to react significantly. Indeed, after one week of experiment, 20 – 30 wt.% of ferroan brucite have reacted at both temperatures (Table 1). For a duration of about a month, up to 80 – 90 wt.% of ferroan brucite has reacted at the two temperatures (Table 1). The two experiments performed in gold capsules yielded strikingly different results, ferroan brucite having barely reacted even after 26 d at 378 K (Table 1). In this case, only two reaction products were identified, magnetite [3.2(2) – 3.9(3) wt.%] and pyroaurite [0.4(3) – 5.4(19) wt.%], a ferromagnesian LDH with interlayer water and carbonate anions (Allmann 1968), nominally $\text{Fe}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$.

The ferric iron content of the reaction products from PTFE-lined reactors has been experimentally determined for Experiments #19 and #20 which were specifically designed to quantify the oxidation of iron in the course of the ferroan brucite reaction. The starting material of Run #19 was purposely oxidized leading to a $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio of 0.17(1) (Fig. S3). This ratio increased to 0.92(1)

after hydrothermal treatment for 32 days at 378 K (Run #19). Like for all other experiments, the starting material of Run #20 [$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio of 0.08(1)] was prepared to avoid as much as possible oxygen contamination. After hydrothermal treatment for 32 days at 378 K (Run #20) a $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio of 0.87(5) was measured in the reaction product (Fig. S3). Both experiments indicate that Fe is mainly present as Fe^{III} in reaction products of ferroan brucite.

Refinement of unit-cell parameters of ferroan brucite remaining in reaction products indicates that its Fe content (x) after reaction is similar to that of the starting material (~ 0.2). Magnetite was found in almost all run products (0.9 – 4.1 wt.%), even in experiments having lasted less than a week (Table 1). Pyroaurite was identified by XRD in all experiments but in proportions close to the detection limit ($\sim 0.2 - 0.3$ wt.%) for Runs #04, #05 and #18 (Table 1). In all other runs, quantitative phase analysis yielded pyroaurite proportions of ~ 5 to ~ 30 wt.% depending on run duration and water-to-rock ratio. Another layered phase was present whose peak positions are similar to those of the initial ferroan brucite, although slightly shifted towards higher angles (Fig. 3B). This phase was assumed to be isostructural to ferroan brucite but with shorter unit-cell parameters, most likely as a consequence of Fe^{II} oxidation shown by the initial quick formation of pyroaurite, and will hereafter be referred to as ferrian brucite. Progressive replacement of ferroan brucite by ferrian brucite is illustrated on Fig. 3A where the time evolution of the XRD pattern of the run product is displayed. Accordingly, a satisfactory fit to the data was obtained assuming a contribution from this ferrian brucite structure (Fig. S4). SEM images (Fig. 2C) showed that ferrian brucite displayed the same habitus as starting ferroan brucite (Fig. 2A and B) with platelets of larger size however (~ 400 nm).

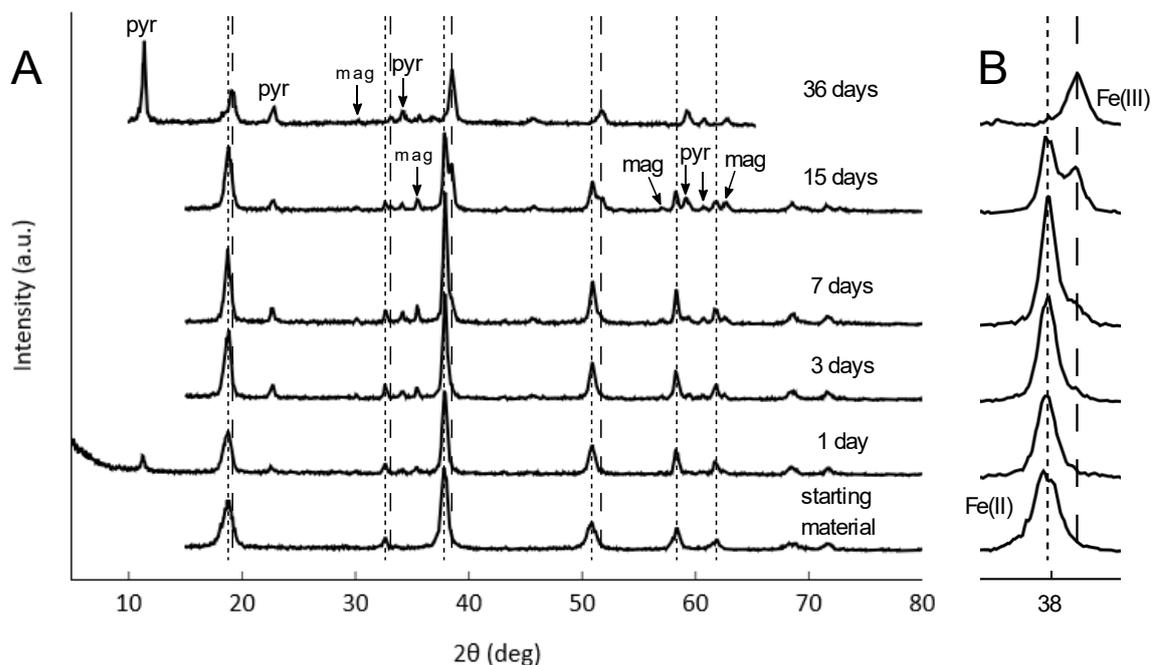


Figure 3: X-ray diffraction patterns (CuK α) of ferroan brucite reaction products (PTFE reactors) displayed from bottom to top with increasing run duration. A: Full XRD patterns with labeled phases; B: Enlargement of [36 – 40°] 2-theta region to emphasize the shift of the (101) reflexion of ferroan brucite as the result of iron oxidation. Bragg's reflexions of ferroan and ferrian brucites are marked with vertical dashed lines and vertical long-dashed lines, respectively. Phase names as in Table 1. From bottom to top, XRD patterns correspond to ferroan brucite starting material followed by the powder XRD of Runs #06 to #10 (Table 1).

3.4.3 Crystal chemistry of ferrian brucite

For Run #03, in which ferrian brucite accounts for ~ 75% of the reaction products, its unit-cell parameters and atomic positions were refined to further constrain its crystal chemistry, and more especially its Fe/Mg ratio and Fe valence. Refined unit-cell parameters ($a = 3.1255(5) \text{ \AA}$, $c = 4.6774(13) \text{ \AA}$; space group $P\bar{3}m1$ – Tables S1, S3) suggest the presence of ~ 15% Fe^{III} in the ferrian structure using brucite and fully oxidized green rust (Fe^{III}₆O₁₂H₈CO₃) as end members for Vegard's law ($a = 3.1442 \text{ \AA}$ – ICDD #44-1482 – and $a = 3.01 \text{ \AA}$ – Génin et al. 2006a – respectively). Validity of Vegard's law between these two end-members is supported by the extension of the linear regression between the in-plane a dimension of brucite-like structures and the ionic radius of the octahedral cations to include Fe^{III} ($R^2 = 0.994$ – Fig. S5). Validity of Vegard's law for the in-plane a parameter of mixed (Fe^{III},Mg^{II}) octahedral layers is further supported by the consistency between calculated and experimentally measured a unit-cell parameters of (Fe^{III},Mg^{II})-LDHs of similar layer composition. The a parameter calculated by Elmoubarki et al. (2017) for a LDH [Fe^{III}_{0.27}Mg^{II}_{0.73}(OH)₂

– 3.108 Å] is indeed equivalent to their experimentally determined value of 3.11 Å, and similar to the 3.109 Å *a* unit-cell parameter of pyroaurite (Fe^{III}_{0.25}Mg^{II}_{0.75}(OH)₂ – ICDD #1-70-2150). In addition, the Fe content refined independently for ferrian brucite from intensity distribution of its *hkl* reflections is ~ 0.17, a content similar to that of the initial brucite suggesting that all / most of ferroan brucite initial Fe^{II} was oxidized to Fe^{III}. The complete oxidation of Fe in ferrian brucite is supported further by the consistency of Fe^{III}/Fe_{tot} ratios determined experimentally and calculated from quantitative phase analysis for Runs #19 and #20 (Fig. S3 and Table S4, respectively). In addition, evolution of layer O atomic coordinate (Table S3) and of in-plane unit-cell parameters in ferrian brucite compared to ferroan brucite led to a significant shortening of the (Mg,Fe)-O bond length from ~ 2.13 Å in the initial ferroan brucite to ~ 2.08 Å in ferrian brucite. The resulting increase in the Fe-O bond valence calculated for Fe^{III}-O in ferrian brucite (0.418 v.u.) compared to Fe^{II}-O in ferroan brucite (0.348 v.u.) is consistent with the sole presence of Fe^{III} in ferrian brucite (Fe^{III} receives 2.508 v.u. from the 6 surrounding O atoms), especially as Mg remains the dominant cation (~80%) in ferrian brucite, thus preventing shortening further the average (Mg,Fe)-O bond length.

In this model, compensation of the increased positive charge induced by Fe^{II} oxidation was assumed to be achieved by partial deprotonation of the structure, as proposed by Genin et al. (2006a) for oxidized green rust, leading to a (Fe^{III}_yMg_{1-y})(OH_(1-y/2))₂ structural formula. Another alternative for charge compensation is the creation of Mg octahedral vacancies. This alternative structure model was assessed for ferrian brucite by refining the partial occupancy of a mixed [Fe_{0.17}Mg_w] octahedral site for Run #03. The refined [Fe_{0.17}Mg_{0.80(2)}] average cationic composition of this site is ~ 1.0 and supports the absence of octahedral vacancies. This alternative model was thus rejected and it was concluded that deprotonation charge-compensates Fe^{II} oxidation in the initial ferroan brucite.

3.4.4 Thermogravimetric analysis of ferroan brucite and ferrian brucite rich samples

Evolution of sample mass as a function of temperature measured by TGA and its derivative are displayed in Fig. 4 for ferroan brucite (synthesized from chloride salts) and for Runs #09 and #15 which both contained over 30 wt.% ferrian brucite (Table 1). Ferroan brucite exhibits two mass loss events. The first one occurred below 461 K (Fig. 4A) which is interpreted as departure of physisorbed water (6.2 wt.%), whereas a second mass loss of much higher amplitude occurred between 500 and 700 K and is interpreted as dehydroxylation of ferroan brucite (Reaction 2):



This temperature range of dehydroxylation is consistent with thermogravimetric data on synthetic brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, which was found to dehydroxylate in the 550 – 700 K range (Turner et al. 1963; Klein et al. 2020).

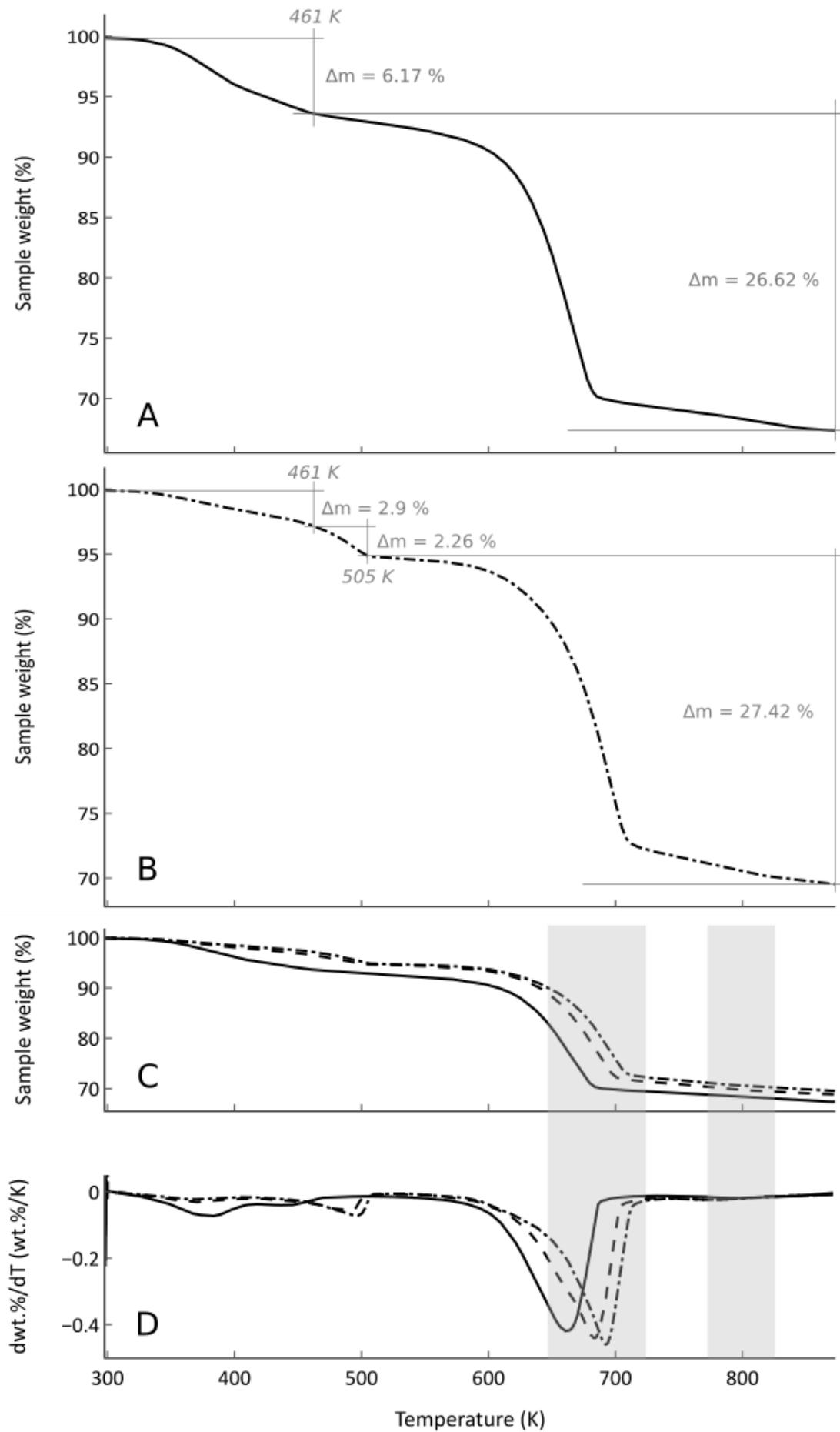


Figure 4: Thermogravimetric analysis of the ferroan brucite starting material and of two ferrian brucite rich samples. (A) Synthetic ferroan brucite weight loss during thermogravimetric analysis (solid line). From ambient to 461 K, physisorbed water is mainly released. (B) Ferrian brucite rich sample (Run #15) weight loss during thermogravimetric analysis (dotted-dashed line). Weight loss between 461 and 505 K could be attributed to pyroaurite structural (interlayer) water loss. (C) Comparison of TGA data for starting material (solid line) and reaction products from Runs #09 (dashed line) and #15 (dotted-dashed line). (D) Weight loss first derivative (smoothed with sliding mean method) for starting material (solid line) and reaction products from Runs #09 (dashed line) and #15 (dotted-dashed line). Heating rate: 10 K/min. For C and D, light grey zones indicate the temperature ranges where evolved CO₂ has been detected. TGA data up to 1273 K have been collected on Run #15 and no significant mass loss was observed above 873 K.

In comparison, TGA of reaction products shows less physisorbed water (2.9 wt.%) which may be related to the larger grain size of the sample (smaller surface area). An additional mass loss (2.3 wt.%) is observed from 461 – 505 K (Fig. 4B and 4C). It is most likely related to the dehydration of pyroaurite interlayers that contain H₂O in addition to CO₃²⁻ anions. Indeed, based on 4.5 H₂O per formula unit, pyroaurite structural water represents 2.9 wt.% of the total TGA weight loss (Run #15, calculated with 24.3 wt.% pyroaurite as given by Rietveld refinement). In the reaction products, the main mass loss event was found to shift towards higher temperature when the ferrian brucite content in the sample increased, from 660 K for the ferroan brucite starting material up to 692 K for Run #15 (Fig. 4D). This event is expected to include the dehydroxylation of both ferrian brucite / pyroaurite and of residual ferroan brucite. Dehydroxylation of pyroaurite and ferrian brucite are expected to occur in the same temperature range since they have identical octahedral layer composition. Coupled infrared spectroscopy indicated that CO₂ from pyroaurite was also mostly released over this temperature range. The increase in the temperature of the main mass loss event with respect to single-phase ferroan brucite could be related either to a grain size effect with ferrian brucite and pyroaurite having larger grain size than starting (Mg_{0.8}Fe_{0.2})(OH)₂ and/or to the valence modification in the octahedral layer due to the presence of trivalent Fe.

3.4.5 Natural ferroan brucite from Oman

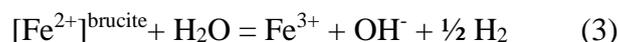
Powder diffraction patterns and Raman spectroscopy of natural serpentinite sample show the presence of ferroan brucite and serpentine (Fig. 1B and S2B – Wadi Tayin massif, Samail ophiolite). Ferrian brucite was not detected. The comparison between the powder diffraction patterns of the synthetic product and that of ferroan brucite from the natural serpentinite sample shows that the lattice parameters are the same and that diffraction peak widths are similar, indicative of crystallite sizes in the order of 30 to 100 nm in the **ab** plane. Raman spectroscopy in the 3200-3800 cm⁻¹ range on the natural sample reveals peaks similar to those observed for synthetic ferroan brucite but slightly shifted

at $\sim 3594 \text{ cm}^{-1}$ for the broad peak and at $\sim 3632 \text{ cm}^{-1}$ for the sharp peak (ν_1 O-H stretching band; Fig. S2B). Using the relationship of Templeton and Ellison (2020), the position of this ν_1 O-H stretching band indicates a x value of 0.287 ± 0.03 . This latter value is consistent with results from electron microprobe analysis on the same sample yielding $x = 0.276$ (Malvoisin et al. 2020). SEM characterization of both sample types confirmed the grain size derived from XRD data analysis.

3.5 Discussion

3.5.1 Magnetite and H₂ formation

When reacted in gold capsules that are known to be impermeable to H₂ below 623 K (Chou 1986), synthetic ferroan brucite only barely reacted and the identified run products were magnetite (3.2(2) - 3.9(3) wt.% – Table 1), pyroaurite, and H₂. The amount of H₂ gas produced during Runs #17 and #18 ranged from 2.87 ± 0.46 to 8.49 ± 1.5 nanomoles leading to [H₂,aq] comprised between 28.7 ± 4.6 and $84.9 \pm 15 \text{ } \mu\text{mol/L}$ at 20 MPa and 378 K. This amount of H₂ recovered is three orders of magnitude lower than expected if all the magnetite in the run products would have formed from ferroan brucite oxidation according to the following equation:



Based on the magnetite content of Runs #19 and #20, for which the Fe^{III} content of the starting ferroan-brucite material was analyzed, it can thus be concluded that magnetite mainly derived from trivalent iron present in the starting material ($\sim 10\%$ of Fe_{tot}).

3.5.2 Ferroan brucite oxidation to ferrian brucite and pyroaurite

The reaction of ferroan brucite in PTFE reactors mostly involved Fe^{II} oxidation to Fe^{III} and the formation of ferrian brucite. As for the above experiments in sealed gold capsules (Runs #17 and #18), $\sim 3 - 4$ wt.% of magnetite has formed, most likely from Fe^{III} present in the starting material (and O₂ contamination). This Fe^{III} did not form hematite that could have been produced if more oxidizing conditions had prevailed in the experimental setup. Similarly, lepidocrocite or goethite that are easily formed in air from Fe(OH)₂ (Olowe and Génin 1991; Gilbert et al. 2008) were not detected.

The formation of ferrian brucite in PTFE reactor and its absence in experiments performed in gold capsules at the same temperature, duration and absence of stirring, can be interpreted as reflecting different RedOx conditions in the two setups. Whereas gold capsules are not permeable to H₂ at the temperatures of the present experiments (378 – 403 K), PTFE reactors with a PTFE seal are known to be more permeable to gases, and even to store gases in the PTFE macro-porosity (Vacher et al. 2019). In PTFE reactors where significant outward H₂ diffusion and/or inward O₂ diffusion

cannot be avoided, RedOx conditions occurred to be favorable to the oxidation of Fe^{II} contained in ferroan brucite layer to form ferrian brucite.

At 378 K, the ferroan brucite transformation to ferrian brucite seemed to follow zero-order kinetics irrespective of the reaction medium, i.e., ultrapure degassed water or ferroan brucite synthesis solution (Fig. 5). Magnetite and pyroaurite formed before ferrian brucite in the early stage of the experiments in both aqueous media. Departure from zero-order kinetics of the ferroan-to-ferrian brucite transformation in the first 3 days of experiments may thus be interpreted as the result of rapid pyroaurite (and possibly magnetite) formation. This early transformation of ferroan brucite can be considered as fast since it proceeded at the day scale at temperatures relevant to subsurface conditions.

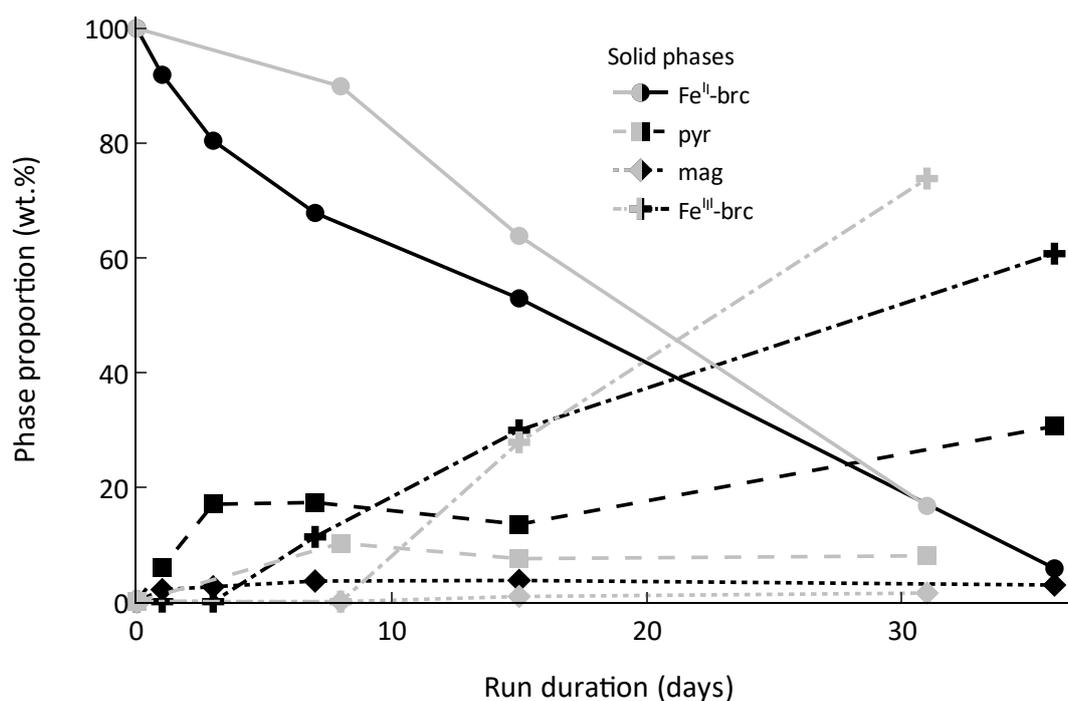


Figure 5: Time evolution of phase proportions at 378 K as determined using quantitative phase analysis on the reaction products. Black lines: Runs #06 to #10 (ferroan brucite synthesized from Cl-solutions and reacted with ultrapure degassed water); Grey lines: Runs #01 to #03 (ferroan brucite synthesized with SO_4 -solution and reacted in the synthesis solution). Abbreviations: Fe^{II} -brc: ferroan brucite; pyr: pyroaurite; mag: magnetite; Fe^{III} -brc: ferrian brucite.

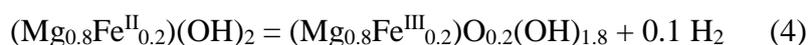
The amount of pyroaurite product appears to be proportional to the water-to-rock ratio indicating that the main source of CO_2 is likely the CO_2 dissolved in the added solution (Table 1).

Indeed, CO₂ is highly soluble at elevated pH in NaOH solutions (Yoo et al. 2013 and references therein). This strong partitioning of CO₂ into pyroaurite confirms the potential of this mineral as efficient CO₂ sink in rocks or mine tailing containing Fe-brucite (e.g., Assima et al. 2014; Boschi et al. 2017; Turvey et al. 2018). The low concentration (~ 2 wt.%) or even the absence of pyroaurite in experiments performed in sealed gold-capsule where the highest H₂ pressure has been attained might result from a combination of low water-to-rock ratio and of reducing conditions that hindered or prevented the oxidation of Fe^{II} to Fe^{III} in ferroan brucite and the associated formation of pyroaurite (Fe^{III},Mg)(OH)₂ octahedral layer.

3.5.3 Transformation mechanisms of ferroan brucite into ferrian brucite

The similarity between initial ferroan brucite and ferrian brucite product in terms of constitutive crystallite sizes, suggests that changes affecting the octahedral layer remained limited to Fe^{II} oxidation and to the induced partial deprotonation to compensate for the increased cationic charge. This similarity and similar Fe/Mg ratios determined in ferroan and ferrian brucite both indicate an isomorphic oxidation process. Rietveld refinement of ferrian brucite indicated little or no octahedral vacancies, thus supporting deprotonation of the hydroxyl groups (Fe²⁺ + OH⁻ = Fe³⁺ + O²⁻) as the mechanism balancing the charge resulting from Fe^{II} oxidation in brucite octahedral layers.

Based on the phase proportions and their estimated standard deviations (esd) derived from Rietveld refinement and considering the following nominal compositions, (Mg_{0.81}Fe^{II}_{0.19})(OH)₂, (Mg_{0.83}Fe^{III}_{0.17})O_{0.17}(OH)_{1.83} and Mg₆Fe^{III}₂(CO₃)(OH)_{16.4.5}H₂O for ferroan brucite, ferrian brucite and pyroaurite, respectively, a theoretical total mass loss (H₂O and CO₂) of 28.9(8) wt.% was calculated for Run #15. This prediction agrees well with the experimental total mass loss of Run #15 which amounts to 27.2(2) wt.% after subtraction of the contribution of physisorbed water. For comparison, the alternative model which considers a ferrian brucite composition with octahedral vacancies, (Mg_{0.76}□_{0.08}Fe^{III}_{0.16})(OH)₂, would lead to a total mass loss of 30.6(8) wt.%. TGA data thus support further the deprotonation model to charge balance the presence of Fe^{III} in the octahedral sheets of ferrian brucite consistent with the Rietveld refinement of XRD data. The equation to describe the oxidation of ferroan brucite is thus most likely:



In the same chemical system, fougérite which belongs to the green rust mineral group also possesses a structure based on brucite-like octahedral sheets with interlayer water molecules and anion(s). The structural formula of fougérite is [Fe^{II}_{1-z}Fe^{III}_zMg_y(OH)_{2+2y}]^{+z} [z/nA⁻ⁿ.mH₂O]^{-z} where A is the interlayer anion (OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻) and n its valency (Trolard et al. 2007). The charge

excess of the octahedral sheet is compensated for by the presence of interlayer anions. Génin et al. (2006b) consistently showed that the oxidation of synthetic (CO_3^{2-}) green rust can be achieved following the general substitution scheme $\text{Fe}^{\text{II}}_{6(1-z)}\text{Fe}^{\text{III}}_{6z}\text{O}_{12}\text{H}_{2(7-3z)}\text{CO}_3$ which involves charge compensation by progressive deprotonation.

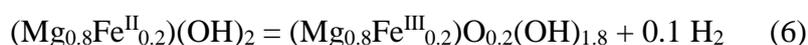
3.6 Implications

3.6.1 Ferrian brucite stability in the FeO-MgO-H₂O+/-O₂ system

The oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in air (high oxygen fugacity; $f\text{O}_2$) produces goethite, lepidocrocite, or hematite ($\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectively; Gilbert et al. 2008). The experiments in gold capsules performed at 378 K confirmed that under low $f\text{O}_2$ conditions, H_2 is produced during ferroan brucite oxidation. Under these conditions, the only oxidized reaction product was magnetite, suggesting that reaction (1) led to H_2 production, even though the presence of trivalent iron in the starting material also significantly contributed to magnetite formation (Ellison et al. 2021; Mayhew et al. 2013; Miller et al. 2017). In the PTFE reactors, ferrian brucite was formed and the $f\text{O}_2$ was thus intermediate between that of sealed gold capsules and air. It cannot be concluded at this stage whether ferrian brucite was a stable or a metastable phase. It can however be deduced from its coexistence with magnetite observed in PTFE experiments that its stability/metastability field should fall in a $f\text{O}_2$ range comprised between the stability fields of ferroan brucite and of hematite. To confirm this statement, the thermodynamic properties of ferrian brucite, $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x)\text{O}_x(\text{OH})_{2-x}$, were computed from a linear combination of the thermodynamic properties of goethite and brucite with the slop16.dat database (Fig. 6). Obviously, such an approximation is fraught with uncertainty. The effect of changing the Gibbs energy of formation (ΔG°_f) of ferrian brucite in the calculation by ± 10 kJ/mol was thus considered. Within that range of ΔG°_f , the topology remains unchanged and ferrian brucite is always found to occur at $f\text{O}_2$ comprised between those of ferroan brucite and hematite stability fields (Fig. 6). However, the uncertainty on the thermodynamic parameters does not allow to determine if O_2 or H_2 is the dominant gas species in the stability field of ferrian brucite (Fig. 6). It is thus still unclear whether ferrian brucite formed in PTFE-lined reactors at the expense of ferroan brucite by consuming O_2 or by producing H_2 , according to one of the following reactions:



or



One should note that Tosca et al. (2008) observed H_2 production during $\text{Fe}(\text{OH})_2$ conversion into green rust- CO_3 , which, as shown above, shares crystallographic properties with ferrian brucite. Additional experiments in the $\text{FeO-MgO-H}_2\text{O+/-O}_2$ system are still needed to constrain the exact range of $f\text{O}_2$ - T conditions under which ferrian brucite may be expected to occur in nature.

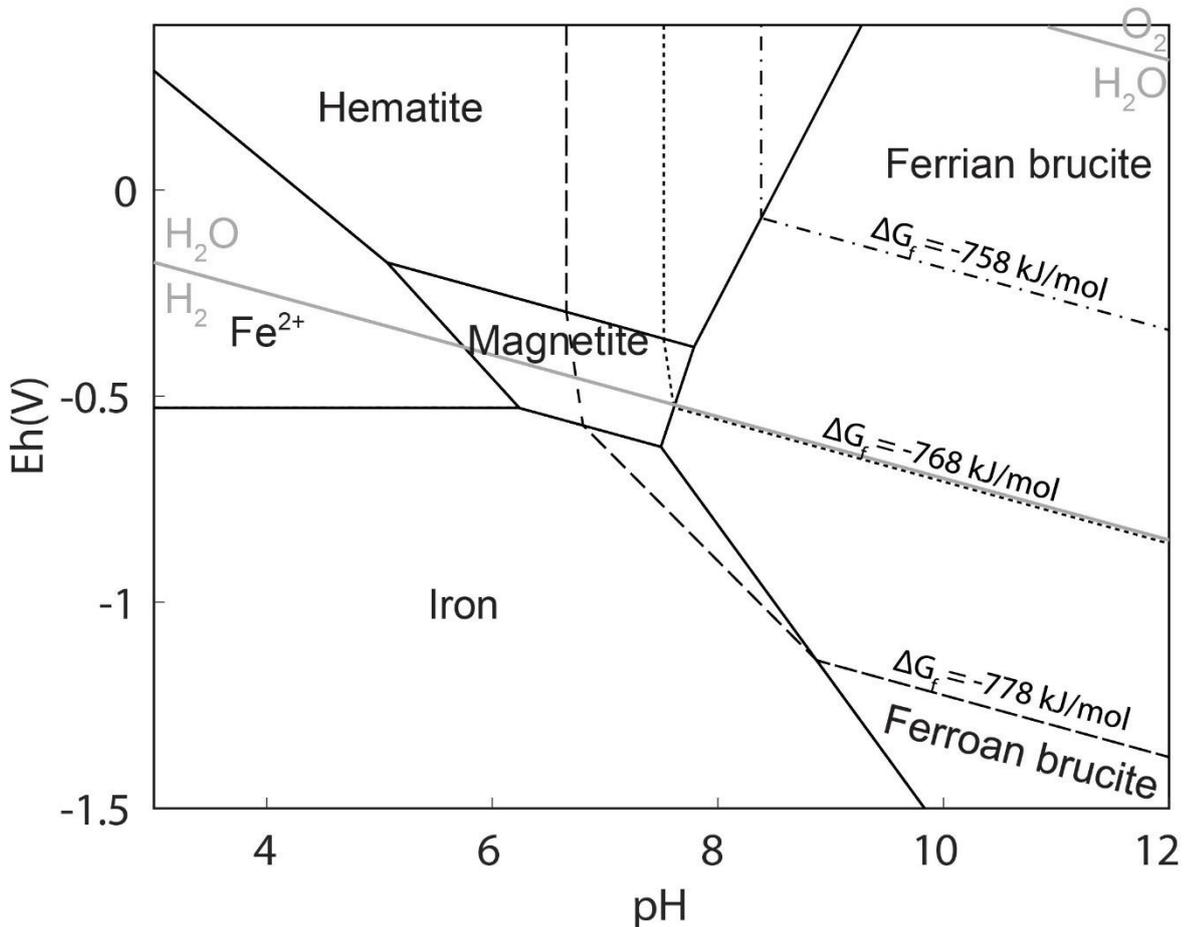


Figure 6: Eh-pH Pourbaix diagram of iron phases in a Mg-bearing aqueous system ($a_{\text{Mg}^{2+}} = 10^{-3}$ mol/L) at 378 K. The stability fields of ferroan and ferrian brucite are displayed for $x = 0.2$ by considering ideal solid solutions. Computations were performed with the *slop16.dat* database (<https://gitlab.com/ENKI-portal/geopig/-/blob/master/slop/slop16.dat>) and the properties for $\text{Fe}(\text{OH})_2$ given in Klein et al. (2013). Diagrams were computed by excluding ferrian brucite (solid line), using a solid solution computed from goethite and brucite thermodynamic properties (dotted line), and for Gibbs energy of formation 10 kJ/mol below (dashed line) and above (dashed-dotted line) this latter solid solution.

3.6.2 Ferroan brucite oxidation kinetics

Mineral replacement reactions generally proceed through dissolution and precipitation which are mineral-surface dependent leading to non-constant replacement rates (Putnis 2002; Malvoisin et al. 2012). The conversion from ferroan to ferrian brucite appeared here to follow zero-order kinetics,

indicating that reaction rate is not controlled by this common dissolution-precipitation process. The fact that ferrian brucite is likely stable at relatively low H_2 partial pressure (Fig. 6) implies that Reaction (6) cannot reach large extent in closed system. H_2 partial pressure should indeed remain low to maintain the system in the stability field of ferrian brucite. Large reaction extents as those observed here (e.g., > 75%) would thus require extraction of at least part of the H_2 produced according to Reaction (6). As a result, ferroan to ferrian brucite conversion was likely controlled by the rate of H_2 permeation through the PTFE reactor. This latter rate is expected to be constant (and the reaction kinetics of zero order) if H_2 permeates into an infinite gas reservoir, which is a reasonable approximation for the room in which the experiments were conducted. A symmetrical scenario involving atmospheric O_2 permeation into the reactor would yield similar results and cannot be ruled out at this stage to account for ferrian brucite formation.

This being said, ferroan brucite oxidation into ferrian brucite and/or pyroaurite revealed to be remarkably fast even at temperatures as low as 378 K. Indeed, about half of the starting ferroan brucite converted into ferrian brucite after 15 days and more than 90% reacted after 36 days (Table 1). Ferrian brucite and pyroaurite (like other LDH containing different anions) are based on the same structural arrangement composed of brucite-like octahedral layers. They actually differ only in the way octahedral Fe^{III} is charge balanced: incorporation of an interlayer anion (CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-}) group or partial deprotonation of the brucite-like layer, respectively. The fact that these two charge-balance mechanisms do not involve recrystallization of the octahedral layer might explain why they are effective at a temperature as low as 378 K and on a day – week timescale (Fig. 5).

Although ferrian brucite may well not be a stable phase in the $FeO-MgO-H_2O+/-O_2$ system, the relatively fast transformation of ferroan into ferrian brucite makes the latter a likely metastable state in the ferroan brucite reaction process into Fe(III)-bearing oxides/hydroxides according to Ostwald's rule of stages. It must be noted that deprotonation coupled to iron oxidation in brucite layers is also relevant to clay minerals such as smectite (Drits and Manceau 2000; Manceau et al. 2000). Interestingly, this process was found to occur in soils at a relative short timescale of several months.

3.6.3 Why ferrian brucite has never been reported in ophiolites?

The reddish color and chemical analyses of brucite in some natural samples indicate ferroan brucite oxidation (Beard and Hopkinson 2000; Beard and Frost 2016; Ellison et al. 2021). However, the presence of ferrian brucite was not confirmed by mineralogical analysis and ferric (oxyhydr)oxides could lead to the same characteristics. The ubiquitous presence of anions in natural

fluids (e.g., seawater, meteoric waters) likely favors the formation of green rust group minerals over that of ferrian brucite. In addition to pyroaurite discussed above, iowaite ($\text{Mg}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Kohls and Rodda 1967) is another LDH reported in serpentinized peridotites (Heling and Schwarz 1992; Gibson et al. 1996; Bach et al. 2004; D'Antonio and Kristensen 2004; Sharp and Barnes 2004; Moll et al. 2007; Bonifacie et al. 2008; Kodolányi and Pettke 2011; Kodolányi et al. 2012; Albers et al. 2020). It occurs in samples collected at mid-ocean ridges, on passive margins and in ophiolites where it is generally associated at the submicrometer scale with ferroan brucite (Klein et al. 2020). Heling and Schwarz (1992) proposed that iowaite forms from brucite with iron oxidation charge-balanced by interlayer Cl⁻. This reaction is thought to occur under the oxidizing conditions associated to weathering at low temperature (Bach et al. 2004). However, methane was reported in seamounts where iowaite was found (Heling and Schwarz 1992), suggesting that iowaite formation, similarly to ferrian brucite formation in the experiments reported here, does not necessarily involve oxidizing conditions. Similarly, Génin et al. (2006b) and Ruby et al. (2010) determined Eh-pH diagrams in which naturally occurring green rust group minerals (mixed valence Fe^{II},Fe^{III} LDHs) are stable in the same field as molecular dihydrogen.

Funding sources

This work was funded by ENGIE – France. This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public or not-for-profit sectors.

CRedit authorship contribution statement

William Carlin: Methodology, Investigation, Data Curation, Writing – Original Draft, Visualization. **Benjamin Malvoisin:** Conceptualization, Formal analysis, Writing – Original Draft, Writing – Review & Editing, Supervision, Visualization. **Bruno Lanson:** Methodology, Software, Investigation, Writing – Review & Editing, Visualization. **Fabrice Brunet:** Conceptualization, Formal analysis, Writing – Original Draft, Writing – Review & Editing, Supervision. **Nathaniel Findling:** Methodology, Software. **Martine Lanson:** Methodology, Investigation. **Valérie Magnin:** Investigation. **Tiphaine Fargetton:** Supervision. **Laurent Jeannin:** Supervision. **Olivier Lhote:** Project administration.

Declaration of Competing Interest

The authors declare no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this article.

Data availability

The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Acknowledgements

The authors thank Alejandro Fernandez-Martinez (ISTerre) for his help with the TGA device and Thibault Rondet (ISTerre) for his preliminary work on ferroan brucite synthesis. Samples and data described in the present article were obtained and analyzed using the Geochemistry-Mineralogy platform of ISTerre (Grenoble). The authors are grateful for the comments of C. Ruby, C. Turvey and E. Ellison on an earlier version of the manuscript. Constructive reviews by B. Tutolo and an anonymous reviewer and editorial handling by A. Lopez-Galindo significantly improved the manuscript.

3.7 Supplementary information

3.7.1 Details for Rietveld refinements on ferroan and ferrian brucite

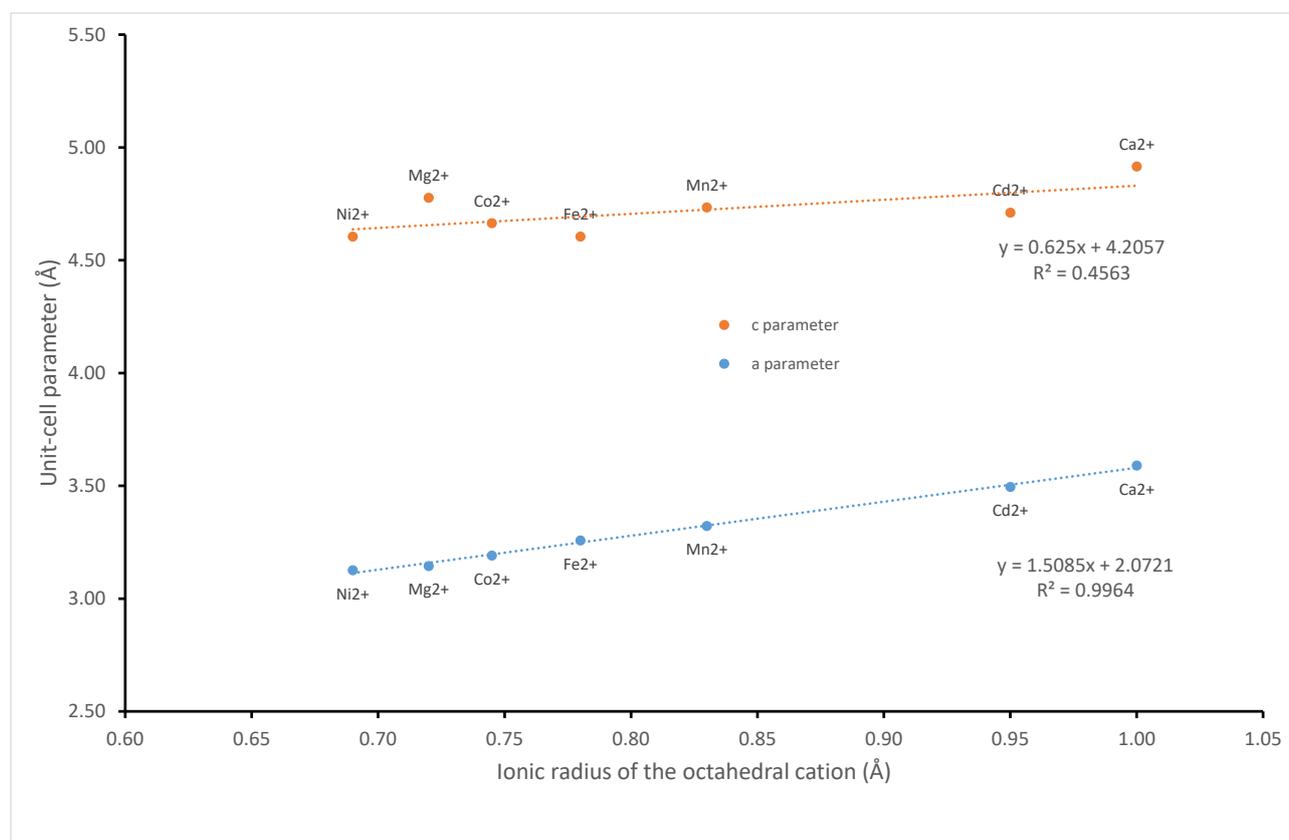


Figure S1: Evolution of in-plane *a* and out-of-plane *c* unit-cell parameters in brucite-like structures as a function of the ionic radius of octahedral cation. Ionic radii from Shannon (1976). Unit-cell parameters from

ICDD database: portlandite- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ #44-1481; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ #31-228; pyrochroite- $\text{Mn}(\text{OH})_2$ #1-73-1133; β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ #30-443; brucite- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ #44-1482; theophrastite- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ #14-117; amakinite- $\text{Fe}(\text{OH})_2$ from Wyckoff (1963).

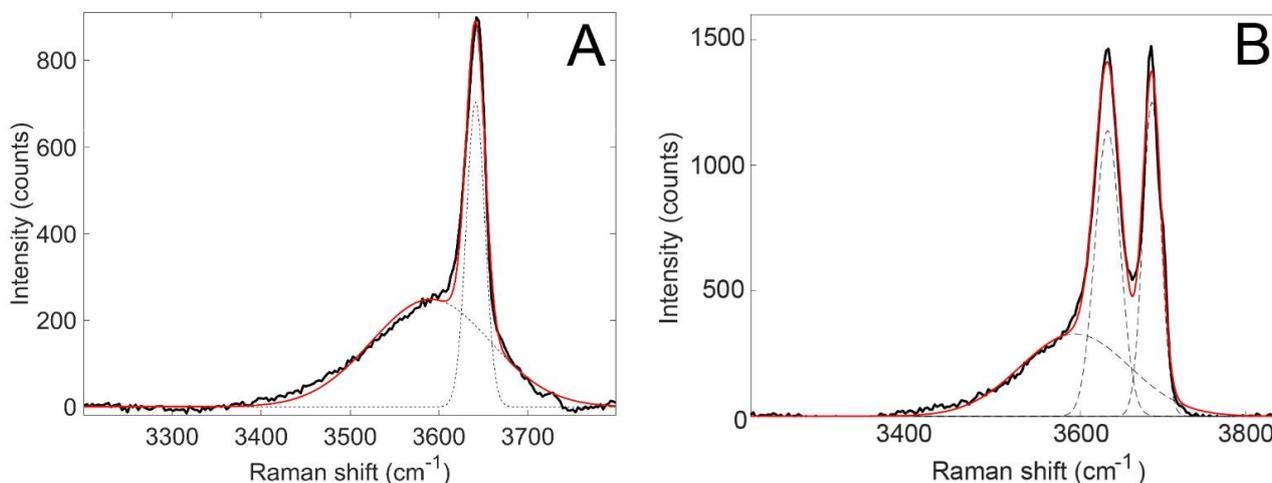


Figure S2: Raman spectra of (A) synthetic and (B) natural ferroan brucites. The spectra were fitted with Lorentzian functions (dashed lines), and their sum is displayed with the solid red curve. The peak at 3641 cm^{-1} in A and at 3632 cm^{-1} in B was attributed to the ν_1 OH-stretching band of ferroan brucite. Its position is used to determine the Fe content of ferroan brucite (x) using the calibration of Templeton and Ellison (2020). The broad peak at $\sim 3590\text{ cm}^{-1}$ was attributed to ferroan brucite oxidation in air during measurement. A. Synthetic ferroan brucite (sample FeBR_R0.4_Cl_11) for which $x = 0.17 \pm 0.05$ (from Raman spectroscopy). B. Oman sample BA4A-81-1-1-17 for which $x = 0.287 \pm 0.03$. The peak at 3686 cm^{-1} with a shoulder at 3700 cm^{-1} (Auzende et al., 2004) corresponds to lizardite that is intermixed with ferroan brucite at the submicrometer scale.

3.7.2 Implications of the Fe^{III} and Fe^{II} determination performed on Runs #19 and #20

Both starting material and reaction products of Runs #19 and #20 have been analyzed for their Fe^{III} and Fe^{II} contents (Fig. S3). The starting material of Run #19 has been aged in the glove box until a thin reddish film was visible. The Fe^{III} content of this starting material can thus be considered as an upper bound. For comparison, the starting material of Run #20 has been prepared with the same care with respect to O_2 contamination as all the other starting materials used in this study. Despite this care, $\sim 8\text{ wt. \%}$ of Fe^{III} is present in the starting material.

Assuming that all Fe^{III} present in the starting material would readily produce magnetite, an expected wt.% of magnetite for Runs #19 and #20, of 6.4 and 2.9 is calculated which compares relatively well with the magnetite content derived from Rietveld analysis of the XRPD data of 5.9 and 4.2 wt.%, respectively.

The expected $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio in Runs #19 and #20 can be calculated from the Rietveld analysis of the XRPD data (Table S4) which provides both phase compositions and proportions. Pyroaurite composition was assumed to be ideal (Mg:Fe ratio of 3:1) because the refined value of its in-plane unit-cell parameter a scatters very little [3.1112(13)-3.1170(70) for all samples with > 10% pyroaurite – data not shown] close to the ideal 3.109 Å value.

For the run product of Run #19, $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}_{\text{tot}} = 0.82(9)$ to be compared with the measured value of 0.92(6) (Fig. S3). For Run #20, $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}_{\text{tot}} = 0.79(6)$ to be compared with the measured value of 0.87(5) (Fig. S3). The Fe^{III} and Fe^{II} contents of Runs #19 and #20 are therefore in good agreement with the phase composition/structural model that has been used for Rietveld refinement.

Fe determination with colorimetric assay

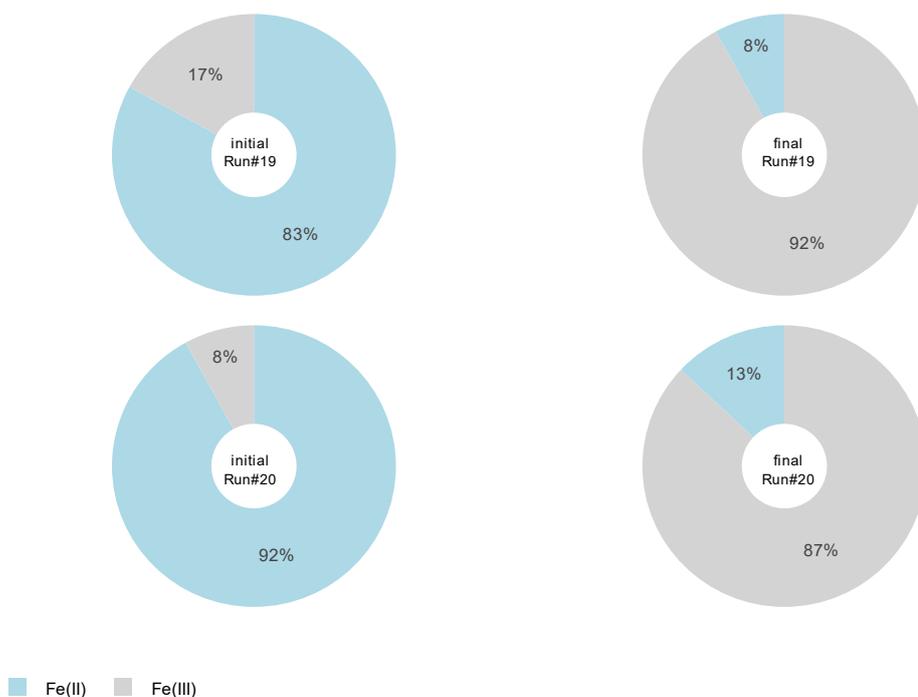


Figure S3: Results of the colorimetric determination of Fe^{II} and Fe^{III} relative abundances in starting materials (left) and reaction products (right) for Runs #19 and #20 (top and bottom, respectively).

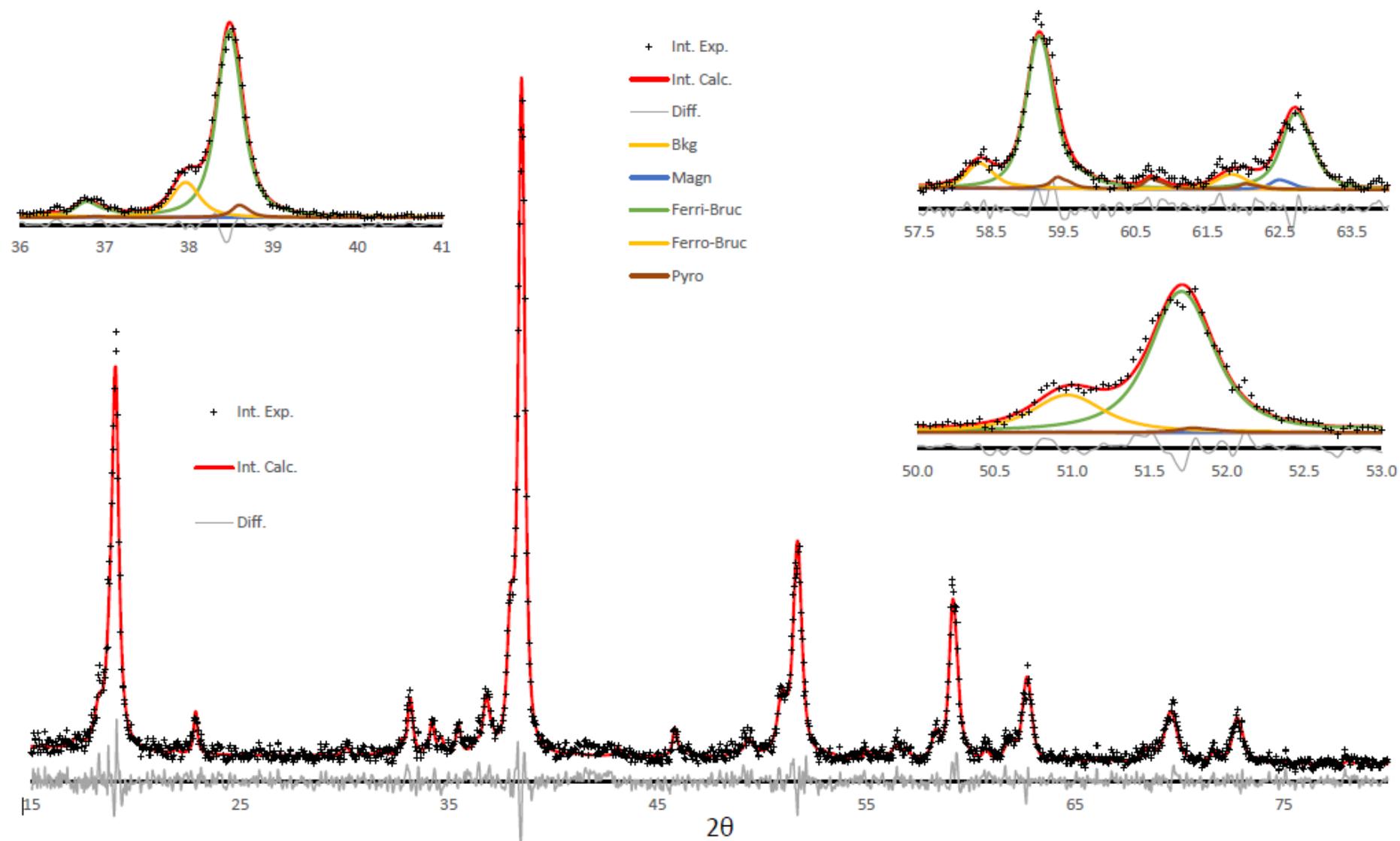


Figure S4: Rietveld refinement of X-ray diffraction data from Run #03 reaction products. Zoomed frames show the contribution of each phase. Int. Exp.: Measured intensity; Int. Calc.: Calculated intensity; Diff.: Difference between measured and calculated intensities; Bkg: Background.

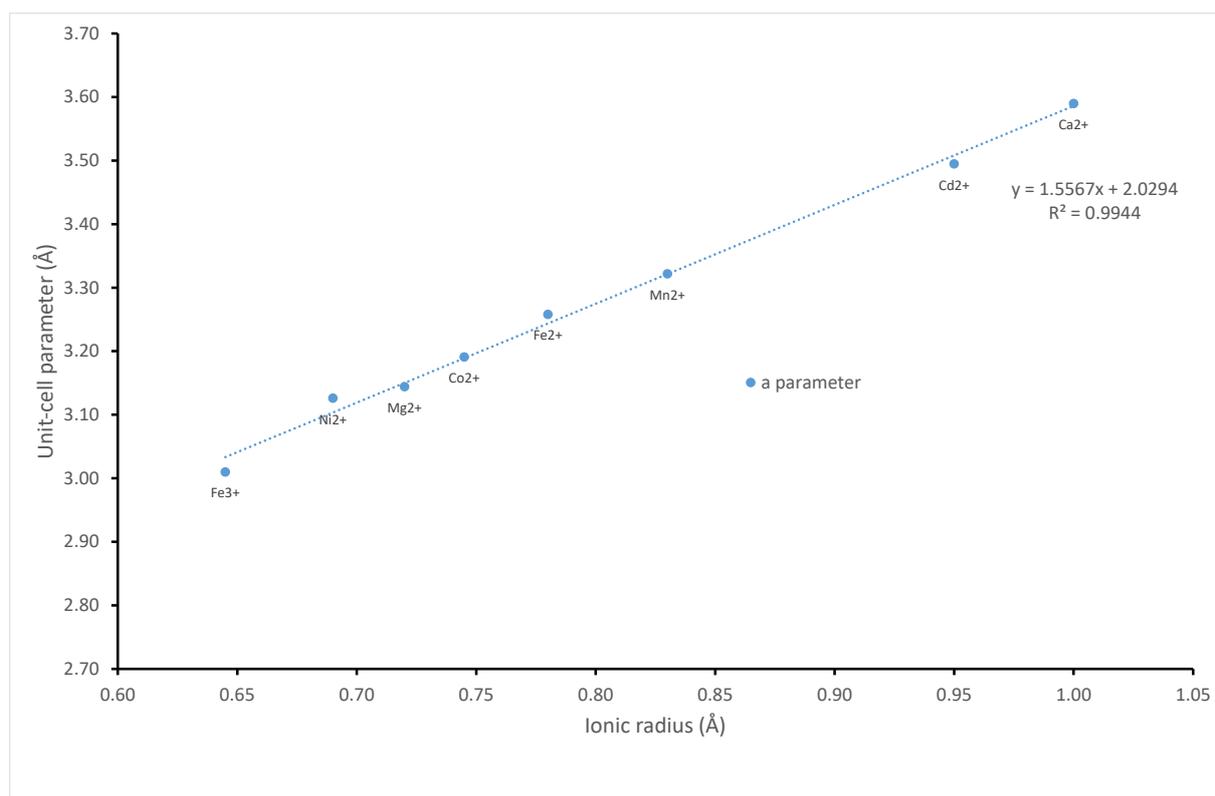


Figure S5: Extension of the regression between in-plane *a* unit-cell parameters of brucite-like structures and the ionic radius of divalent octahedral cation to include Fe^{III}. Values for divalent cations as in Fig. S1; unit-cell parameters for fully oxidized green rust (Fe^{III}₆O₁₂H₈CO₃) from Génin et al. (2006).

Table S1: Crystal parameters refined for ferroan and ferrian brucite and Rietveld refinement details.

Phase / Sample	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Z	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	GoF
Ferroan brucite (s.g. #164 $P\bar{3}m1$)								
FeBR_R0.4_S_2	3.1699(4)	4.744(1)	41.29	1	12.2	16.1	18.2	0.88
FeBR_R0.4_Cl_2	3.1651(6)	4.751(2)	41.22	1	15.9	21.0	17.9	1.18
Ferrian brucite (s.g. #164 $P\bar{3}m1$)								
#03 / FeBR_R0.4_S_M105-2_31d	3.1255(5)	4.6774(13)	39.57	1	10.3	13.5	16.6	0.82
#10 / FeBR_R0.4_Cl_36d	3.1259(5)	4.6759(18)	39.57	1	11.8	15.2	15.6	0.97

Notes: a and c : Unit-cell parameters; V : Cell volume; Z : Formula units per cell; R_p : Unweighted profile R-factor; R_{wp} : Weighted profile R-factor; R_{exp} : Expected R-factor; GoF : Goodness of fit.

Table S2: Fractional atomic coordinates, isotropic displacement parameters and selected interatomic bond distances (Å) for ferroan and ferrian brucite.

Phase / Sample	Site - Position	x	y	z	B_{iso} (Å ²)	Occ.	(Mg1,Fe1)-O1 (Å)
Ferroan brucite / FeBR_R0.4_S_2	Mg1 – 1a	0	0	0	0.48	0.774(4)	
	Fe ^{II} 1 – 1a	0	0	0	0.48	0.226(4)	2.121(8)
	O1 – 2d	1/3	2/3	0.226(3)	0.82	1	
Ferroan brucite / FeBR_R0.4_Cl_2	Mg1 – 1a	0	0	0	0.48	0.816(5)	
	Fe ^{II} 1 – 1a	0	0	0	0.48	0.184(5)	2.139(8)
	O1 – 2d	1/3	2/3	0.234(3)	0.82	1	
Ferrian brucite #03 / FeBR_R0.4_S_M105-2_31d	Mg1 – 1a	0	0	0	0.48	0.842(20)	
	Fe ^{III} 1 – 1a	0	0	0	0.48	0.152(20)	2.087(8)
	O1 – 2d	1/3	2/3	0.224(3)	0.82	1	
Ferrian brucite #10 / FeBR_R0.4_Cl_36d	Mg1 – 1a	0	0	0	0.48	0.807(36)	
	Fe ^{III} 1 – 1a	0	0	0	0.48	0.193(36)	2.080(10)
	O1 – 2d	1/3	2/3	0.221(4)	0.82	1	

Table S3: Results of the Rietveld refinements performed on reaction products from all experiments.

Run number / Sample name	Ferrian brucite				Fit quality estimates		
	a param. (Å)	c param. (Å)	z (fraction of c param.)	CSD 110 (nm)	Rwp	Rexp	GoF
#01 / FeBR_R0.4_S_M105_8d					16.6	17.9	0.93
#02 / FeBR_R0.4_S_M105_15d	3.1276(8)	4.6703(24)	0.222	44(10)	19.4	19.0	1.02
#03 / FeBR_R0.4_S_M105_31d	3.1255(5)	4.6774(13)	0.224(3)	51(5)	13.5	16.6	0.82
#04 / FeBR_R0.05_S_M105_7d	3.1383(39)	4.7157(31)	0.222	14(2)	14.7	18.4	0.8
#05 / FeBR_R0.05_S_M105_31d	3.1354(9)	4.6891(32)	0.222	48(12)	21.3	20.2	1.06
#06 / FeBR_R0.4_Cl_1d					18.3	17.6	1.03
#07 / FeBR_R0.4_Cl_3d					16.3	18.0	0.91
#08 / FeBR_R0.4_Cl_7d	3.1298(19)	4.6674(41)	0.222	16(2)	15.6	17.0	0.92
#09 / FeBR_R0.4_Cl_15d	3.1244(56)	4.6723(20)	0.222	40(5)	15.1	18.2	0.83
#10 / FeBR_R0.4_Cl_36d	3.1259(5)	4.6759(18)	0.221(4)	58(11)	15.2	15.6	0.97
#11 / FeBR_R0.05_Cl_1d					17.8	19.9	0.89
#12 / FeBR_R0.05_Cl_3d					18.2	19.7	0.92
#13 / FeBR_R0.05_Cl_7d	3.1167(24)	4.6712(41)	0.222		16.1	18.9	0.85
#14 / FeBR_R0.05_Cl_15d	3.1282(12)	4.6789(37)	0.222	23(3)	15.5	17.8	0.87
#15 / FeBR_R0.05_Cl_31d	3.1294(5)	4.6817(12)	0.220(3)	105(24)	17.0	18.9	0.90
#16 / FeBR_R0.05_Cl_w-r25_3d					15.4	18.1	0.85
#17 / FeBR_R0.4_Cl_caps1_105deg_15d					18.2	18.5	0.98
#18 / FeBR_R0.4_Cl_caps2_105deg_26d					15.3	17.4	0.88
#19 / FeBR_R0.4_Cl_10_32d	3.1273(6)	4.6859(21)	0.218(4)	53(10)	29.6	28.7	1.03
#20 / FeBR_R0.4_Cl_11_32d	3.1246(7)	4.6733(21)	0.226(4)	38(4)	29.8	28.2	1.05

Note: a and c: ferrian brucite unit-cell parameters (space group $P\bar{3}m1$); z: z-coordinate of the O atom 2d position (space group $P\bar{3}m1$); CSD: size of the coherent scattering domains along 110; Rwp: Weighted profile R-factor; Rexp: Expected R-factor; GoF: Goodness of fit.

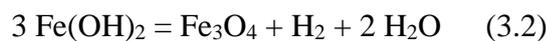
Table S4: Fe^{III}/Fe_{tot} ratio calculated from phase composition and relative proportions derived from the quantitative phase analysis of reaction products from Runs #19 & #20.

Mineral	Structural formula	Rel. Prop.		
		wt. %	nFe ²⁺	nFe ³⁺
Ferroan Brucite	Mg _{0.8} Fe _{0.2} (OH) ₂	9.5(15)	0.029	
Pyroaurite	Mg ₆ Fe ³⁺ ₂ (OH) ₁₆ [CO ₃] · 4.5H ₂ O	16.6(9)		0.049
Ferrian Brucite	Mg _{0.86} Fe _{0.14} O _{0.14} (OH) _{1.86}	68.0(18)		0.151
Magnetite	Fe ²⁺ O · Fe ³⁺ ₂ O ₃	5.9(4)	0.025	0.051
		Sum	0.055(6)	0.252(10)
Run #19			Fe ³⁺ /Fe _{tot}	0.82(9)

Mineral	Formula	Rel. Prop.		
		wt. %	nFe ²⁺	nFe ³⁺
Ferroan Brucite	Mg _{0.81} Fe _{0.19} (OH) ₂	17.8(4)	0.052	
Pyroaurite	Mg ₆ Fe ³⁺ ₂ (OH) ₁₆ [CO ₃] · 4.5H ₂ O	10.3(7)	0	0.031
Ferrian Brucite	Mg _{0.82} Fe _{0.18} O _{0.18} (OH) _{1.82}	67.7(16)	0	0.191
Magnetite	Fe ²⁺ O · Fe ³⁺ ₂ O ₃	4.2(3)	0.018	0.036
		Sum	0.070(3)	0.258(9)
Run #20			Fe ³⁺ /Fe _{tot}	0.79(6)

4 Vers une caractérisation de l'oxydation de la brucite ferreuse : contraintes thermodynamiques et cinétiques pour la production d'H₂

La suite de ce travail a consisté à caractériser et contraindre la capacité de la brucite ferreuse à produire de l'hydrogène en conditions anoxiques à partir de la réaction simplifiée :



au cours de laquelle le pôle ferreux de la solution solide de brucite a un potentiel réducteur suffisamment élevé pour être oxydé par H₂O et former de la magnétite et de l'hydrogène.

Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés par la suite, des réacteurs en titane et des expériences en capsule d'or. Ces expériences permettent de contraindre la thermodynamique de la réaction et de déterminer une loi cinétique.

Partie 3. Caractérisation cinétique et thermodynamique de la production d'hydrogène à partir de l'oxydation de la brucite ferreuse en conditions hydrothermales

1 Objectifs et montages expérimentaux

Le premier objectif de cette partie est de contraindre expérimentalement le comportement de la brucite ferreuse en conditions hydrothermales en système fermé, principalement en fonction de la température, des conditions RedOx et du rapport eau/roche du système réactionnel. En d'autres termes, il s'agit de déterminer la nature de la réaction d'oxydation hydrothermale de la brucite ferreuse ainsi que sa capacité à produire de l'H₂ dans des conditions naturelles (e.g., en contexte ophiolitique).

Après cette première étape, le second objectif de cette partie sera de déterminer la cinétique de production d'hydrogène lors de l'oxydation de la brucite ferreuse en système fermé. Autrement dit, nous établirons une loi cinétique permettant de prédire le temps nécessaire à la formation d'une quantité donnée d'H₂ au sein d'un système pour lequel la température, la pression et le rapport $\frac{m_{brucite\ ferreuse}}{m_{eau}}$ sont connus.

Pour répondre à ces objectifs, des brucites ferreuses synthétisées à partir de chlorures de magnésium et de fer (voir Partie 2 section 1.1) ont été mises à réagir en présence d'eau ultrapure dégazée dans deux montages expérimentaux différents. Une large gamme de températures, de 75 à 300 °C, a été testée, avec des rapport eau/roche massiques variant entre 1.5 et 64.5 et des durées de réaction comprises entre une demi-heure à 69 jours. Les résultats collectés lors de l'analyse des produits solides et gazeux ont été utilisés pour calibrer la loi cinétique. Ils ont également été confrontés aux prédictions thermodynamiques, en faisant l'hypothèse d'une solution solide idéale Fe(OH)₂ – Mg(OH)₂ et en utilisant des valeurs d'enthalpie standard de formation et d'entropie standard de formation pour Fe(OH)₂ (pôle ferreux de la solution solide de brucite) issues de la littérature et utilisées jusqu'à présent au sein de la communauté scientifique.

La section 1.1 présente les deux montages expérimentaux mis en œuvre : les réactions dans des capsules en or et les réactions dans des réacteurs en titane. Dans la section 2, les principaux résultats seront discutés. Enfin la section 3 reprend le texte anglais du manuscrit en

préparation pour être soumis au journal « *Geochemical Perspective Letters* » couvrant tous les aspects évoqués dans cette Partie 3.

1.1 Montages expérimentaux permettant de contraindre thermodynamique et cinétique de réaction : capsules en or

Dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon (i.e., en condition quasi-anoxique), des masses de brucite ferreuse synthétique comprises entre 25 et 66 mg ont été introduites avec 100 mg (soit 100 μL) d'eau ultrapure dégazée dans des tubes en or d'environ 2.7 cm de long, 4.2 mm de diamètre et refermés d'un côté par une soudure à l'arc électrique. L'extrémité ouverte du contenant en or est d'abord pincée, dans la boîte à gant, à l'aide d'une pince plate afin de préserver au mieux la phase gazeuse d'argon à l'intérieur. Cela permet de souder rapidement la partie pincée, en dehors de la boîte à gants, et de minimiser l'entrée d'oxygène dans la capsule (Fig. 3.1). En effet, le système de soudure n'entre pas dans la boîte à gants.

Parmi les 24 capsules d'or qui ont été préparées, 15 ont été introduites dans des autoclaves horizontaux à joint froid (deux capsules ayant servi de témoins, contenant uniquement de l'eau dégazée ultrapure) pour être chauffées et soumises à une pression d'eau. Ces expériences sont nommées caps#1 à caps#15 dans la Table 3.1. L'espace restant au sein des autoclaves est comblé avec un barreau métallique pour limiter le volume d'eau sous pression et lisser le gradient de température le long de l'axe de l'autoclave. Une fois fermés, les autoclaves sont insérés dans des fours cylindriques et leurs têtes (joint froid) sont connectées sur une ligne de pression d'eau. La pression de la ligne d'eau est mesurée par un manomètre de type Bourdon, tandis que la température est mesurée par un thermocouple introduit dans la paroi externe de l'autoclave. Cette dernière est régulée à ± 1 °C. Pour chacune des expériences, une pression d'eau de 200 bars est appliquée sur la capsule en or. Il n'y a pas de nuage gazeux dans ce type de dispositif ainsi, si la saturation en H_2 n'est pas atteinte, la totalité de l'hydrogène produit par oxydation de la brucite ferreuse est dissous en phase aqueuse. Un schéma illustrant le montage expérimental est présenté en Fig. 3.1.

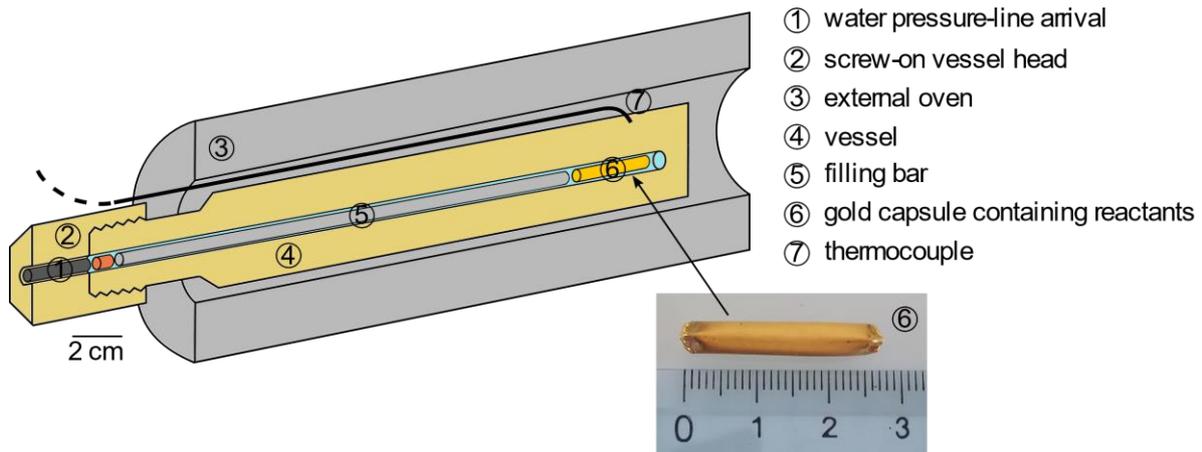


Figure 3.1 : Schéma illustrant une vue en coupe au travers du four externe et de l'autoclave à joint-froid horizontal accueillant les capsules d'or contenant l'eau et la poudre de brucite ferreuse. Figure inspirée de la thèse de Julia Guelard (2016).

Ce montage expérimental est facile à mettre en œuvre et permet de sonder une gamme de températures et de durées de réaction assez large, tout en s'assurant que l'hydrogène produit ne s'échappera pas du système (car l'or est imperméable à l' H_2 jusqu'à environ 350 °C, Chou, 1986).

Les 9 capsules restantes (correspondant aux expériences caps#t1 à caps#t9, Table 3.1) ont été placées directement à l'étuve à 105 °C (caps#t1 à caps#t4), et à 150 °C (caps#t5 à caps#t9). La pression est alors à la pression de vapeur saturante. Ici, l'hydrogène produit sera essentiellement sous forme gazeuse. Ces dernières expériences devraient permettre de confirmer la loi cinétique établie à partir des résultats d'autres expériences réalisées dans des réacteurs plus volumineux, en titane (cf. section suivante).

L'inconvénient du système expérimental utilisant les capsules en or est l'absence de moyens de suivre l'évolution de la réaction in-situ. L'expérience est arrêtée, en coupant le four et en refroidissant rapidement l'autoclave avec de l'air comprimé, sans pouvoir savoir, à priori, si cette dernière a atteint l'équilibre thermodynamique (i.e., si la réaction est complète). Ainsi ce montage expérimental ne permet pas d'évaluer la cinétique de la réaction en continu, il faut donc multiplier les expériences et réaliser différentes durées.

1.2 Montages expérimentaux permettant de contraindre thermodynamique et cinétique de réaction : réacteurs en titane

Entre 300 mg et 1.5 g de brucite ferreuse ont été introduits avec des quantités d'eau variables (rapport massiques eau/roches compris entre 20 et 65) dans des réacteurs en titane de

1.2 Montages expérimentaux permettant de contraindre thermodynamique et cinétique de réaction : réacteurs en titane

50 mL (modèle Parr 5500 series) en conditions quasi-anoxiques assurées par l'atmosphère d'Ar de la boîte à gants. Ces réacteurs sont ensuite fermés dans la boîte à gant à l'aide de deux demi-disques fermement vissés sur la tête du réacteur. Les réacteurs sont ensuite sortis de la boîte à gants pour être placés dans un four adapté, relié à un contrôleur externe par un thermocouple se trouvant dans l'enceinte du réacteur, afin de réguler la température appliquée au réacteur (± 1 °C). Un capteur électronique de pression (Parr instruments) est branché au niveau de la tête du réacteur ce qui permet d'enregistrer, en continu, l'évolution de la pression au sein du réacteur (± 0.02 bars). Enfin, des branchements sont raccordés à un refroidisseur afin de refroidir la partie externe du réacteur (où se trouve les vannes et les connectiques), ainsi que le capteur de pression, fonctionnant à des températures inférieures à 50 °C. Une illustration du montage expérimental est présentée en Fig. 3.2.

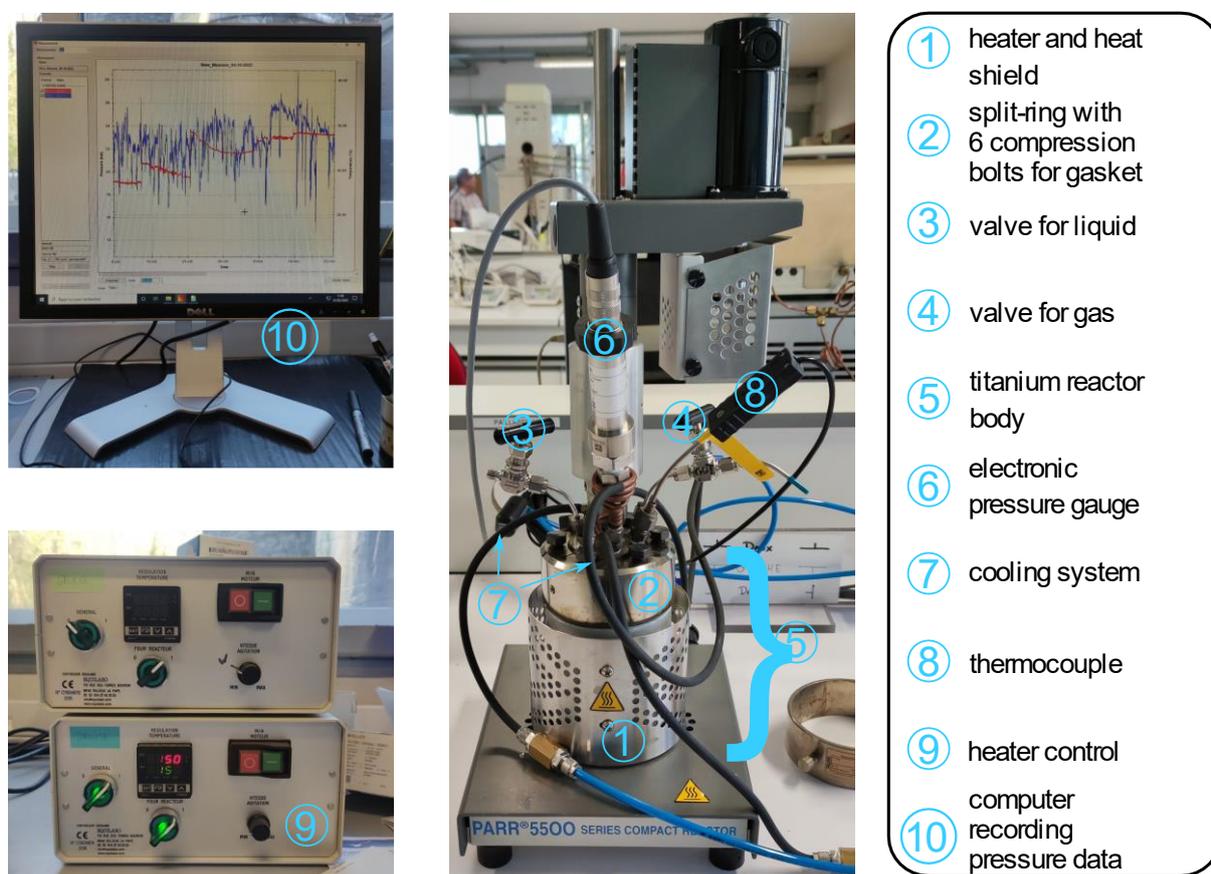


Figure 3.2 : Photographies légendées du montage expérimental utilisant les réacteurs en titane. Les prélèvements de gaz s'effectuent au niveau de l'embout métallique de la vanne (4) avec une seringue étanche équipée d'un robinet et d'un septum.

Six expériences ont été menées dans ces réacteurs en titane, sans agitation du milieu réactionnel. Cependant, seules quatre d'entre elles ont été considérées pour établir la loi cinétique (SP#3 à SP#6, Table 3.1). En effet, lors d'une expérience témoin menée avec

seulement 20 mL d'eau ultrapure dégazée réagissant à 150 °C, dans le même réacteur utilisé quelques jours auparavant lors de l'expérience SP#2, des quantités significatives d'H₂ ont été mesurées (voir section 3.6 Supplementary Materials pour plus de détails). Ainsi, après l'expérience SP#2, entre deux réactions, une étape de chauffe à 250 °C à l'air libre durant ~ 24 h a été réalisée en plus du protocole de lavage des réacteurs, afin de s'assurer d'évacuer l'hydrogène résiduel potentiel et de passiver les parois en titane à l'intérieur du réacteur (formation d'une fine couche de TiO₂ inerte). Puisque SP#1 et SP#2 n'avaient pas bénéficié de ces précautions préalables, il a été décidé de ne pas tenir compte de leurs résultats.

L'avantage de ces réacteurs en titane, par rapport aux capsules d'or scellées, réside dans la possibilité de suivre *in-situ* l'avancement de la réaction par le biais de l'évolution de la pression au sein du réacteur au cours du temps. Pour établir une loi cinétique, il a été supposé que lorsque la pression se stabilise, la réaction a atteint l'équilibre thermodynamique. En effet, à température constante, l'augmentation de pression est liée à la production de gaz (ici H₂). Ainsi, les durées pour atteindre environ 95% d'avancement de réaction ont pu être estimées (exemple en Fig. 3.3). Le calcul de la quantité exacte d'hydrogène produite à partir des courbes d'évolution de pression a été envisagé dans un premier temps, puis abandonné car la stabilité de la mesure de pression dans le dispositif (~ 0.3 bars, Fig. 3.3) s'est avérée insuffisante par rapport à l'augmentation de pression attendue par la production d'hydrogène (~ 0.4 bars) conduisant à des erreurs de près de 100 % sur la détermination de la quantité d'H₂ produite.

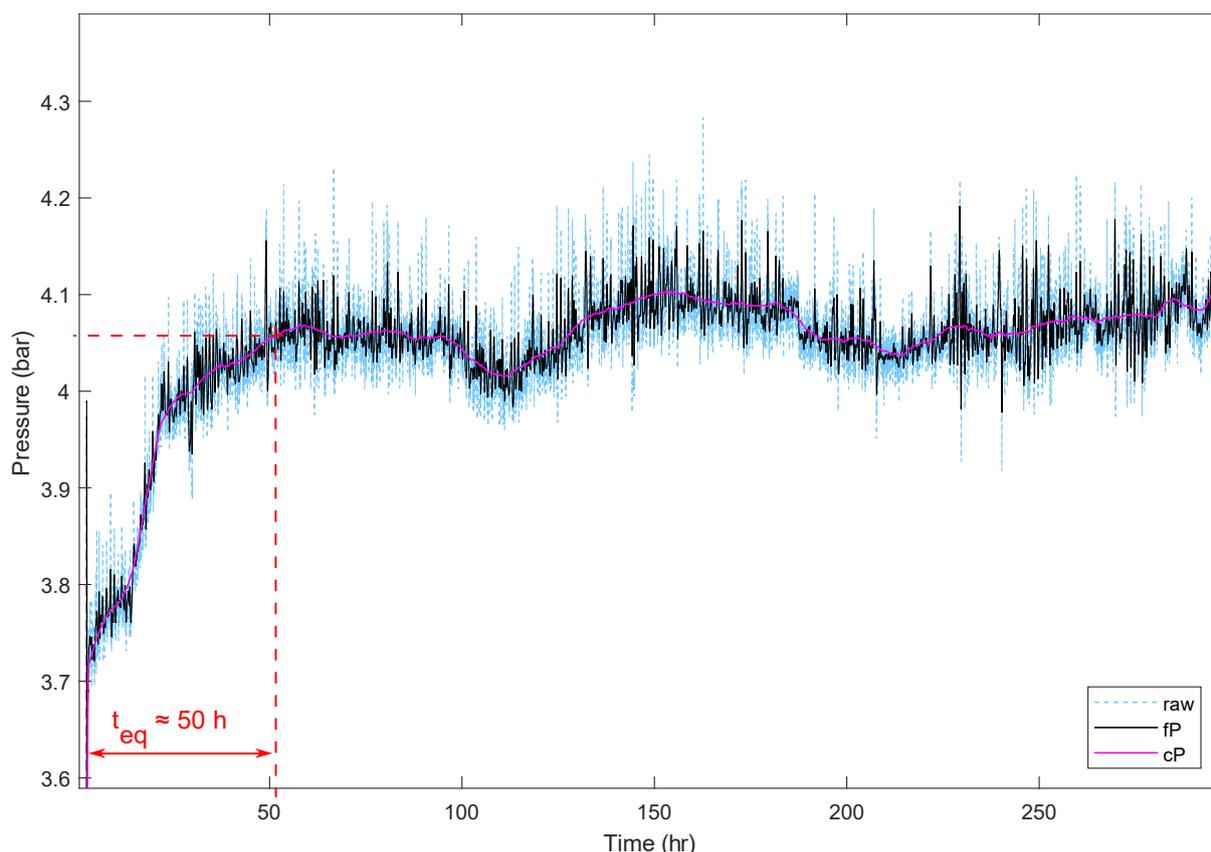


Figure 3.3 : Courbe d'évolution de la pression in-situ lors de l'expérience SP#5. Les valeurs de pressions brutes sont en pointillés bleu pâle. La courbe noire correspond aux données de pression filtrées avec un filtre passe-bas. La courbe rose correspond à la pression filtrée et lissée, et la détermination du temps pour atteindre l'équilibre thermodynamique t_{eq} repose sur celle-ci.

1.3 Méthodes d'analyse des produits de réaction

Les produits solides ont été analysés par :

- i) diffraction des rayons X. Les diffractogrammes ont été analysés par la méthode de Rietveld en utilisant le programme BGMN (Doebelin and Kleeberg, 2015),
- ii) observation au microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un FEG (« Focused Electron Gun ») permettant d'obtenir une meilleure résolution dans la gamme 10 – 1000 nm.

Les gaz produits lors des réactions ont été prélevés selon deux méthodes. Pour les montages expérimentaux (autoclaves à joint-froid) utilisant les capsules en or, une fois ramenées à T ambiante, elles sont placées dans des seringues de 50 mL équipées d'une punaise au bout de leur piston, d'un robinet trois voies et d'un septum. Une atmosphère d'argon règne dans la seringue grâce à l'injection d'argon 5.0 dans la seringue et en répétant une quinzaine de

cycle de remplissage/évacuation du gaz afin d'évacuer au maximum l'air à l'intérieur de la seringue (Fig. 3.4a). Ensuite, une fois le robinet fermé, une première analyse témoin est réalisée (chromatographie en phase gazeuse Clarus 500 de chez PerkinElmer®) en prélevant le gaz à l'intérieur de la seringue sans avoir percé la capsule (Fig. 3.4b). Puis la capsule est percée avec la punaise du piston (Fig. 3.4c). Le mélange de gaz (argon + gaz issus de la capsule) est alors prélevé dans une micro-seringue de 250 μL et injecté dans le chromatographe. Cette dernière étape est répétée en moyenne 3 fois pour s'assurer de l'homogénéité du mélange gazeux et de la reproductibilité de la mesure.

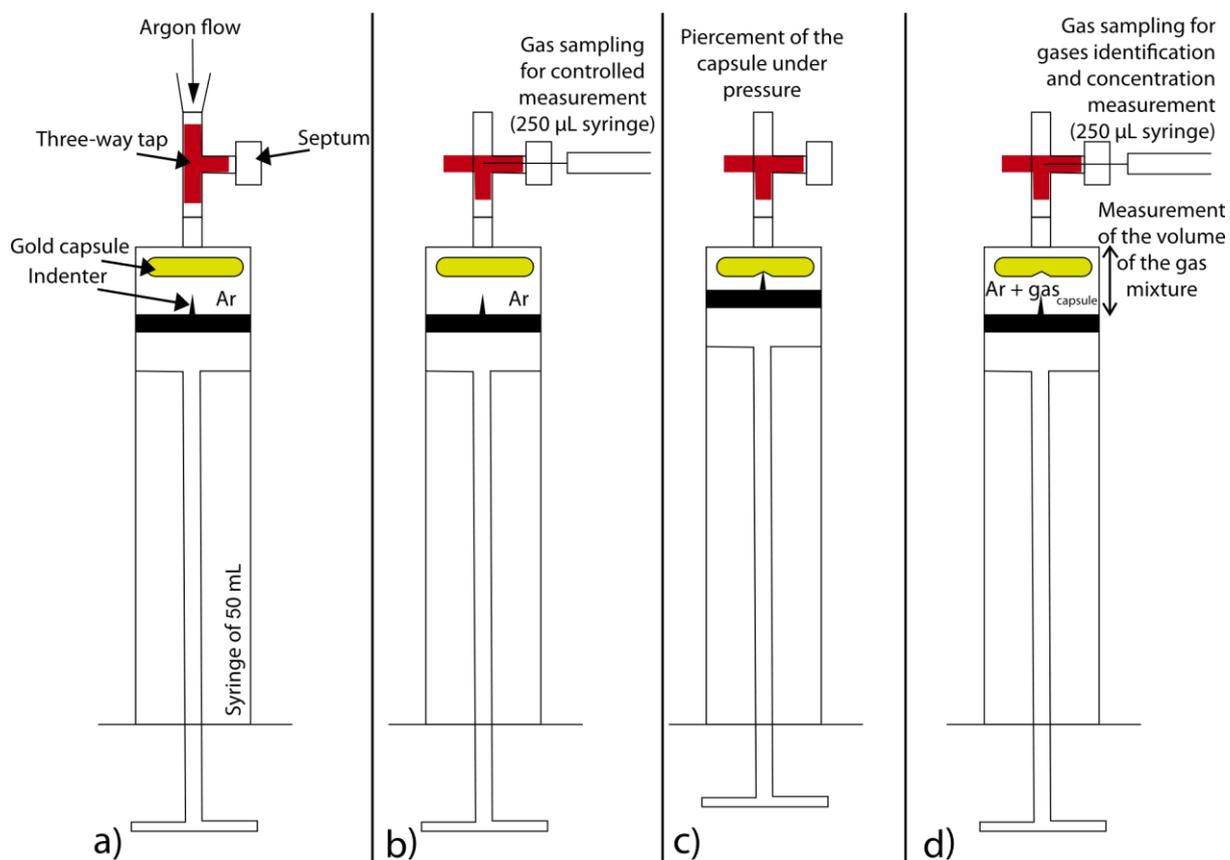


Figure 3.4 : Schéma explicatif de la procédure de prélèvement des gaz des capsules d'or pour analyse par chromatographie en phase gazeuse. Se référer au texte pour plus d'explications. Figure modifiée d'après Malvoisin et al. (2013).

Pour les montages expérimentaux avec les réacteurs en titane, les gaz produits sont récupérés en connectant directement une seringue de 20 mL, équipée d'un robinet trois voies et d'un septum, sur la vanne de prélèvement des gaz (Fig. 3.2, légendée « 4 »). Ensuite, après avoir noté le volume de gaz présent dans la seringue de 20 mL, la température et la pression au sein du réacteur lors du prélèvement (permettant de remonter aux concentrations d' H_2), le

mélange gazeux est prélevé au travers du septum avec une micro-seringue de 250 μL puis injecté dans le chromatographe. Dans ce cas aussi, cette étape est répétée en moyenne 3 fois.

Les mesures faites en chromatographie en phase gazeuse (GC) permettent de remonter au nombre de moles d' H_2 (ou autre gaz, excepté l'argon qui est le gaz vecteur de la machine) injectées grâce à la surface de l'aire sous le pic correspondant (exemple en Fig. 3.5). Il existe un lien de proportionnalité (droite de calibration) entre le nombre de moles d'un gaz et l'aire sous son pic. Il suffit alors de déterminer cette droite de calibration à partir de l'injection de différents volumes d'un gaz de référence, 3 % d' H_2 dans notre cas (Annexe Partie 3).

Calibration gas containing 3% H_2 , 5% CH_4 , 5% CO_2 dissolved in Ar

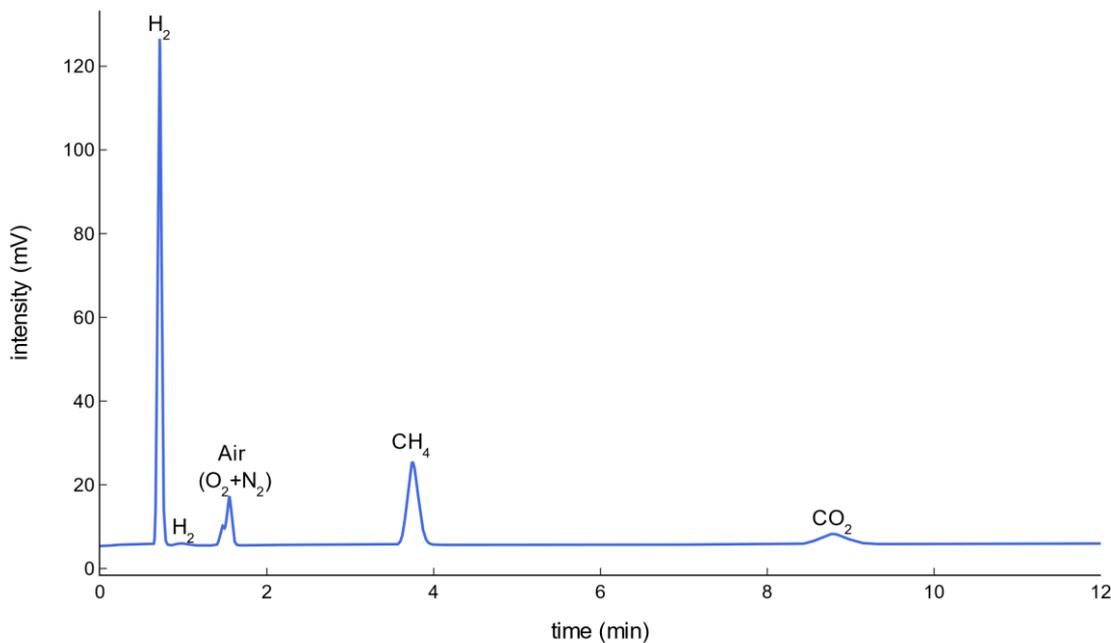
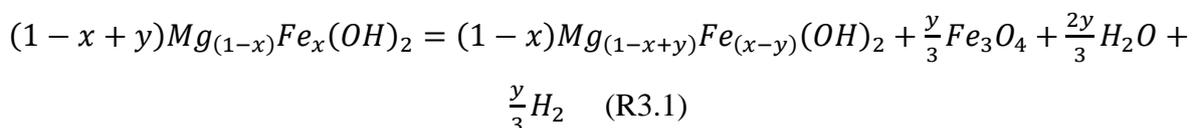
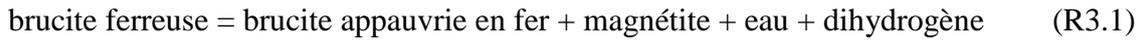


Figure 3.5 : Chromatographe obtenu lors de l'injection de 250 μL de gaz de calibration contenant 3% d' H_2 , 5% de CH_4 et 5% de CO_2 dissous dans de l'argon.

2 Synthèse des principaux résultats

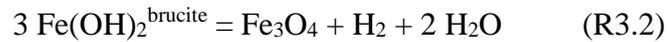
Les résultats des expériences présentées dans les sections précédentes sont reportés dans la Table 1 dans l'article qui suit (section 3.4). L'ensemble des résultats montre que la réaction R3.1 a bien lieu au cours de ces expériences. Cette réaction peut être écrite ainsi :





où x est la proportion de fer de la brucite ferreuse, et y est lié à l'avancée de la réaction avec $y \leq x$.

La même réaction simplifiée, cette fois-ci, s'écrit :



2.1 Cinétique d'oxydation de la brucite ferreuse en conditions hydrothermales

Cette section reprend les résultats présentés, en anglais, dans la section 3.4.2 « H₂ production rate and brucite oxidation rate ».

La cinétique de la réaction R 3.2 a été déterminée à partir des mesures des quantités d'hydrogène produites en capsules en or et à partir des durées nécessaires pour atteindre une pression « d'équilibre » mesurée in-situ (Fig. 3.3) pour les expériences SP#3 à SP#6 (Table 3.1). En plus de ces deux types d'expérience, la cinétique de production d'hydrogène à 105°C est déterminée précisément grâce à l'expérience SP#6 au cours de laquelle l'hydrogène produit a été échantillonné régulièrement au cours du temps.

La méthode de calcul aboutissant à la loi cinétique est présentée dans l'article en section 3.4.2 et dans les suppléments (section 3.6 « H₂ production rate law and its activation energy: calculation details »). Une loi de taux d'avancement qui dépend de l'écart à l'équilibre thermodynamique du système (e.g., Lasaga, 1994) a été ajustée sur les données expérimentales (Fig. 3.6 A) :

$$r = k_0 \times S \times \exp\left(\frac{-Ea}{R \times T}\right) \times \left(1 - \frac{Q}{K_e}\right) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

avec r la vitesse d'avancement spécifique de la réaction (en mol/s/g), k_0 la constante cinétique (en mol/s/m²), S la surface spécifique de la brucite ferreuse (en m²/g), Ea l'énergie d'activation en J/mol, R la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol/K), T la température (en K), et Q et K_e sont respectivement le quotient réactionnel et la constante d'équilibre de la réaction R3.2 (tous deux sans dimension).

La méthode de calcul des paramètres Q et K_e est présentée en section 3.4 de l'article. Un fit réalisé avec Matlab a permis de tracer la courbe pointillée grise sur la Figure 3.6 A, et de

déterminer la vitesse de réaction $r_0 = k_0 \times S \times \exp\left(\frac{-Ea}{R \times T}\right)$, pour des conditions loin de l'équilibre thermodynamique ($Q/K_e \approx 0$ dans l'Eq. 3.1).

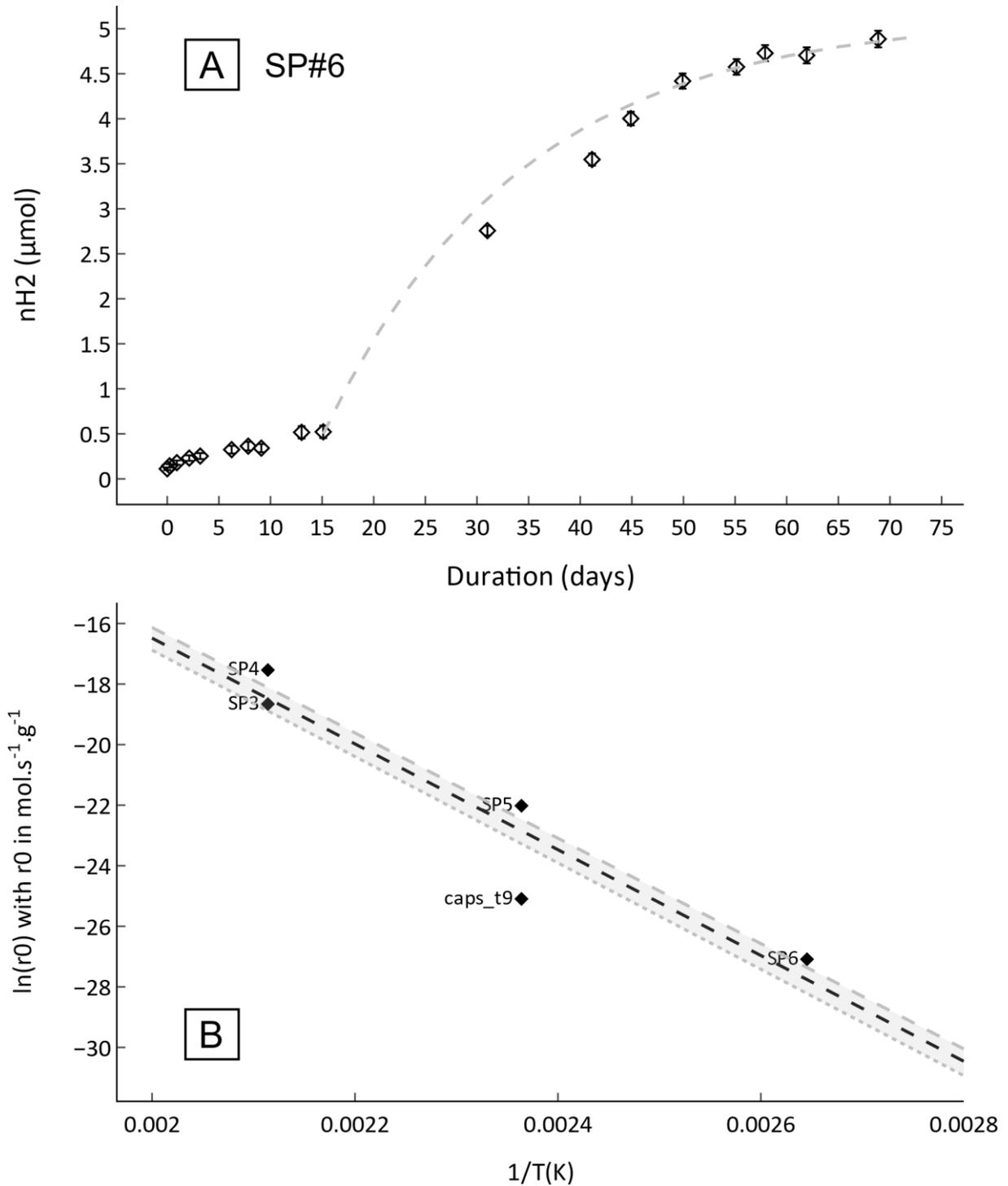


Figure 3.6 : (A) Evolution du nombre de moles d'H₂ (losanges noirs) au cours de la réaction hydrothermale de la brucite ferreuse à 105 °C (SP#6). Les barres d'erreurs sont calculées sur 3 mesures. La ligne tiretée grise correspond au fit des données acquises après le 15ème jour de réaction avec l'Eq. 3.1. (B) Logarithme du taux de réaction loin de l'équilibre (r_0) déduit du fit des données de

Caractérisation cinétique et thermodynamique de la production d'hydrogène à partir de l'oxydation de la brucite ferreuse en conditions hydrothermales

SP#3 à SP#6 en fonction de l'inverse de la température. r_0 a été calculé en considérant que le nombre de moles d' H_2 à l'équilibre était égal à $\lambda = 1.05$ fois le nombre de mole mesuré avant l'arrêt de la réaction. La régression linéaire caractérisant l'évolution de r_0 avec la température est représentée en tirets noirs ($R^2 = 0.89$). Les régressions linéaires de r_0 tiretées en gris sont obtenues avec des valeurs de λ valant 1.01 et 1.20.

De la même façon, les vitesses initiales de réaction r_0 (i.e., loin de l'équilibre) des expériences SP#1 à SP#5 et caps#t9 ont été déterminés en ajustant numériquement l'équation Eq. 3.1 aux données d' H_2 mesuré à la fin de ces expériences. En représentant $\ln(r_0)$ en fonction de l'inverse de la température pour chacune de ces expériences, une régression linéaire est réalisée (Fig. 3.6 B, droite noire tiretée). La pente permet d'extraire une énergie d'activation (Ea) de **145.2 kJ/mol** pour l'oxydation de la brucite ferreuse, et son ordonnée à l'origine permet de calculer le produit $k_0 \times S$ qui ici vaut **103.6×10^6 mol/s/g**.

A partir de ces deux valeurs (Ea et $k_0 \times S$), il est possible de vérifier la loi cinétique proposée en calculant le temps nécessaire pour générer la quantité d' H_2 mesurée à la fin de caps#t9, par exemple, et en comparant ce temps prédit à la durée réelle de l'expérience. Cela donne dans ce cas, ~ 600 h prédite par la loi cinétique contre 721 h de durée de réaction (Fig. 3.7) soit une erreur de l'ordre de 17 % sur la prédiction.

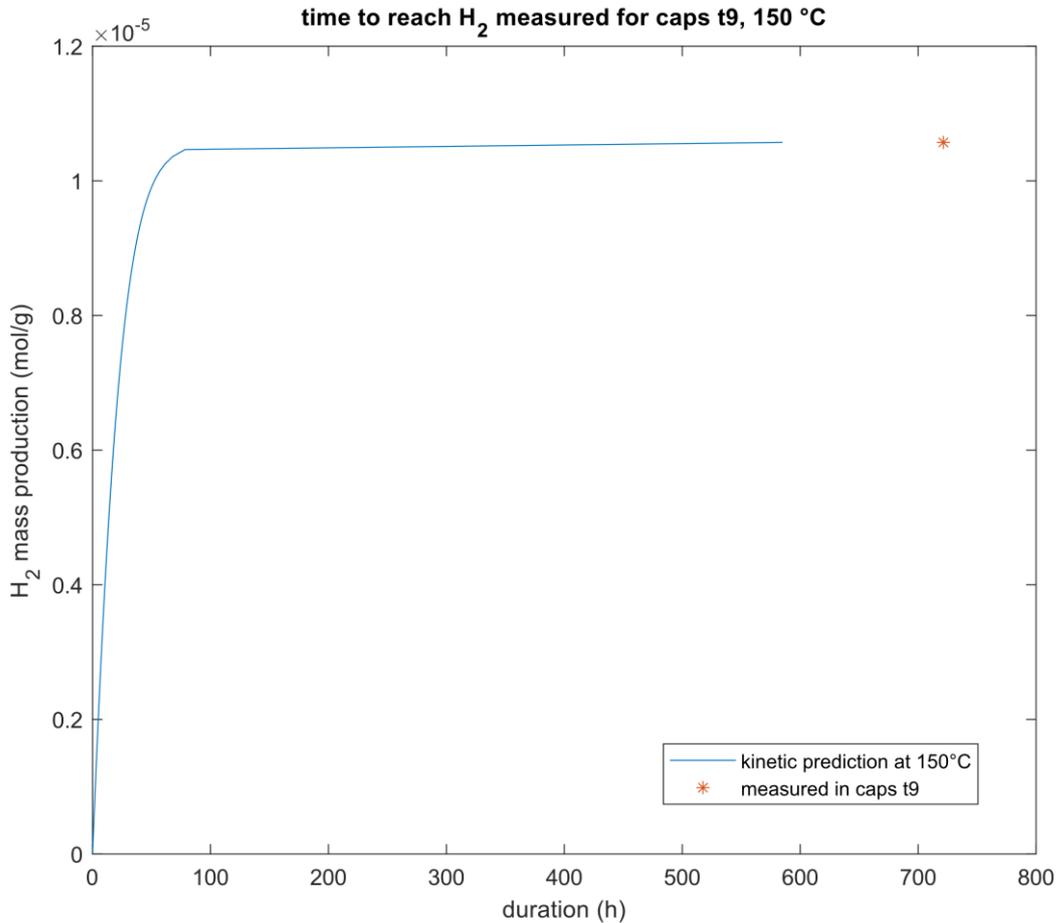


Figure 3.7 : Prédiction cinétique de l'évolution de la quantité d'H₂ au cours du temps (courbe bleue) afin d'atteindre la production d'hydrogène mesurée dans l'expérience caps#t9 (étoile rouge).

Pour finir, les 15 premiers jours de la réaction SP#6 ainsi que les résultats des expériences caps#t1 à caps#t4, montrent qu'à 105°C, la réaction hydrothermale de la brucite ferreuse a une période de latence variable durant laquelle la production d'H₂ est très faible.

2.2 Ajustement des paramètres thermodynamiques de la brucite ferreuse

La loi cinétique appliquée aux expériences caps#1 à 15 (Annexe Partie 3) indique que l'équilibre doit avoir été atteint dans chacune d'elles à l'exception de caps#9 (Table 3.1). Ces expériences ont donc été utilisées pour contraindre les propriétés thermodynamiques de la brucite ferreuse, en considérant une solution solide idéale le long du joint de composition Fe(OH)₂ – Mg(OH)₂.

Dans un premier temps, les constantes d'équilibre K_e de la réaction R3.2 ont été calculées pour les expériences caps#1 à caps#15, SP#3 à SP#6, et caps#t9 (Table 3.1, voir section 3.4.3 de l'article).

Les valeurs de K_e obtenues ont été comparées aux valeurs de K_e calculées avec SUPCRT (base de données slop98) à partir des paramètres thermodynamiques de la composante ferreuse de la brucite ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) établis par Klein et al. (2009). La comparaison est présentée en Fig. 3.8.

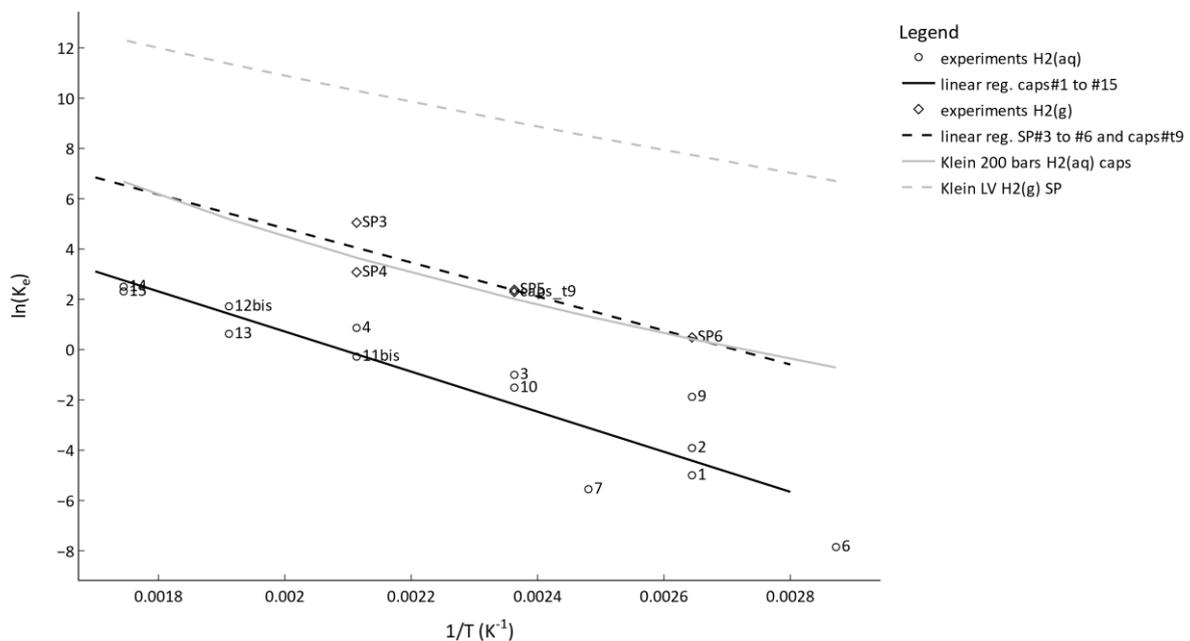


Figure 3.8 : Logarithme de la constante d'équilibre K_e pour les expériences caps#1 à #15, SP#3 à #6 et caps#t9, en fonction de l'inverse de la température de réaction (en K). Les courbes grises illustrent les $\ln(K_e)$ obtenus en utilisant les données thermodynamiques pour $\text{Fe}(\text{OH})_2$ de Klein et al. (2009) dans les conditions respectives des deux jeux de données (cercles et losanges). Les droites noires sont les régressions linéaires obtenues sur ces deux jeux de données ($R^2=0.85$ pour les cercles et $R^2=0.82$ pour les losanges).

Les données thermodynamiques proposées par Klein et al. (2009) ne sont pas compatibles avec les résultats expérimentaux. Une faible correction des valeurs d'enthalpie standard de formation et d'entropie standard pour $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est nécessaire pour obtenir la compatibilité.

Les constantes d'équilibres peuvent être liées à l'énergie libre de Gibbs de la réaction R3.2 (en J/mol) par la relation $\Delta G(T, P) = -RT \ln(K_e)$, où T est la température (en K), P la pression (en Pa), R la constante de gaz parfaits (8.314 J/mol/K) et K_e la constante d'équilibre. Or, $\Delta G(T, P)$ peut également être exprimé en fonction de la variation d'enthalpie ($\Delta H(T, P)$) et d'entropie ($\Delta S(T, P)$) de la réaction selon : $\Delta G(T, P) = \Delta H(T, P) - T\Delta S(T, P)$. Ainsi, en regroupant les deux équations précédentes, et en détaillant les termes $\Delta H(T, P)$ et $\Delta S(T, P)$, il est possible de parvenir à un système de 18 équations, incluant chacune le même couple d'inconnues (à savoir les valeurs corrigées de l'enthalpie standard de formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, et son entropie standard). Ce système a été résolu numériquement avec Matlab. L'explication détaillée de ces calculs est présentée en section 3.6 « Retrieval of $\Delta_f H^\circ$ and S° for the $\text{Fe}(\text{OH})_2$ end-member: calculation method ».

Les nouvelles valeurs proposées sont $\Delta_f H^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Carlin}} = -578649$ J/mol et $S^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Carlin}} = 92.17$ J/K/mol, qui correspondent respectivement à des modifications de 0.70 et 4.76 % des valeurs proposées par Klein et al. (2009). Cela est typiquement dans l'erreur calorimétrique pour l'enthalpie standard de formation d'un composé, de 1 à 5 %.

En utilisant ces nouvelles valeurs thermodynamiques, les constantes d'équilibres K_e ont de nouveau été calculées avec SUPCRT et comparées aux valeurs de K_e déterminées expérimentalement (Fig. 3.9). Comme attendu, ces nouvelles valeurs thermodynamiques permettent un bien meilleur accord entre résultats expérimentaux et calculs thermodynamiques. Une nouvelle base de données PHREEQC incluant ces valeurs d'entropie et d'enthalpie standard de formation du pôle ferreux de la brucite a été construite, et a permis de réaliser des prédictions d'équilibre thermodynamiques pour la plupart des expériences présentées en Table 3.1 (voir Figure 3 de l'article).

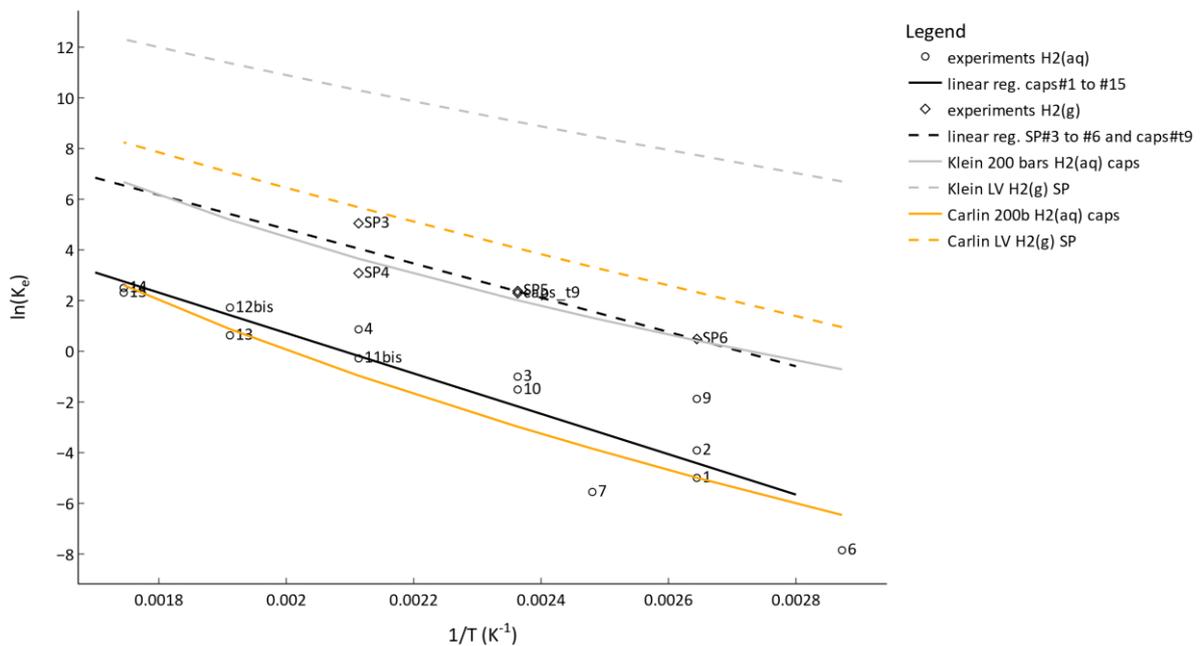


Figure 3.9 : Logarithme de la constante d'équilibre K_e pour les expériences caps#1 à #15, SP#3 à #6 et caps#9, en fonction de l'inverse de la température de réaction (en K). Les courbes oranges illustrent les $\ln(K_e)$ obtenus en utilisant les nouvelles données thermodynamiques pour $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans les conditions respectives des deux jeux de données (cercles et losanges).

2.3 Comparaison des cinétiques de production d'hydrogène reposant sur l'oxydation du fer ferreux et modèle numérique

Finalement, les vitesses initiales de réaction, r_0 , établies pour la brucite ferreuse dans notre étude ont été comparées avec les r_0 rapportés dans la littérature pour les réactions hydrothermales de l'olivine (Neubeck et al., 2014 ; McCollom and Donaldson, 2016 ; McCollom et al., 2016), des péridotites altérées (Miller et al., 2017). Les résultats sont présentés en Figure 3.10. Les ordres de grandeurs et leurs implications sont discutés dans l'article Carlin et al. (*in prep*), en section 3.5 de cette Partie.

2.3 Comparaison des cinétiques de production d'hydrogène reposant sur l'oxydation du fer ferreux et modèle numérique

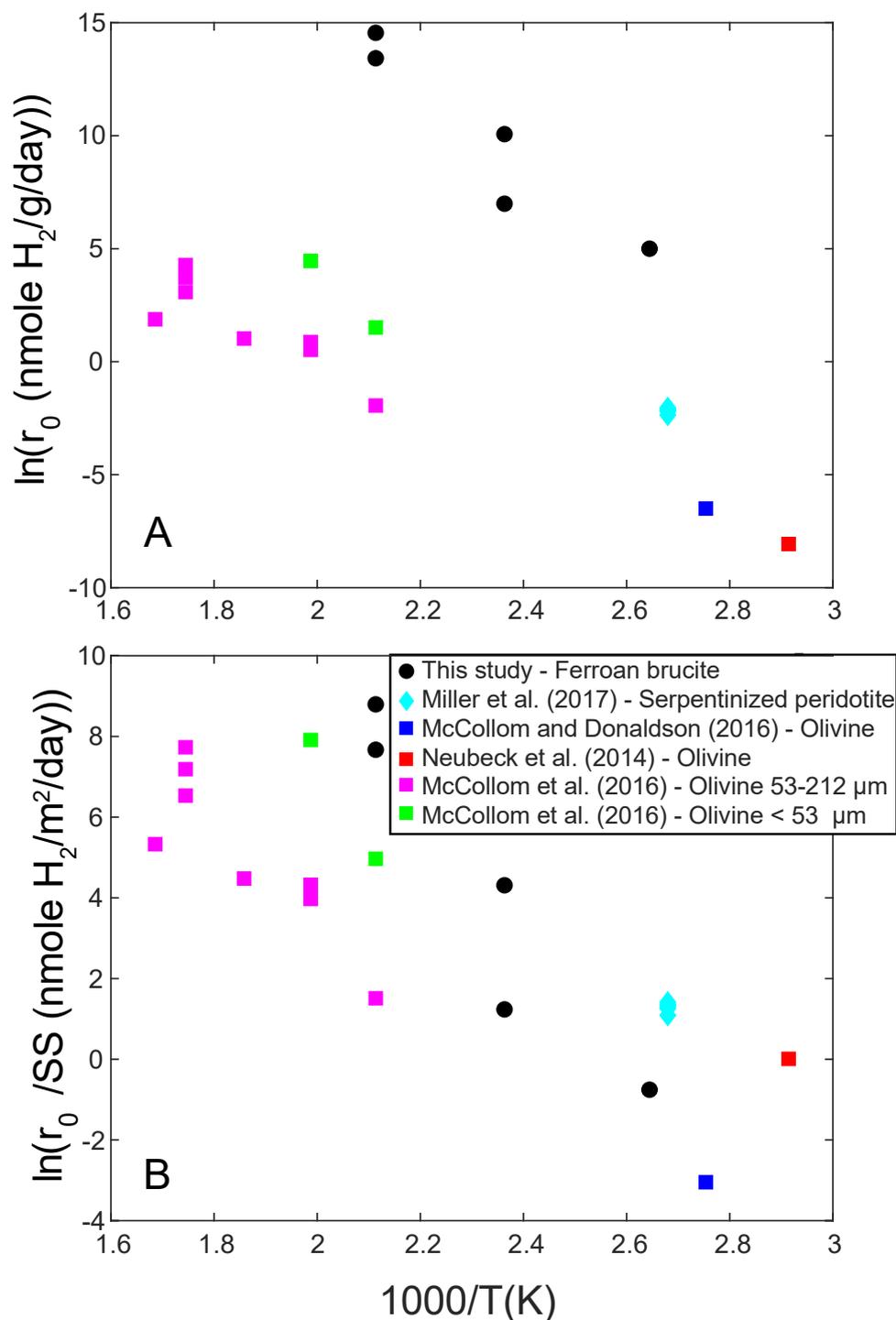


Figure 3.10 : Comparaison du taux de production d'hydrogène déterminé expérimentalement pour l'oxydation hydrothermale de la brucite ferreuse (cette étude), pour la serpentinisation de l'olivine (Neubeck et al., 2014 ; McCollom and Donaldson, 2016 ; McCollom et al., 2016), et pour l'altération de péridotite serpentinisée (Miller et al., 2017) en fonction de la température. L'axe des y est en logarithme népérien, donnant un graphique « type Arrhénius ». (A) Taux de réaction par masse de réactif initial (r_0). (B) Taux de réaction par surface spécifique réactive (r_0/SS où SS est la surface spécifique des réactifs, mesurée par BET ou calculée avec la relation entre taille de grains et surface spécifique proposée par Brantley et Mellott, 2000).

La différence de réactivité entre la brucite ferreuse et l'olivine réside finalement dans la différence entre les tailles de grains (~50 à 200 μm pour l'olivine, contre ~20 nm pour la brucite ; Fig. 3.10). Cette explication est également valable dans les systèmes naturels dans lesquels les olivines ont une taille d'environ 500 μm (péridotites fraîches), et les brucites ferreuses d'environ 50 nm (péridotites serpentinisées) (Malvoisin et al., 2017, 2021).

Cependant, le taux de réaction de la brucite ferreuse dépend fortement de l'activité en H_2 (Eq 3.1), alors que l'olivine réagit complètement (réaction irréversible) pour des températures inférieures à 300 °C même lorsque l'activité en H_2 est élevée (e.g. McCollom and Bach, 2009). Afin d'étudier l'interaction de la brucite ferreuse, dans un système naturel, avec des processus pouvant faire varier l'activité en H_2 , un modèle numérique couplant l'oxydation hydrothermale de la brucite ferreuse, la serpentinitisation de l'olivine, et la fuite d' H_2 par circulation de l'eau (advection), a été développé. En d'autres termes, la réaction hydrothermale (en conditions quasi-anoxiques) d'une péridotite partiellement serpentinisée, contenant de la brucite ferreuse et des olivines résiduelles, a été simulée. Les résultats sont présentés en Fig. 3.11, et sont discutés en section 3.5 de cette Partie. Les hypothèses et équations considérées pour établir le modèle sont présentées en suppléments dans la section 3.6 de cette Partie, tandis que le code et les fonctions Matlab utilisés sont fournis en Annexes 3.2 et 3.3.

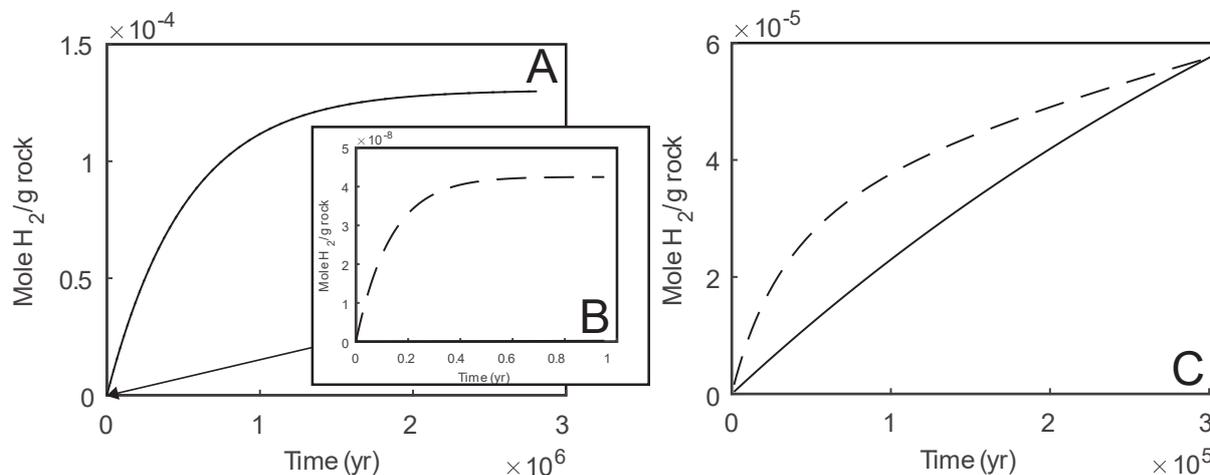


Figure 3.11 : Modèle numérique illustrant la contribution de l'altération de la brucite ferreuse et de la serpentinitisation de l'olivine à la production d' H_2 au cours du temps dans une péridotite partiellement altérée (voir suppléments en section 3.6 pour plus de détails). A (vu d'ensemble) et B (zoom sur la première année de la réaction avec l'eau) : simulation en système fermé (pas de fuite d'hydrogène associée à l'advection ou à la diffusion). C : simulation en considérant un flux advectif d'eau de 1.4×10^{-4} kg d'eau/jour/kg de roche. ligne tiretée : production d' H_2 associée à l'oxydation de la brucite ferreuse ; ligne continue : production d' H_2 associée à la serpentinitisation de l'olivine.

3 Article: H₂ production in ophiolites: experimental evidence of the potential role of ferroan brucite

Authors and affiliations: William Carlin^{1,2}, Benjamin Malvoisin¹, Fabrice Brunet¹, Bruno Lanson¹, Nathaniel Findling¹, Martine Lanson¹, Tiphaine Fargetton², Laurent Jeannin², Olivier Lhote³

¹ Univ. Grenoble Alpes, USMB, CNRS, IRD, UGE, ISTerre, France

² Storengy (ENGIE), France

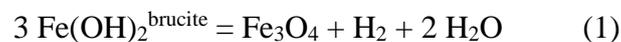
³ Engie Research, ENGIE, France

3.1 Résumé/Abstract

3.2 Introduction

Hydrothermal circulation across upper-mantle rocks at mid-ocean ridges promotes serpentinization reactions (Cannat, 1993). In the course of these reactions, olivine reacts with water to form hydrous minerals, serpentine and ferroan brucite, (Mg,Fe)(OH)₂, along with abiotic hydrogen (Moody, 1976). Olivine serpentinization is the main source of abiotic hydrogen on Earth (Klein et al., 2020). Oceanic ultramafic rocks exposed on continents (ophiolites) can still produce H₂ at low temperature (< 150°C) (Neal and Stanger, 1983; Abrajano et al., 1990; Deville and Prinzhofer, 2016; Etiope et al., 2017) although they are generally extensively serpentinized. Based on experimental data collected in the 200 – 350°C range (Malvoisin et al., 2012; McCollom et al., 2016; Lamadrid et al., 2021), low-temperature serpentinization (i.e., < 150°C) of olivine is expected to more than 10,000 yr.

As an alternative to low-T olivine serpentinization, the reaction



has attracted significant attention in the past decade. Reaction (1) involves the conversion of the Fe(OH)₂ component of brucite into magnetite + H₂. Indeed, petrographical data on ophiolites and dredge seafloor samples (Malvoisin, 2015; Miller et al., 2016; Jöns et al., 2017; Klein et al., 2020; Ellison et al., 2021) seem to indicate that Reaction (1) could proceed at sub-surface conditions in partly serpentinized ultramafic rocks. Hydrothermal experiments carried out on serpentinized peridotite samples at 100°C led to H₂ production attributed to ferroan brucite disappearance at the expense of magnetite (Miller et al., 2017).

Here, we go a step further and study experimentally the kinetics and thermochemistry of Reaction (1) using synthetic $(\text{Mg},\text{Fe})(\text{OH})_2$ of naturally relevant size and composition as starting material. Our experimental results led us to reconsider previously determined thermodynamic parameters for $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mineral phase and to propose a kinetic law for ferroan brucite alteration at low temperature.

3.3 Materials and methods

Ferroan brucite, $(\text{Mg}_{1-x}, \text{Fe}_x)(\text{OH})_2$ with x ranging from 0.16 and 0.2, was synthesized at ambient conditions from a stoichiometric solution of dissolved Fe(II) and Mg chlorides, $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ respectively. Minor Fe(III) was present in the synthesis product with $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}_{\text{tot}} \sim 0.1$ as determined by colorimetric assays. Synthetic Fe-bearing brucite formed platelets between 40 and 100 nm across (Fig. 1A).

The ferroan brucite starting material (see Carlin et al. (2023) for synthesis details) was loaded in an Ar glove box, with degassed ultrapure water, either in gold capsules welded shut (*Caps* experiments) or in 50 mL Parr 5500 series titanium reactors (*SP* experiments). In the gold capsules, between 25 and 65 mg of ferroan brucite starting material reacted with 100 μL H_2O corresponding to a water-to-rock mass ratio (w/r) comprised between 1.5 and 4.0 (Table 1). Sample pressure was set to 200 bar and temperatures from 378 to 573 K were investigated for caps#1 to #15, while temperatures of 378 and 423 K were investigated at liquid-vapor equilibrium pressure for caps#1 to #9. In Ti-based reactors, 300 mg to 1.5 g of starting material was used with a w/r comprised between 20 and 65 (Table 1). Temperature from 378 and 473 K were applied on the liquid/vapor equilibrium. However, SP#6 was run at 378 K with an initial Ar gas pressure of ~ 50 bar. Pressure evolution all along the SP experiments was monitored with an electronic pressure gauge at ± 0.02 bar and recorded. The amount of H_2 produced in gold capsule was measured by piercing the capsule after recovery at ambient conditions whereas H_2 in titanium reactors was either measured in situ by gas sampling and/or at the end of the experiment. Special attention was paid to proper heat treatment of the titanium vessel before each experiment to avoid H_2 artifacts. (see Supplementary Material). The nature, amount and grain size of the produced solid phases was determined by quantitative X-ray powder diffraction using Rietveld refinement (BGMN, Doebelin and Kleeberg, 2015). Details on the experimental setups and sample characterization are given as Supplementary Data.

3.4 Results and discussion

3.4.1 Ferroan brucite oxidation reaction

In all experiments, ferroan brucite partly decomposed into magnetite + H₂ (Table 1) for run durations which did not exceed 2 months. H₂ yield varied from 4 nmole to 0.2 mmole of H₂ per gram of starting material depending on the temperature. Experiments at temperatures as low as 378 K already produced significant H₂ at the month timescale. In eight experiments (Table 1), minor pyroaurite was detected (< 20 wt.%), indicating the presence of CO₂ traces in the reacting medium. The Fe content of ferroan brucite ($x = \text{Fe}/\text{Fe}+\text{Mg}$) in the reaction product has been refined from the XRPD data (Table 1) and was found to vary from 0.1 to 0.2, *i.e.*, equal or slightly below x in the ferroan brucite starting material. It must finally be noted that the grain size of ferroan brucite in the run product increased significantly with the run temperature (Fig. 1). This observation suggests that ferroan brucite with $x < 0.2$ is a stable reaction product unless metastable growth occurred.

Caractérisation cinétique et thermodynamique de la production d'hydrogène à partir de l'oxydation de la brucite ferreuse en conditions hydrothermales

*Table 1: Summary of initial conditions for each experiment and main results derived from GC, XRD patterns and PHREEQC simulations. x is the same than in "Materials and Methods" section. ferroan brc: ferroan brucite ; mag: magnetite ; pyr: pyroaurite. L/V stands for liquid-vapor equilibrium. * Time obtained with in-situ pressure monitoring.*

run name	Initial experimental conditions						measured nH ₂ from GC (mol)	XRD and Rietveld					PHREEQC	Kinetic predictions
	duration	T(K)	P (bar)	initial ferroan brucite mass (g)	mass water-rock ratio	x in initial ferroan brc (%)		x in final ferroan brc from XRD (%)	final ferroan brc (wt.%)	mag (wt.%)	pyr (wt.%)	n _{mag} from XRD (mol)	Expected equilibrium nH ₂ _tot Carlin (mol)	time to reach 95% of nH ₂ eq (h)
caps#1	15 days	378	200	0.01-0.03	3.33-10	16.2	2.87E-09	14.0(3)	93(2)	3.4(2)	4(2)	2.94E-06	2.25E-09	212
caps#2	26 days	378	200	0.032	3.13	16.2	8.49E-09	15.2(4)	95.4(3)	4.6(3)		6.36E-06	2.25E-09	390
caps#3	41 days	423	200	0.046	2.17	18.0	2.11E-07	15	89.4(9)	10.6(9)		2.11E-05	2.36E-08	41
caps#4	41 days	473	200	0.048	2.08	18.0	1.29E-06	16.4(1)	92.9(6)	7.1(6)		1.47E-05	2.10E-07	1.27
caps#6	56 days	348	200	0.049	2.06	17.0	1.91E-10	14.4(3)	92.9(4)	5.4(3)	1.7(3)	1.13E-05	6.63E-10	316
caps#7	56 days	403	200	0.049	2.06	17.0	1.91E-09	13.5(3)	90.7(5)	9.3(5)		1.95E-05	8.09E-09	3.34
caps#9	2.5 days	378	200	0.040	2.50	20.0	1.21E-07	13.6(5)	99.8(1)	0.2(1)		3.46E-07	4.23E-09	3944
caps#10	2.5 days	423	200	0.050	2.00	20.0	1.75E-07	10.3(5)	97.5(3)	2.5(3)		5.40E-06	3.24E-08	33
caps#11bis	2.5 days	473	200	0.050	2.00	20.0	5.88E-07	18.6(2)	95.2(3)	4.8(3)		1.04E-05	2.88E-07	1.07
caps#12bis	2.5 days	523	200	0.046	2.17	20.0	3.68E-06	16.1(1)	91.6(3)	8.4(3)		1.67E-05	2.01E-06	0.015
caps#13	12.33 days	523	200	0.059	1.69	20.0	1.42E-06	19.3(1)	92.1(3)	7.9(3)		2.01E-05	2.06E-06	0.047
caps#14	10 days	573	200	0.025	4.00	20.0	5.45E-06	11.8(1)	84.0(4)	16.0(4)		1.73E-05	6.55E-06	0.012
caps#15	2 days	573	200	0.053	1.89	20.0	6.08E-06	14.5(1)	88.0(4)	12.0(4)		2.75E-05	8.80E-06	<0.01
SP#3	8 days	473	15.55 (L/V)	1.52	24.42	16.2	1.71E-04	19.5(1)	94.0(3)	6.0(3)		3.93E-04	2.73E-04	10 h*
SP#4	13 days	473	15.55 (L/V)	0.31	64.52	18.0	6.06E-05	16.2(1)	90.8(5)	9.2(5)		1.23E-04	1.63E-04	5 h*
SP#5	17 days	423	4.76 (L/V)	1.52	24.41	17.0	2.45E-05	17.6(2)	93.5(3)	6.5(3)		4.26E-04	8.73E-05	50 h*
SP#6	69 days	378	50	1.495	19.80	20.0	4.89E-06	20.1(3)	94.8(4)	3.1(2)	2.1(4)	2.00E-04	4.16E-05	1320 h*
caps#t1	32 min	378	1.21 (L/V)	0.0624	1.60	20.5	8.13E-10	11.5(5)	86.6(10)	1.6(3)	11.8(10)	4.31E-06	4.66E-07	
caps#t2	125 min	378	1.21 (L/V)	0.0639	1.56	20.5	5.58E-10	14.6(5)	95.4(5)	1.5(3)	3.1(3)	4.14E-06	4.65E-07	
caps#t3	142.8 h	378	1.21 (L/V)	0.0656	1.52	20.5	1.53E-08	13.5(4)	84.8(8)	2.8(3)	12.4(8)	7.93E-06	4.64E-07	
caps#t4	334.8 h	378	1.21 (L/V)	0.0567	1.76	20.5	4.62E-10	N.A.	39.4(7)	3.1(3)	18.0(13)	7.59E-06	4.71E-07	
caps#t5	50 min	423	4.76 (L/V)	0.0421	2.38	20.5	7.33E-10	13.7(5)	90.2(8)	1.8(3)	8.1(8)	3.27E-06	2.27E-06	
caps#t6	72 h	423	4.76 (L/V)	0.02696	3.71	20.5	8.79E-09	14.6(3)	98.2(2)	1.8(2)		2.10E-06	2.18E-06	
caps#t7	163.47 h	423	4.76 (L/V)	0.05087	1.97	20.5	4.93E-08	15.4(3)	97.9(2)	2.1(2)		4.61E-06	2.28E-06	
caps#t8	482.6 h	423	4.76 (L/V)	0.05192	1.93	20.5	2.02E-07	15.0(3)	97.6(2)	2.4(2)		5.38E-06	2.28E-06	
caps#t9	721.4 h	423	4.76 (L/V)	0.05269	1.90	20.5	5.57E-07	15.8(3)	96.9(2)	3.1(2)		7.05E-06	2.28E-06	

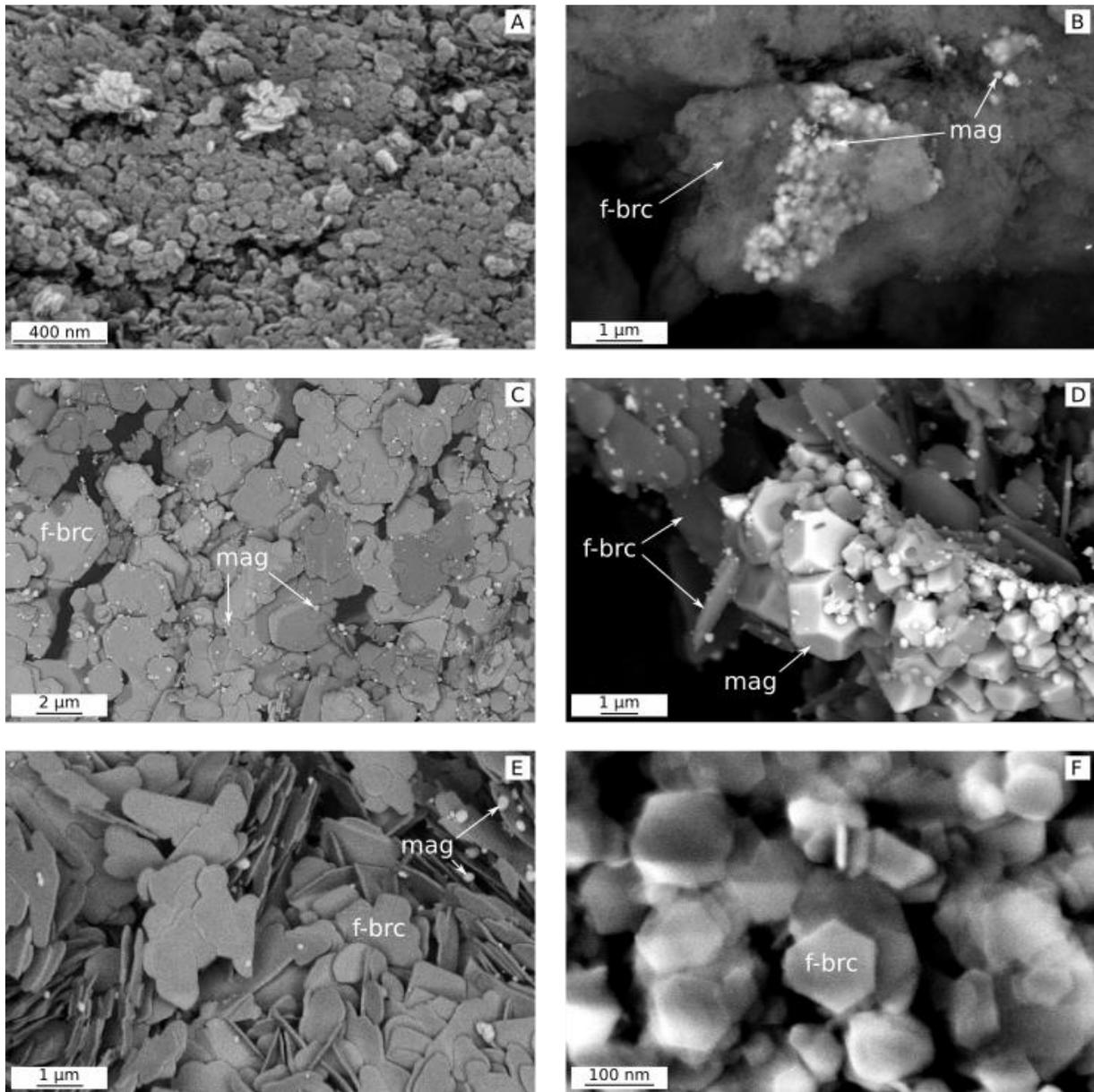
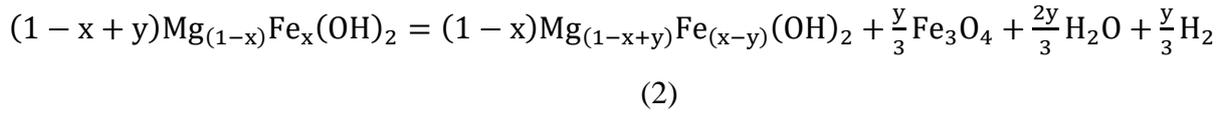


Figure 1: SEM images of starting ferroan brucite and corresponding reactions products. A: Starting ferroan brucite (BSE image). B: BSE image of Caps#9 product (200 bars, 378 K, 2.5 days). C and D: SP3 (L/V, 473 K, 8 days) run products (BSE), euhedral micrometre-sized magnetite is visible (D). E: Caps#15 (200 bars, 573 K, 2 days), magnetite size is ~ 250 nm (BSE image), note that ferroan brucite platelets have recrystallized and reach 1 to 3 μm across. F: SP6 (from 50 to 29.6 bars, 378K, 69 days) showing euhedral ferroan brucite platelets, 100 to 150 nm across (SE). f-brc = ferroan brucite ; mag = magnetite.

Altogether, the experimental results suggest that Reaction (1) proceeded in our hydrothermal experiments, which can be parametrized by introducing the composition of the starting material (x) and a parameter (y) related to reaction progress with ($y \leq x$) as follows:



Nominally, reaction completion corresponds to $y = x$ and reaction progress writes y/x with y comprised between 0 and x . However, thermodynamic equilibrium may well be achieved for $y < x$ with a stable Fe-bearing brucite product, $\text{Mg}_{1-x_{eq}}\text{Fe}_{x_{eq}}(\text{OH})_2$ with $x_{eq} = x - y$. Reaction progress would then write y/x_{eq} with y comprised between 0 and x_{eq} .

3.4.2 H₂ production rate and brucite oxidation rate

The amount of produced H₂ was used to retrieve Reaction (2) progress, taking advantage of the GC sensibility which allows to investigate reaction progresses even below 1%. Magnetite was not used to infer reaction progress because, due to the presence of minor Fe³⁺ in the starting material, part of the magnetite product may actually form independently of Reaction (2), i.e., without H₂ production (Carlin et al., 2023). The amount of H₂ produced in the SP experiments was found to be too small for the H₂ production kinetics to be retrieved directly from pressure monitoring. However, the qualitative pressure evolution was used to determine the overall duration of the H₂ production stage (Table 1 and Fig. S3 in Supplementary Material) which in turn, was used to model the reaction kinetics (see Supplementary Material for details). H₂ production kinetics at 378 K could be accurately retrieved from Run SP#6 where gas was regularly sampled (Fig. 2A). In addition, a series of experiments (Run caps#1 to #9) in gold capsules on the liquid – vapor H₂O equilibrium at 378 K and 423 K were stopped after different durations and analysed for H₂ in order to constrain Reaction (2) kinetics. Corresponding kinetic constant (k_0) and activation energy (E_a) were retrieved by fitting experimental data (see Suppl. Mat. for details) from SP#3 to SP#6 and caps#9 to the following rate law which depends on the distance from the equilibrium (Lasaga, 1998):

$$r = k_0 \times S \times \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right) \times \left(1 - \frac{Q}{K_e}\right) \quad (\text{E1})$$

where S is the Fe(OH)₂ specific surface area, R is the gas constant, T is the temperature, and Q and K_e are the reaction quotient and the equilibrium constant of Reaction (1). Q was calculated as $\frac{P_{\text{H}_2}}{X_{\text{Fe}(\text{OH})_2}^3}$ by assuming ideal behaviour of both H₂ and Fe(OH)₂ in gas and brucite, respectively. $X_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$ was calculated from Reaction (2) based on produced H₂ moles ($n\text{H}_2$) measured with the GC. H₂ partial pressure at the conditions of the experiment (gas volume and total pressure) was derived from $n\text{H}_2$ considering the amount of H₂ dissolved in the solution

which was calculated using PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013). K_e was calculated with the same procedure as Q by using an amount of H_2 at the equilibrium equal to λ times the last measured H_2 value on the plateau.

The reaction rate in far from the equilibrium conditions ($Q = 0$; r_0) is displayed in Fig. 2B as a function of temperature. Activation energy (E_a) is derived by plotting the rate constants (r_0) obtained at each temperature in an Arrhenius diagram (Fig. 2B). E_a is comprised between 144.6 and 146.0 kJ/mol for λ values comprised between 1.01 and 1.20.

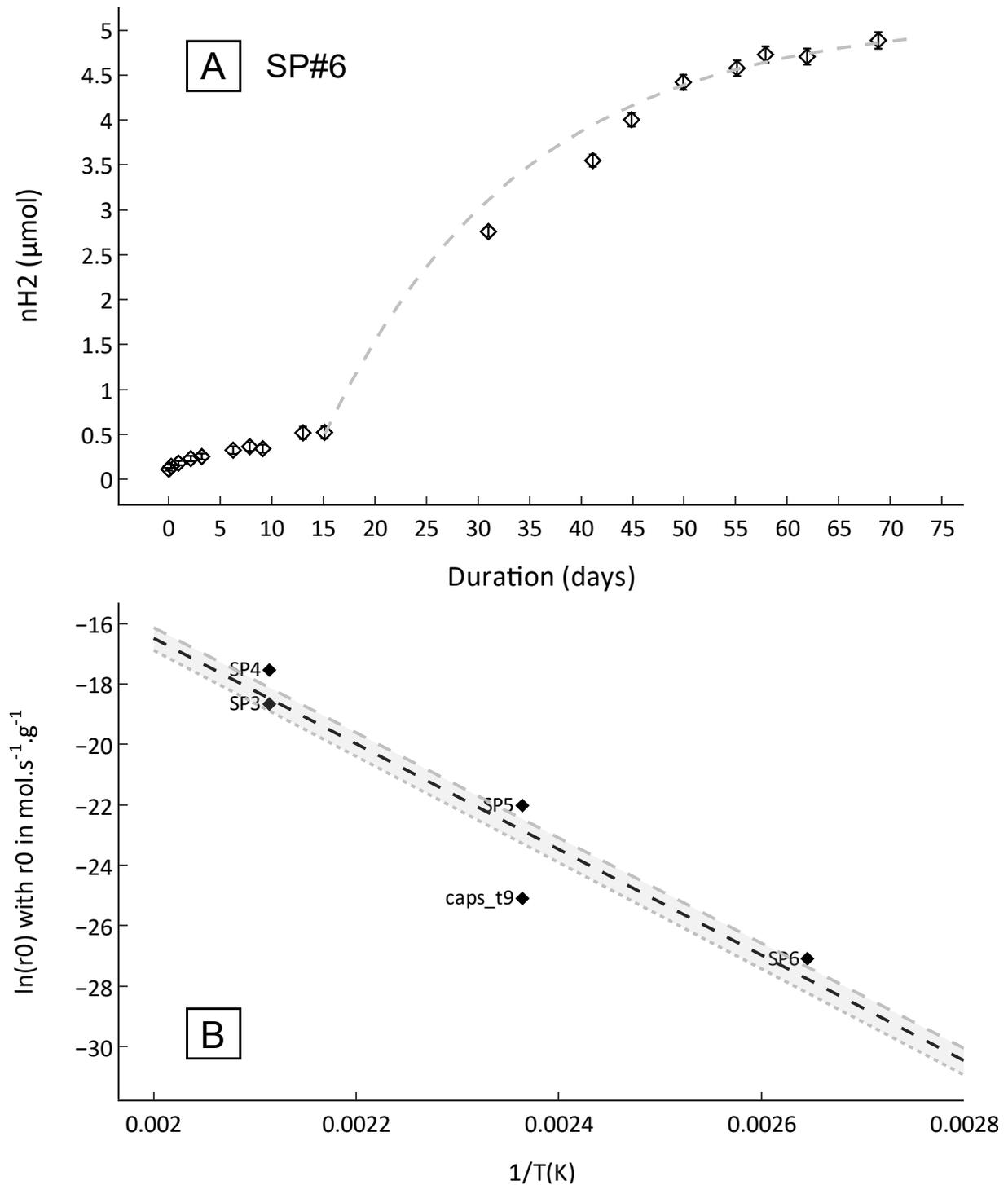


Figure 2: (A) Number of moles of H_2 as a function of time during ferroan brucite hydrothermal alteration at 378 K (Run SP#6; black diamonds). The error bars were calculated with three GC measurements. The dashed line corresponds to a fit of the data point with Equation (1), starting after 15 days of reaction. (B) Natural logarithm of the reaction rate in far from the equilibrium conditions derived from the fit of the experimental data as a function of $1/T$. r_0 was calculated here by assuming that the number of moles of H_2 at the equilibrium is equal to $\lambda = 1.05$ times the last measured number of moles of H_2 in

the experiment. The linear regressions of r_0 is displayed with a black dashed line ($R^2 = 0.89$) and the grey dashed lines are linear regressions for r_0 taking 1.01 and 1.20 for λ value.

3.4.3 Experimental constraints on thermodynamic properties of ferroan brucite

Based on the kinetic law derived in the previous section, 13 (including caps#t9) experiments are predicted to have reached equilibrium (Table 1). These experiments were used in the following to study the thermodynamic property of Reaction (1).

As discussed above, the equilibrium constant of Reaction (1) (K_{eq}) can be calculated based on the measured amount of H_2 at the end of the experiment. K_{eq} can also be expressed with the Gibbs energies of the phases in Reaction (1). For magnetite, H_2 and H_2O , these Gibbs energies were computed with SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) and the slop98.dat database. The Gibbs energy of $Fe(OH)_2$ was expressed as a function of enthalpy of formation ($\Delta_f H^\circ_{Fe(OH)_2}$) and standard entropy ($S^\circ_{Fe(OH)_2}$) while the C_p function and the molar volume of Klein et al. (2009) were used. Solving for $\Delta_f H^\circ_{Fe(OH)_2}$ and $S^\circ_{Fe(OH)_2}$ for each experimentally-determined K_{eq} allowed to retrieve values of -578649 J/mol and 92.17 J/K/mol respectively. These values were used to predict H_2 production in the experiments within 6-fold of the measured values (Figure 3A). $\Delta_f H^\circ_{Fe(OH)_2}$ and $S^\circ_{Fe(OH)_2}$ determined here are 0.70 % lower and 4.76 % higher than the values proposed by Klein et al. (2009), respectively. Despite these small variations, the predicted H_2 content at the equilibrium in the experiments can be up to three orders of magnitude higher with the thermodynamic data of Klein et al. (2009) than with the newly fitted thermodynamic parameters (Fig. 3B).

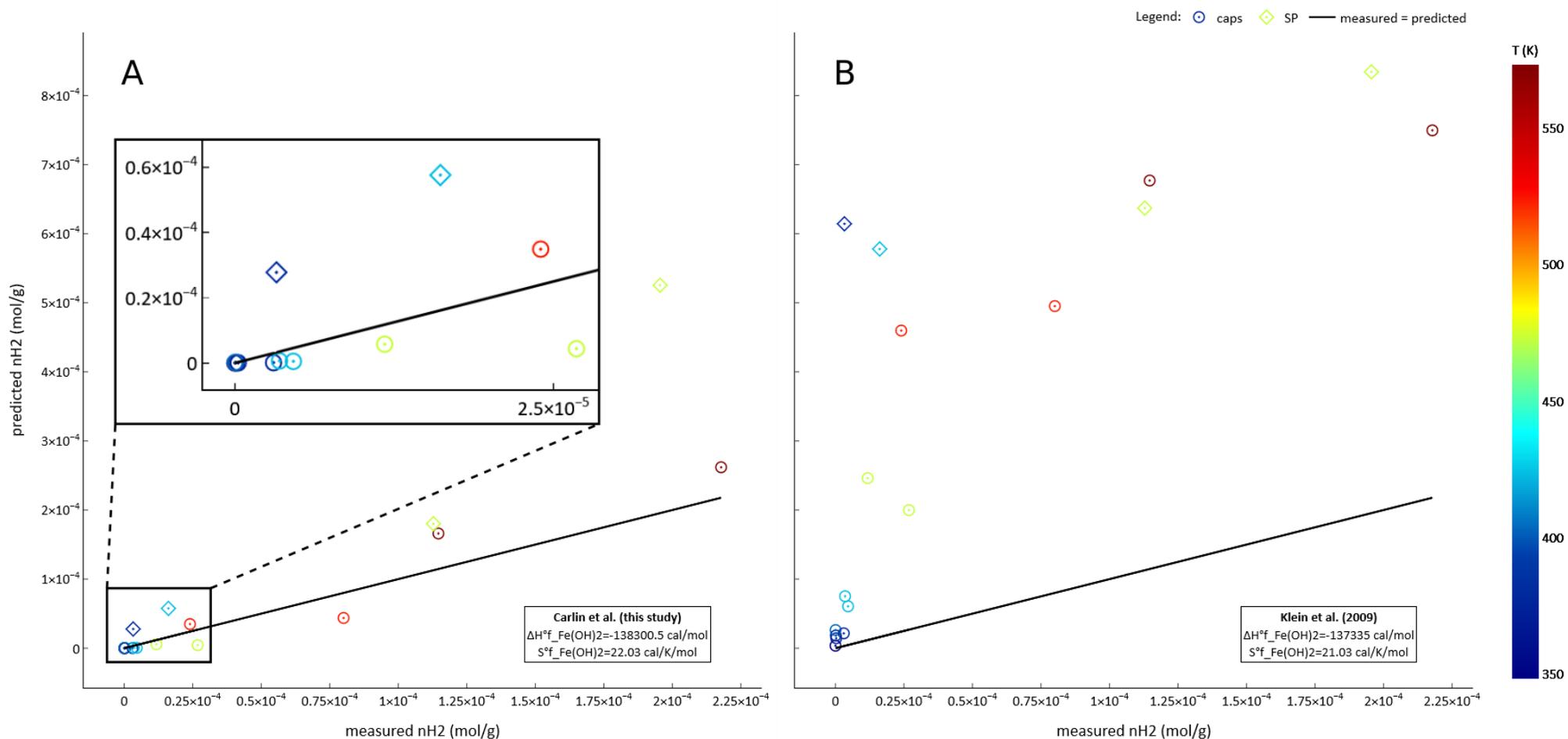


Figure 3: Measured vs. predicted moles of H₂ produced per gram of ferroan brucite in experiments SP#3 to #6 and caps#1 to #15. The predictions are calculated with Phreeqc with the thermodynamic data for Fe(OH)₂ both, optimized with the experimental data acquired here (A), and from Klein et al., 2009 (B). The black box contains a zoom for experiments with the lowest measured hydrogen production. Circles and diamonds represent experiments in gold capsules and titanium reactor, respectively. The black line corresponds to a measured number of moles of H₂ equal to the predicted number of moles of H₂.

3.5 Implications for low-T production of H₂ in ultramafic systems

Two main reactions have been proposed to account for H₂ production at low temperature ($T < 150^{\circ}\text{C}$) in ultramafic rocks. They consist in olivine serpentinization, a process known to produce H₂ at $T > 200^{\circ}\text{C}$ (Malvoisin et al., 2012; Klein and McCollom, 2013; McCollom et al., 2016), and ferroan brucite alteration (Miller et al., 2017; Ellison et al., 2021). The estimates of H₂ production rate during serpentinization at low temperature differ by several orders of magnitude from ~ 0.0042 nmol of H₂/g olivine/day at 70°C (Neubeck et al., 2014) to ~ 50 nmol of H₂/g olivine/day at 100°C (Mayhew et al., 2013). This discrepancy may be attributed to H₂ release during heating of the glass bottles and rubber stoppers in the experiments providing the highest H₂ production rates (McCollom and Donaldson, 2016). Excluding these artefacts, a maximum of 0.028 nmol of H₂/g olivine/day was proposed for H₂ production by olivine serpentinization at 90°C (Figure 4A). Compared to the rate of H₂ determined for olivine serpentinization by Neubeck (2014) and McCollom and Donaldson (2016), the rate of H₂ production measured here during ferroan brucite reaction in far from the equilibrium conditions (r_0) is between three and four orders of magnitude higher than for olivine serpentinization (Figure 4A). When weighted by the specific surface area of the powders used in the various experiments, the reaction rates are rather well aligned in an Arrhenius plot with an activation energy of ~ 81 kJ/mol (Figure 4B). The difference in olivine and ferroan brucite reactivity can thus be explained by the larger grain size of the olivine used in the experiments (38 to 212 μm) than the synthetic ferroan brucite used here (~ 20 nm). A similar difference in grain size is observed in natural samples with grain size of ~ 500 μm for olivine in non-reacted peridotites (Malvoisin et al., 2017) and of ~ 50 nm for ferroan brucite in serpentinized dunites (Malvoisin et al., 2021). This suggests that the difference in reaction rate observed in Figure 4A is relevant for natural systems and that ferroan brucite alteration could be a main contributor to H₂ generation at mid-ocean ridges and in ophiolites. However, the comparison drawn here only prevails for r_0 , that is in far from the equilibrium conditions. The rate of ferroan brucite alteration indeed strongly depends on H₂ activity (a_{H_2}) (equation E1) whereas at $T < 300^{\circ}\text{C}$ olivine reacts even at high a_{H_2} (e.g. McCollom and Bach, 2009). To study the feedbacks between ferroan brucite reaction and potential processes modifying a_{H_2} , we developed a numerical model coupling ferroan brucite alteration, olivine serpentinization and H₂ leakage associated with advection or diffusion (Figure 5; see model details in Supplementary materials).

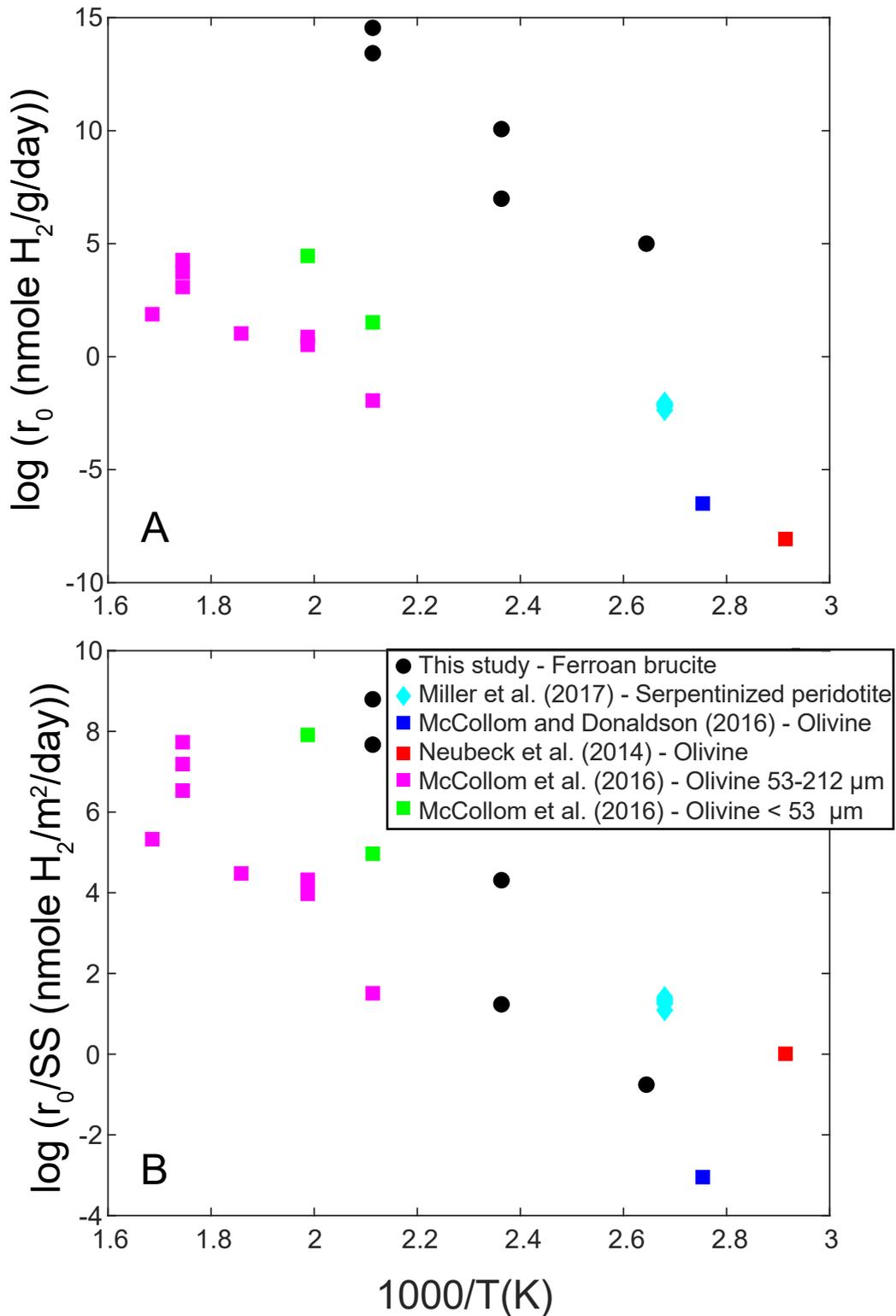


Figure 4: Comparison of experimentally determined rate of H₂ production for ferroan brucite (this study), olivine serpentinization (Neubeck et al., 2014; McCollom and Donaldson, 2016; McCollom et al., 2016) and serpentized peridotite alteration (Miller et al., 2017) as a function of temperature. A: reaction rate per mass of starting material (r₀). B: reaction rate per reactive surface area (r₀/SS with SS the specific surface area either measured with BET or calculated with the grain size/SS relationship provided in Brantley and Mellott, 2000).

In the model, ferroan brucite first reacts 10^3 faster than olivine, leading to a rapid H₂ production in the first year of the reaction (Figure 5B). In closed system, ferroan brucite reaction rapidly stops due to the achievement of thermodynamic equilibrium. The slight modification of the thermodynamic parameters of Fe(OH)₂ proposed here (4.76 % and 0.70 % for $S^\circ_{Fe(OH)_2}$ and $\Delta_f H^\circ_{Fe(OH)_2}$, respectively) has strong impact on the predicted equilibrium. At 90°C, equilibrium is achieved for a molality in H₂ of $2.7 \cdot 10^{-5}$ mol/kg, while it is two orders of magnitude higher ($5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/kg) with the database of Klein et al. (2009). Olivine then completely reacts in approximately 3 Myr and ultimately produces 3000 times more H₂ than ferroan brucite (Figure 5A).

Ferroan brucite can further react if a leak in H₂ exceeding H₂ production rate associated with olivine serpentinization is introduced in the model (Figure 5C). At 90°C, using the olivine serpentinization rate data of McCollom and Donaldson (2016), this corresponds to a minimum leak of more than $1.5 \cdot 10^{-12}$ mol H₂/day/g rock. The estimated maximum diffusive flux is two orders of magnitude lower than this value (see Supplementary materials for details), suggesting that diffusion is not sufficient to promote ferroan brucite reaction. Regarding advection, the minimum H₂ leak for ferroan brucite reaction corresponds to a minimum water flux of $5.6 \cdot 10^{-5}$ kg water/day/kg rock. Estimates of water to rock ratio in abyssal peridotites collected on the seafloor at mid-ocean ridges vary from ~ 20 to 10^5 (Delacour et al., 2008; Snow and Reisberg, 1995). Considering hydrothermal activity and fluid flow during a minimum of 30,000 yr (Früh-Green et al., 2003), the estimates of water to rock ratio can be converted in a water flux ranging from $1.8 \cdot 10^{-6}$ to $9.1 \cdot 10^{-3}$ kg water/day/kg rock, that is a range compatible with efficient H₂ production through ferroan brucite reaction. The thermodynamic calculations performed here indicate that ferroan brucite should be completely dissolved for such a high fluid flux (Figure 5C; Supplementary materials). The need for high water to rock ratio to reach high reaction progress with ferroan brucite is consistent with the identification of two stages during olivine serpentinization in natural systems (Bach et al., 2006; Beard et al., 2009; Frost et al., 2013). Ferroan brucite is observed to first form during isochemical serpentinization (Malvoisin et al., 2020; 2021). Open system conditions then favor ferroan brucite reaction to form magnetite. Complete ferroan brucite reaction at high water to rock ratio has already been argued based on the lower Mg/Si ratio in serpentinized peridotites collected on the seafloor than in mantle peridotites (Malvoisin et al., 2015), the observation of pores lined with Fe-hydroxides in abyssal peridotites (Jöns et al., 2017), and the higher amount of ferroan brucite in samples drilled than in samples dredged at mid-ocean ridges (Klein et al., 2020).

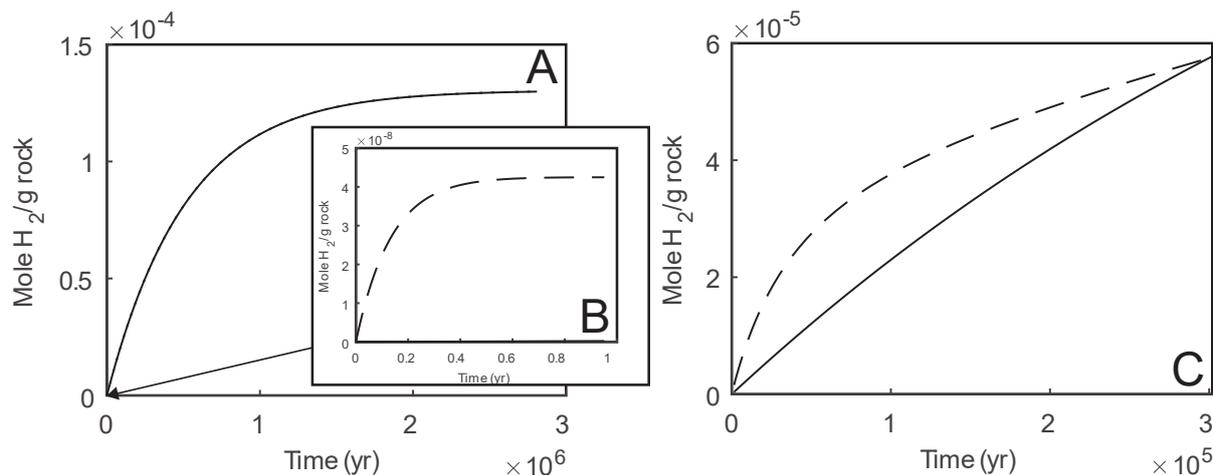


Figure 5: Numerical modelling of the contribution of ferroan brucite alteration and olivine serpentinization to H_2 production at 363 K as a function of time in a partly altered peridotite (see Supplementary materials for details). A (general view) and B (incipient stage): simulation in a closed system (no H_2 leak associated with diffusion or fluid advection). C: simulation by considering advection of a fluid at a rate of $1.4 \cdot 10^{-4}$ kg water/day/kg rock. Dashed line: H_2 production associated with ferroan brucite alteration. Plain line: H_2 production associated with olivine serpentinization.

3.6 Supplementary materials

3.6.1 Experimental set-up for ferroan brucite reactivity experiments

Samples in gold capsules were loaded in cold seal pressure vessels for reaction at 20 MPa and a temperature fixed in the 348 - 573 K range (see Brunet and Chopin 1995 for experimental details). Two H_2 blank experiments were performed with Au capsules solely filled with 100 μ L of degassed ultrapure water at 378 and 473 K over more than 40 days. No hydrogen was detected after the opening of these blank experiments.

50 mL Parr® Ti-based reactors were used to react synthetic ferroan brucite with ultrapure degassed water under an Ar gas phase. These reactors are equipped with Keller pressure sensor PA-33X/200 bars with a precision of 0.02 bar to continuously monitor pressure during the reaction, and with sampling valves for *in-situ* sampling of the gas phase. The reaction solution was not stirred. Hydrogen blank experiments have been conducted in these reactors by introducing only degassed ultrapure water to ensure that the reactor metal did not produce H_2 . Between each *SP* experiment, the reactor were heated at 523 K during 1 day in air to extract possible H_2 solubilized in the reactor wall (Louthan and Derrick, 1975). No hydrogen was detected, except in one blank experiment.

Indeed, the blank experiment which occurred in the Ti-based reactor previously used for experiment SP#2, produced H₂ where all others blank experiments did not. This blank experiment was conducted with 20 g of water reacted at 423 K and an Ar pressure around 10 bars. The gas phase was regularly sampled at T = 423 K and P ≈ 10 bars, before being analysed with GC. After each sampling, the reactor was flushed with Ar during 5 min to remove hydrogen leftovers before being filled with Ar back up to ~ 10 – 25 bars (in order to maintain the pressure for next measurements). Consecutive hydrogen quantities from these measurements were plotted, along with their accumulation, in Fig. S1.

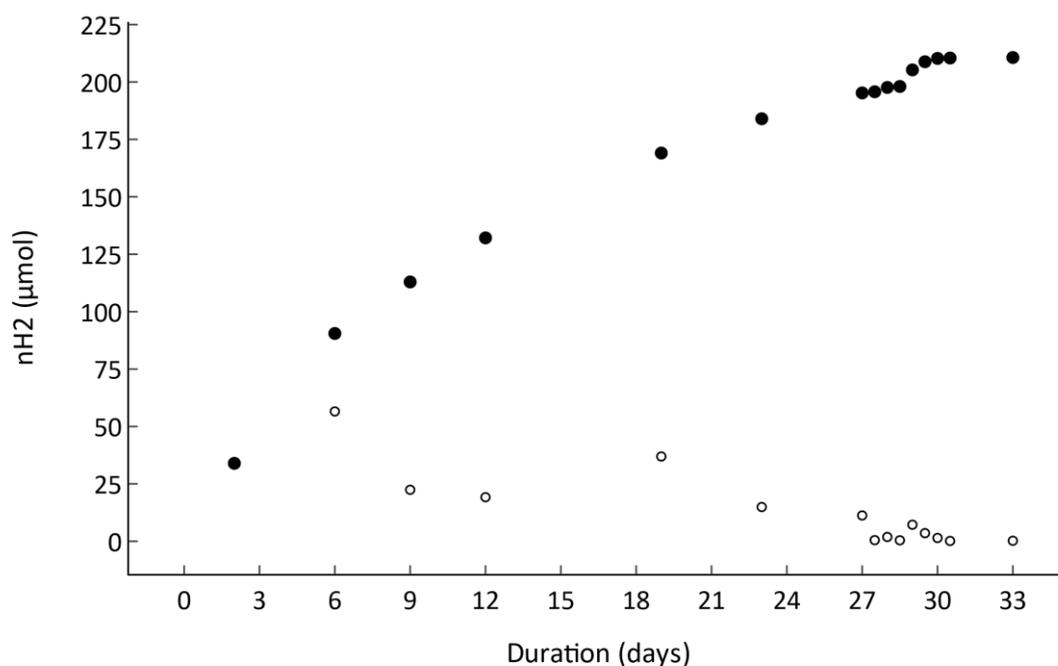


Figure S1: Hydrogen recovery from the Ti-based reactor by step degassing after SP#2 experiment. Open circles are the averaged calculated nH₂ for each sampling, while plain black circles are the cumulative sum of these values.

After 33 days, around 2.1e-4 mol of H₂ were collected (Fig. S1). It has been hypothesized that this hydrogen could constitute H₂ trapped in the reactor during SP#2 experiment. Indeed, Louthan and Derrick (1975) had shown that H₂ can solubilize into metal, and particularly stainless steel (used in some pieces of Ti-based reactors). They proposed that solubility of H₂ in stainless steel at 378.15 K (*i.e.* 105 °C, which is the run temperature for SP#2 experiment) could be 2.68e-5 mol/cm³. For instance, if water and gas are in contact with 23

cm³ of stainless steel in the reactor, 6.23e-4 mol of H₂ could be solubilized and trapped for a certain amount of time.

Another possibility would be the production of H₂ through TiO₂ reaction (not passive reactor walls).

3.6.2 Characterization techniques

H₂ gas contained in the sealed gold capsules after experiment was recovered using the method described in (Malvoisin et al., 2013). H₂ contained in the gas phase of titanium reactors was sampled with a syringe directly connected to the headspace of the reactor. The recovered gas was injected with a 250 µL gas-tight syringe in a Clarus 500 gas chromatograph (Perkin Elmer™) equipped with a polymer filled column (Restek ShinCarbon™) and a thermal conductivity detector (TCD). Argon was used as carrier gas.

The recovered sample powder was characterized by X-ray diffraction (XRD) with a Bruker D8 diffractometer. XRD patterns were collected from 10 to 80° (2θ) using CuKα radiation, and counting times of 3 s per 0.04° step (Fig. S2). XRD patterns were analysed using the Rietveld technique with the BGMN software (Doebelin and Kleeberg, 2015).

Sample powders were mounted on a double-sided carbon tape in the glove box for Scanning Electron Microscopy (SEM) imaging. They were then coated under vacuum with a 1 nm thick gold layer and characterized with a field emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM; Zeiss Ultra 55) operated at 5 to 10 kV.

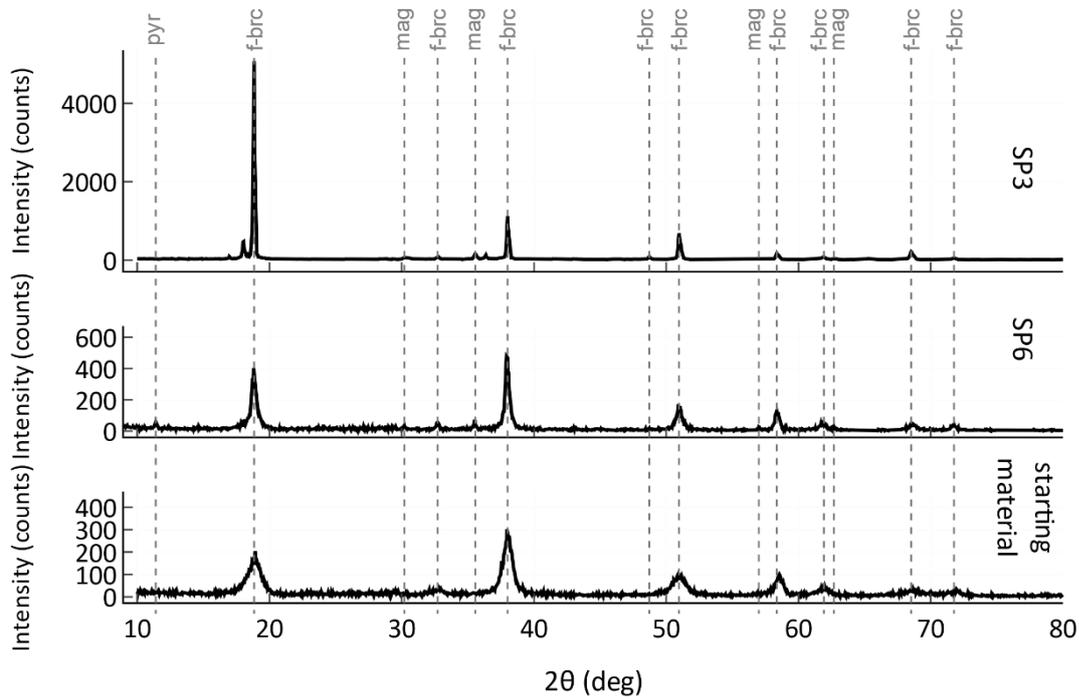


Figure S2: XRD patterns for starting material (synthetic ferroan brucite) and Runs SP#6 (378 K during 69 days) and SP#3 (473 K during 8 days). f-brc: ferroan brucite; mag: magnetite; pyr: pyroaurite. CuK α radiation.

3.6.3 Estimation of the time needed to reach thermodynamic equilibrium in titanium reactors

Continuous *in-situ* pressure monitoring performed during SP experiments provided pressure evolution curves for each experiment. Pressure evolution inside titanium reactor during SP#5 is displayed in Fig. S3.

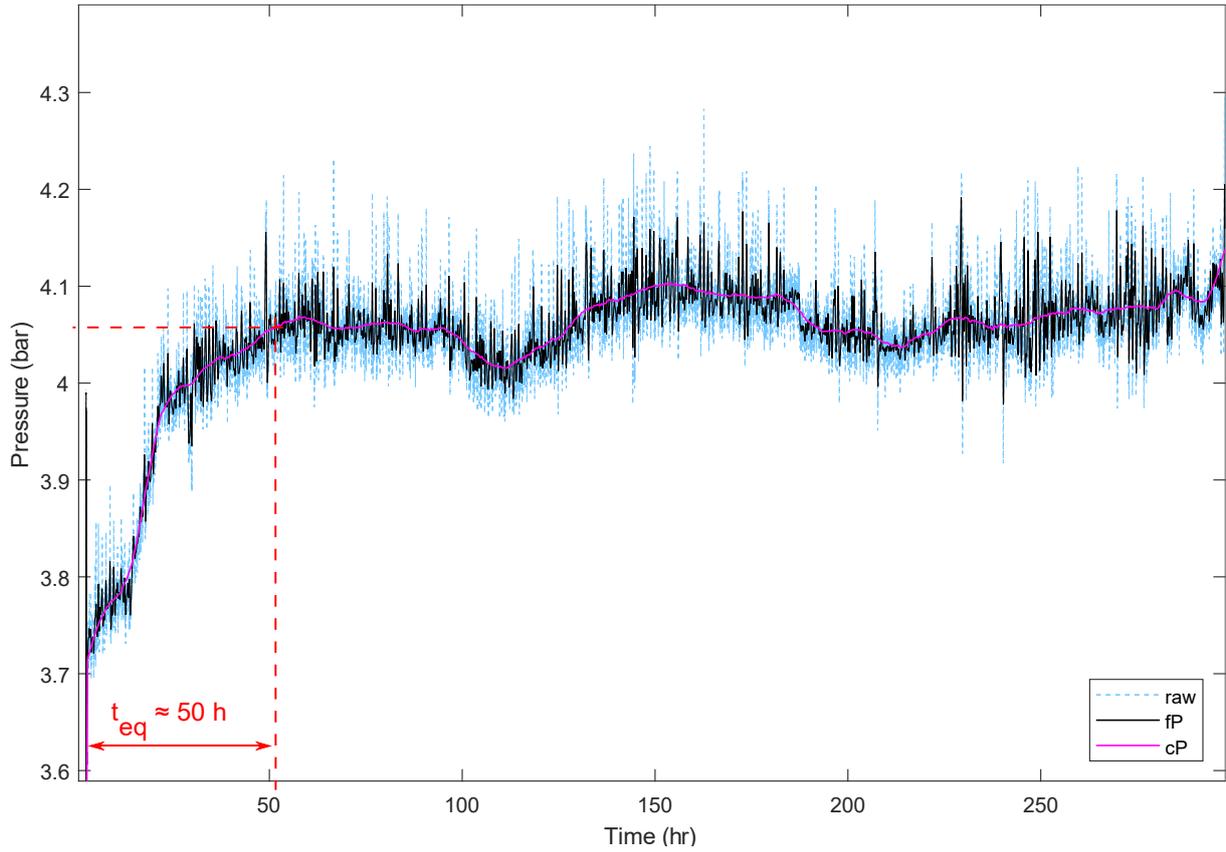


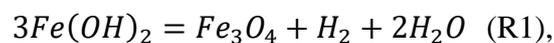
Figure S3: In situ pressure monitoring during SP#5. The light blue dotted line, the black solid line and the plain pink curve corresponds to the raw pressure data, the pressure filtered with a low pass filter, and the smoothed filtered pressure, respectively. t_{eq} , the time needed to reach ~95 % of the hydrogen partial pressure at the equilibrium, was graphically determined as shown with red dashed lines.

The hydrogen partial pressure, P_{H_2} , and the corresponding number of moles, n_{H_2} , were not computed from the *in-situ* pressure monitoring, because, as illustrated in Fig. S3, the noise on raw pressure data (grey dotted curve) amounted to ~ 0.3 bars where the differential pressure generated during reaction was approximately $4.1 - 3.7 = 0.4$ bars (plain black curve).

However, the time needed to reach ~ 95 % of the hydrogen partial pressure at equilibrium, $P_{H_2,eq}$, was graphically determined (red annotations in Fig. S3) for each SP experiments and used to constrain the kinetics of ferroan brucite oxidation.

3.6.4 H₂ production rate law

Considering the reaction of oxidation of the ferrous pole of ferroan brucite, leading to precipitation of magnetite and H₂ generation:



the hydrogen production rate (r) can be written, following Lasaga (1998), as:

$$r = \frac{d^{n_{H_2}}}{dt} = r_0 \times \left(1 - \frac{Q}{K_e}\right) \quad (\text{E1})$$

with $r_0 = k_0 \times S \times \exp\left(\frac{-Ea}{R \times T}\right)$, where n_{H_2} is the number of moles of H_2 evolving as a function of time t , m_{brc} is the initial mass of ferroan brucite, k_0 is a kinetic constant, S is the $Fe(OH)_2$ specific surface area, R is the gas constant, T is the temperature, and Q and K_e are the reaction quotient and the equilibrium constant of Reaction (1). Q is computed by assuming that the fugacity in H_2 is equal to its partial pressure (P_{H_2}) and that the activity of $Fe(OH)_2$ in ferroan brucite is equal to its molar fraction ($X_{Fe(OH)_2}$): $Q = \frac{P_{H_2}}{X_{Fe(OH)_2}^3}$. Noting that $P_{H_2} = \frac{n_{H_2} \times R \times T}{V}$ and $X_{Fe(OH)_2} = \frac{n_{Fe,i} - 3n_{H_2}}{n_{Fe,i} - 3n_{H_2} + n_{Mg}}$ with $n_{Fe,i}$ and n_{Mg} the initial numbers of moles of Fe and Mg in ferroan brucite, respectively, allow to express $\frac{Q}{K_e}$ and rewrite equation (E1) to express r as a function of n_{H_2} only as:

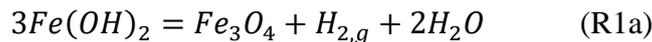
$$r = \frac{d^{n_{H_2}}}{dt} = \frac{r_0}{f(n_{H_2}(t))} \quad (\text{E2})$$

$$\text{where } f(n_{H_2}(t)) = \frac{1}{1 - \frac{n_{H_2}(t)}{n_{H_2,eq}} \times \left(\frac{(n_{Fe,i} - 3n_{H_2,eq})(n_{Fe,i} - 3n_{H_2}(t) + n_{Mg})}{(n_{Fe,i} - 3n_{H_2,eq} + n_{Mg})(n_{Fe,i} - 3n_{H_2}(t))} \right)^3}$$

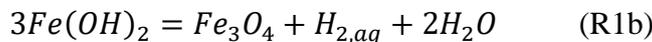
Finally, the equation $\frac{1}{r_0} \times f(n_{H_2}(t)) \times d \frac{n_{H_2}}{m_{brc}} = dt$ has been numerically integrated using Matlab. Then the resulting curves have been fitted to our data using a least squared method to determine r_0 (in mol/s/g). Plotting $\ln(r_0)$ versus $1/T$ allows to retrieve the activation energy Ea , and the y-intercept yields the product $k_0 \times S$ (with k_0 in mol/m²/s and S in m²/g).

3.6.5 Retrieval of DfH° and S° for the $Fe(OH)_2$ end-member: calculation method

Two equilibria derived from R1 have been considered:



and



with k_a and k_b their respective equilibrium constants.

Then, by definition:

$\Delta G_a(T, P) = -RT \ln(k_a)$ (E3a) and $\Delta G_b(T, P) = -RT \ln(k_b)$ (E3b), with ΔG being the Gibbs free energy in J/mol, T the temperature in K, P the pressure in Pa and R the ideal gas constant in J/K/mol.

From that point, let's consider R1b only (*Caps* experiments), still by definition:

$$\Delta G_b(T, P) = \Delta_b H(T, P) - T \Delta_b S(T, P) \quad (\text{E4b})$$

However,

$$\Delta_b H(T, P) = \Delta H_{Fe_3O_4} + \Delta H_{H_2(aq)} + 2\Delta H_{H_2O} - 3 \left(\Delta_f H^\circ_{Fe(OH)_2, Carlin} + \int_0^{T,P} \Delta_f H_{Fe(OH)_2} dT \right)$$

and

$$\Delta_b S(T, P) = S_{Fe_3O_4} + S_{H_2(aq)} + 2S_{H_2O} - 3(S^\circ_{Fe(OH)_2, Carlin} + \Delta S_{Fe(OH)_2})$$

where $\int_0^{T,P} \Delta_f H_{Fe(OH)_2} dT$ is calculated as $\Delta_f H_{Fe(OH)_2}(T, P) - \Delta_f H^\circ_{Fe(OH)_2}$ and $\Delta S_{Fe(OH)_2}$ as $S_{Fe(OH)_2}(T, P) - S^\circ_{Fe(OH)_2}$ with $\Delta_f H^\circ_{Fe(OH)_2} = -137335$ cal/mol and $S^\circ_{Fe(OH)_2} = 21.03$ cal/K/mol (data used in Klein et al., 2009). $\Delta_f H_{Fe(OH)_2}(T, P)$ and $S_{Fe(OH)_2}(T, P)$ are computed for each experiment with SUPCRT, still from thermodynamic data used in Klein et al. (2009).

Now, in order to combine E3b and E4b, let us introduce:

$$A(T, P) = \Delta H_{Fe_3O_4} + \Delta H_{H_2(aq)} + 2\Delta H_{H_2O} \text{ in cal/mol}$$

$$B(T, P) = T \left(S_{Fe_3O_4} + S_{H_2(aq)} + 2S_{H_2O} \right) \text{ in cal/mol}$$

$$C(T, P) = -RT \ln(k_b) / 4.184 \text{ in cal/mol}$$

$$D(T, P) = T \Delta S_{Fe(OH)_2} \text{ in cal/mol}$$

and finally, $E(T, P) = \int_0^{T,P} \Delta_f H_{Fe(OH)_2} dT$ in cal/mol, which are all known variables calculated with SUPCRT using once again the database slop98.dat and thermodynamic data from Klein et al. (2009) for $Fe(OH)_2$.

In the end, the desired equation writes:

$$T \times S^\circ_{Fe(OH)_2, Carlin} - \Delta_f H^\circ_{Fe(OH)_2, Carlin} = \frac{C-A+B}{3} + E - D \quad (\text{E5})$$

where $S^{\circ}_{Fe(OH)_2,Carlin}$ and $\Delta_f H^{\circ}_{Fe(OH)_2,Carlin}$ are the new optimized standard thermodynamic constant to be determined.

This equation with two unknowns can be written for all *Caps* and *SP* experiments (using the same method but considering $H_{2,g}$), provided that they reach thermodynamic equilibrium, leading to the following matrix system:

$$\begin{pmatrix} -1 & T_{caps1} \\ \vdots & \vdots \\ -1 & T_{SP6} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta_f H^{\circ}_{Fe(OH)_2,Carlin} \\ S^{\circ}_{Fe(OH)_2,Carlin} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{C_{caps1} - A_{caps1} + B_{caps1}}{3} + E_{caps1} - D_{caps1} \\ \vdots \\ \frac{C_{SP6} - A_{SP6} + B_{SP6}}{3} + E_{SP6} - D_{SP6} \end{pmatrix}$$

This system has been inverted with Matlab returning $\Delta_f H^{\circ}_{Fe(OH)_2,Carlin} = -138301$ cal/mol and $S^{\circ}_{Fe(OH)_2,Carlin} = 22.03$ cal/K/mol (couple of solution which satisfy best the system in the least squared way). Thus, $\Delta_f G^{\circ}_{Fe(OH)_2,Carlin} = -119007$ cal/mol and these are the values used to simulate produced hydrogen quantities with PHREEQC. A graphic comparison between thermodynamic data used in this study and the one used by Klein et al. (2009) is presented in Fig. S4.

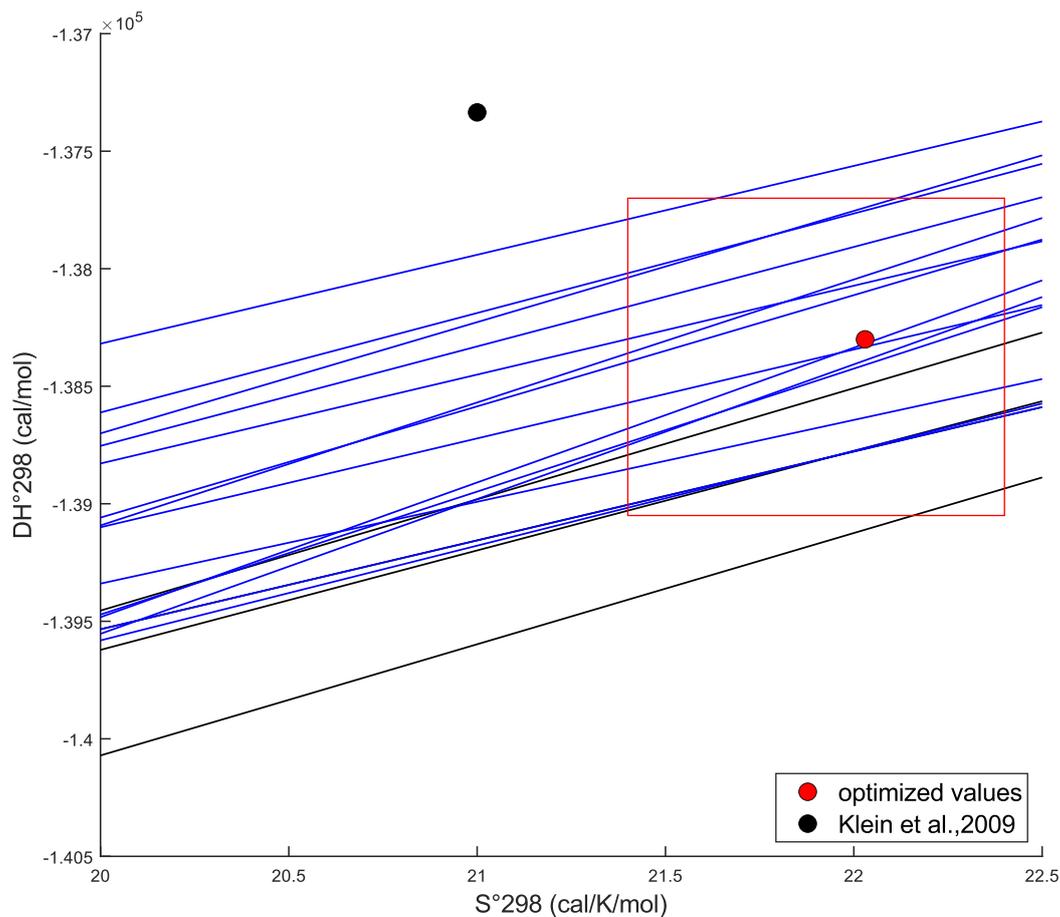
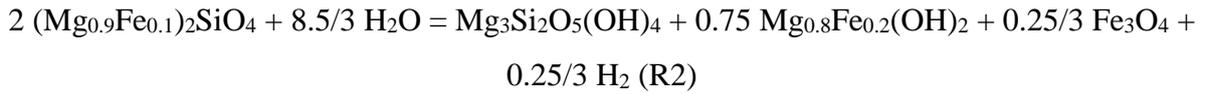


Figure S4: Variation of $\Delta H^\circ \text{Fe}(\text{OH})_2$ and $S^\circ \text{Fe}(\text{OH})_2$ for capsules experiments (blue lines) and titanium reactor experiments (black lines). The combination of $\Delta H^\circ \text{Fe}(\text{OH})_2$ and $S^\circ \text{Fe}(\text{OH})_2$ proposed by Klein et al., 2009, is marked with a black circle while the optimized values proposed in this study are presented with a red circle. The red rectangle contains the possible $\Delta H^\circ \text{Fe}(\text{OH})_2$ and $S^\circ \text{Fe}(\text{OH})_2$ couples which would have comply with at least one of the experimental data.

3.6.6 Numerical modelling H₂ production during serpentinized dunite alteration

A numerical model was developed to determine the contribution of both olivine and ferroan brucite to H₂ production during the reaction of a moderately serpentinized dunite at 90°C. The initial composition of the serpentinized dunite was determined by assuming that half of the olivine was already serpentinized according to the following reaction (initial serpentinization degree of 50%):





This leads to an initial assemblage with molar fractions in ferroan brucite, olivine, serpentine and magnetite of 20 mol.%, 52 mol.%, 26 mol.% and 2 mol.%, respectively.

The production of H_2 during serpentinized dunite alteration at 90°C was considered to depend on three processes: 1) ferroan brucite alteration; 2) olivine serpentinization; 3) H_2 leakage due to fluid flow or diffusion.

Regarding 1), ferroan brucite was considered to form magnetite according to reaction (R1) at the rate provided in equation (E1). The value of $n_{\text{H}_2,eq}$ required in this latter equation was computed with a Phreeqc simulation of equilibrium calculation in an assemblage of ferroan brucite + magnetite + chrysotile. The `llnl.dat` database modified with thermodynamic data for ferroan brucite derived in section 5 was used.

Olivine serpentinization (2) was modelled according to reaction (R2). The rate of H_2 production was considered to be controlled by olivine dissolution and modelled with the following surface-dependent zero-order rate law:

$$\frac{d n_{\text{H}_2ol}}{dt} = - \left(\frac{1}{24} \right) \frac{d n_{olivine}}{\partial t} = k_{ol} \cdot SS \cdot M_{olivine} \cdot n_{olivine}(t) \quad (\text{E6})$$

where n_{H_2ol} and $n_{olivine}$ are the number of moles of H_2 produced during reaction (R2) and of olivine in the serpentinized dunite, respectively. k_{ol} is the reaction rate constant calculated as $\frac{k_{MD}}{SS_{MD}}$ with k_{MD} the maximum reaction constant provided in McCollom and Donaldson (2016) for H_2 production during olivine serpentinization at 90°C ($3.2 \cdot 10^{-16}$ mol H_2/g olivine/s) and SS_{MD} the specific surface area of the olivine used in McCollom and Donaldson (2016; $0.59 \text{ m}^2/\text{g}$ olivine). SS is the specific surface area of olivine calculated with the relationship provided in Brantley and Mellott (2000) for a grain size of $500 \mu\text{m}$ which is typical for serpentinized dunites in ophiolites (Malvoisin et al., 2017). One should note that, on the contrary to ferroan brucite alteration rate (equation E1), n_{H_2ol} does not depend on the total amount of H_2 , n_{H_2} . This is consistent with thermodynamic predictions of complete olivine reaction even at high activity in H_2 (e.g. McCollom and Bach, 2009). Ferroan brucite formed during olivine serpentinization (reaction (R2)) is also added to the amount of ferroan brucite available for H_2 production (process 1).

The leak in H₂ (3) was modelled as proportional to the H₂ concentration in the fluid expressed as the number of moles of H₂ in the fluid over the mass of water in contact with the rock at each timestep (m_{water}):

$$\frac{d n_{H_2 leak}}{dt} = - \frac{n_{H_2}}{m_{water}} J \quad (E7)$$

J is assumed here as a constant. For modelling fluid flow, it corresponds to the rate of water renewal. In this latter case, a cumulative water to rock ratio can be calculated as the integral of J over time. Moreover, fluid flow also induces Mg, Si and Fe transport as aqueous species. The solubilities of Mg, Fe and Si in the fluid at the equilibrium with serpentinized dunite were retrieved from the thermodynamic calculation performed with Phreeqc in (1). The solubility in Mg of $6.2 \cdot 10^{-5}$ mol/kg at 90°C is approximately 4 and 5 orders of magnitude higher than for Si and Fe, respectively. Ferroan brucite is thus predicted to be the main phase dissolved during the simulation. The product of Mg solubility by the cumulative water to rock ratio was used to estimate the extent of ferroan brucite dissolution associated with fluid flow.

For modelling diffusion, J can be expressed as:

$$J = \frac{D\rho A}{z} \quad (E8)$$

where D is the diffusion coefficient of H₂ in an aqueous fluid, ρ is the water density and A is the area of an horizontal section which can be calculated by considering that the rock volume occupies a cube with two of its faces parallel to the surface. Combining equations (E7) and (E8) and assuming $n_{H_2} = 0$ at the surface allow to retrieve the Fick's first law of diffusion. A maximum of $\frac{d n_{H_2 leak}}{dt}$ for diffusion can be estimated by using $n_{H_2} = n_{H_2 eq}$, D corresponding to H₂ diffusion in a free fluid (no tortuosity; $5 \cdot 10^{-9}$ m²/s at 25°C), $z = 2500$ m by using a geothermal gradient of 30°C/km, $\rho = 1000$ kg/m³ and $A = 5.6 \cdot 10^{-6}$ m²/g rock. With these values, the maximum diffusive flux of H₂ is of $2.7 \cdot 10^{-14}$ mol/day/g rock.

Equations (E1), (E6) and (E7) constitute a system of three differential equations. This system was numerically solved with an adaptative timestep depending on the maximum of n_{H_2} variation for each process.

4 Vers un changement d'échelle permettant d'estimer la production d'hydrogène dans le bassin de São Francisco

Nous avons donc montré que la production de quantités non négligeables d'hydrogène naturel abiotique est possible au cours de réactions hydrothermales ayant pourtant lieu à des températures faibles (entre 75 et 200 °C). De plus, dans le cas de l'oxydation hydrothermale de la brucite ferreuse, les vitesses de réactions s'avèrent être rapides, et l'équilibre thermodynamique peut être atteint en seulement ~ 2 mois de réaction à 105°C (Fig. 3.6 A), ou bien au bout de ~10 – 100 heures pour des températures plus élevées (Table 3.1). Cependant, la quantité d'hydrogène dans le système à l'équilibre demeure modeste.

Maintenant, nous sommes en mesure de changer d'échelle et de proposer une estimation des quantités d'hydrogène pouvant être produites dans le bassin de São Francisco, au Brésil, avec des contraintes d'ordre cinétique et thermodynamique, à partir de réactions d'oxydo-réduction hydrothermales du fer ferreux contenu dans certaines roches du bassin.

Partie 4. Le système hydrogène du bassin de São Francisco : caractérisation et estimation des taux de production d'H₂

Cette partie est dédiée à l'étude et à la caractérisation d'un « système hydrogène » au sein du bassin sédimentaire de São Francisco (abrégié SF dans ce manuscrit) situé dans la partie Sud-Est du Brésil. Les observations dans les puits ainsi que des mesures de surface montrent que de l'hydrogène est produite dans le bassin de SF. Dans un premier temps, une synthèse des éléments géologiques constituant le bassin de SF sera présentée et couvrira notamment la stratigraphie, les grandes structures ainsi que l'histoire géologique de ce bassin. Ensuite, en s'appuyant sur les échantillons de roches prélevées lors d'une mission de terrain dans la partie Sud du bassin de SF, la production et de la circulation de l'hydrogène dans le bassin, des sources jusqu'aux émanations de surface, seront exposées et discutées en portant une attention particulière sur l'identification de potentielles roches sources. Pour finir, en se basant sur les ordres de grandeur de production d'hydrogène établis lors de l'étude de l'oxydation de la brucite ferreuse (Partie 3), et sur quelques expériences préliminaires réalisées sur les échantillons rocheux du bassin de SF, des estimations de volumes de roches sources seront proposés afin de confirmer ou réfuter l'implication de ces roches dans la production d'H₂ observée dans ce bassin.

1 Cas d'étude : le bassin de São Francisco (Brésil)

1.1 Contexte géologique

La lithosphère continentale sud-américaine comprend une portion précambrienne et relativement stable qui n'a pas été affectée par l'orogénèse des Andes, initiée au Jurassique (Almeida et al., 2000). Au sein de cette zone se distinguent trois boucliers caractérisés par l'affleurement du socle Précambrien (Guyane, Brésil-Centre, et Atlantique, Fig. 4.1) où se regroupent deux types de lithosphère : les cratons et les systèmes de l'orogénèse Brésilienne (~ 700-450 Ma ; Machado et al., 1996). Dans le cadre de cette étude, l'orogénèse Brésilienne ne sera pas développée.

Selon la définition classique, les cratons sont des portions de continent ayant maintenu une stabilité tectonique depuis le début du Phanérozoïque, c'est-à-dire des morceaux de croûte continentale n'ayant pas été impliqués dans des processus orogéniques phanérozoïque ou plus récents (e.g., Brito-Neves and Alkmim, 1993). Les principales caractéristiques de ces cratons

sont principalement un flux de chaleur faibles et des reliefs peu importants. Ils présentent également des racines lithosphériques moins denses et anormalement épaisses (remontées mantellique actives sur ~ 370 km) souvent observées dans les complexes Archéens (e.g., Forte and Perry, 2001 ; McKenzie et al. 2015).

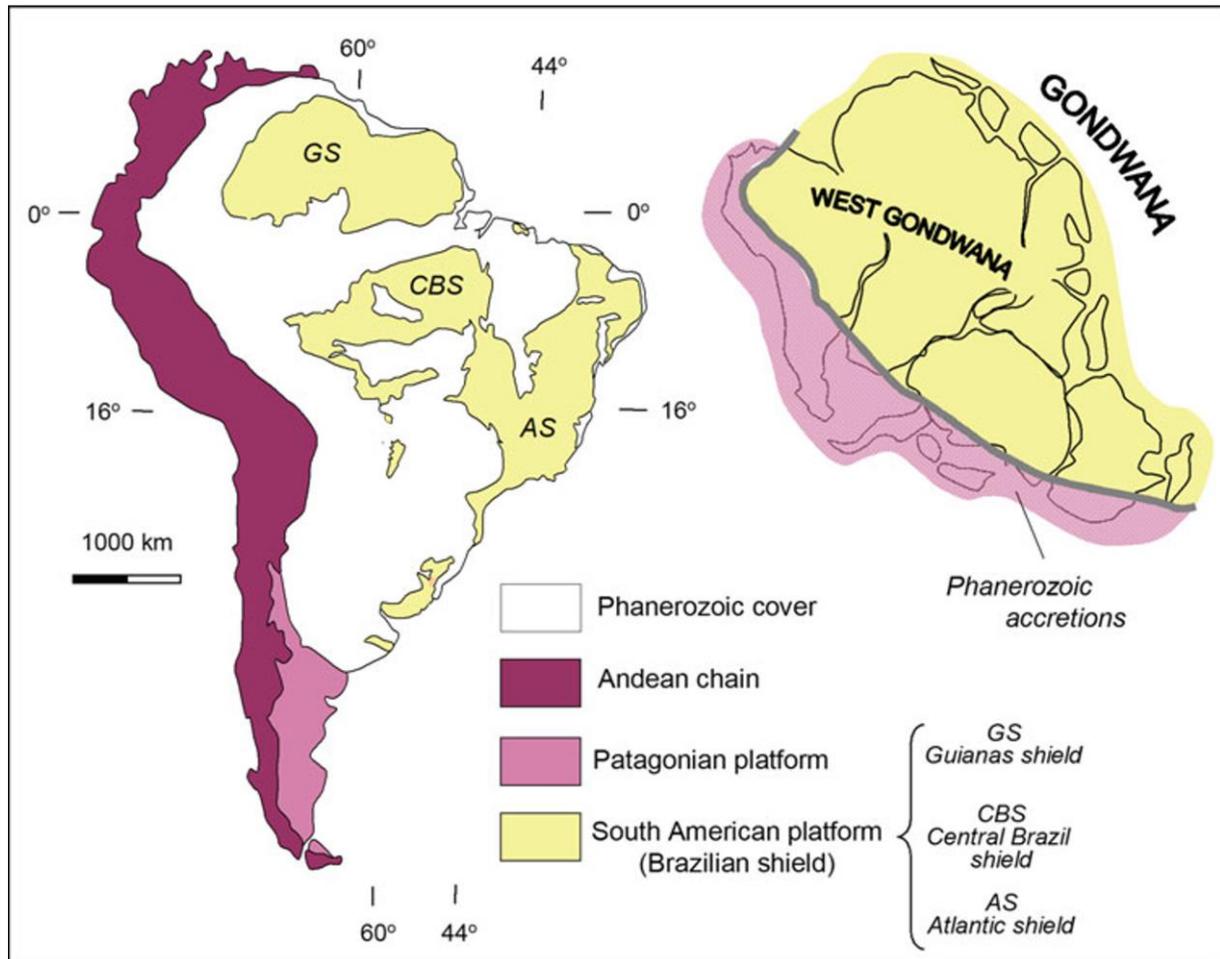


Figure 4.1 : Subdivision tectonique du continent Sud-Américain montrant différents boucliers, dont le bouclier atlantique au sein duquel se situe le craton de São Francisco. En tant que morceau du paléocontinent Gondwana, le noyau Sud-américain résulte de l'accrétion de la plateforme patagonienne ainsi que des arcs et terrains de la chaîne des Andes. Figure tirée de Heilbron et al. (2017).

1.1.1 Localisation et caractéristiques

Le craton de São Francisco, dont les limites évoquent une tête de cheval, a pour longueur et largeur maximales 1100 km et 900 km, respectivement (Fig. 4.2 a), et est drainé par le fleuve São Francisco. Son socle est composé d'assemblages lithologiques ayant plus de 1.8 Ga (Almeida, 1977) tels que des cortèges de TTG (Tonalite-Trondjémite-Granodiorite), des ceintures de roches vertes et des successions supra-crustales, exposés à l'extrémité Sud ainsi

que dans le lobe au Nord-Est du craton (Teixeira et al., 2000 ; Barbosa and Sabaté, 2004 ; Alkmim and Martins-Neto, 2012).

La couverture sédimentaire du craton est composée d'unités plus récentes que 1.8 Ga (Almeida, 1977) et se dépose dans trois domaines morphologiques distincts : le bassin de São Francisco, l'aulacogène de Paramirim, et le rift Recôncavo–Tucano–Jatobá (Fig. 4.2 c).

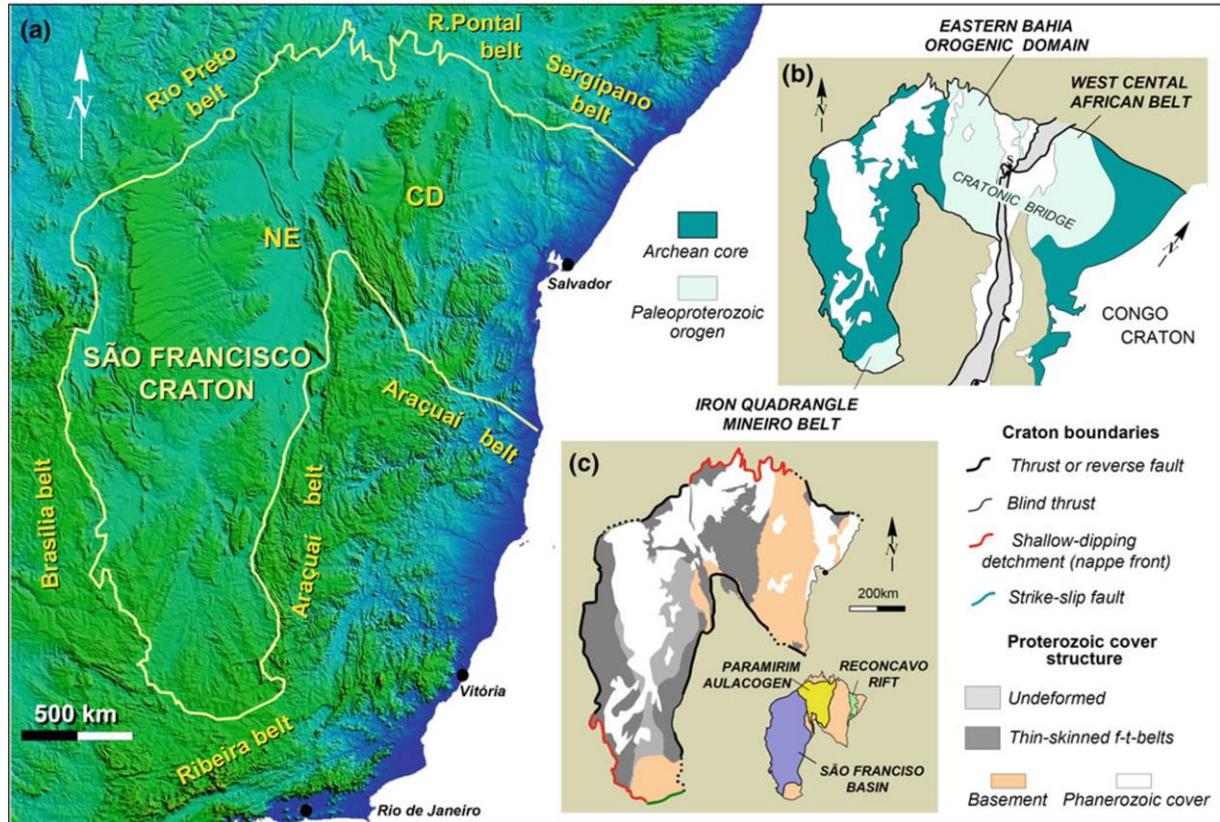


Figure 4.2 : (a) Modèle numérique du relief du Sud-Est du Brésil montrant les limites du craton de São Francisco définies notamment par des ceintures de chevauchement. NE : Nord de l'Espinhaço range, CD : Chapada Diamantina. (b) Reconstruction du Gondwana de l'Ouest montrant le craton de São Francisco-Congo avant sa division. (c) Nature structurale des limites du craton de SF et de ses principales structures. La zone violette de la carte miniature représente l'extension du bassin sédimentaire de SF. Figure provenant de Heilbron et al. (2017).

Le bassin sédimentaire de São Francisco s'est donc développé au sein du craton de SF, par dépôts successifs de couches géologiques reposant sur le socle archéen précédemment décrit. Il recoupe les états du Minas Gerais, Bahia, Tocantins, Goiás et le district fédéral de Brasília. Le bassin sédimentaire est inclus dans le craton et occupe la partie orientée Nord-Sud de ce dernier, couvrant une surface d'environ 350000 km² (Reis et al., 2017). Le bassin et le craton partagent les mêmes limites à l'Est, l'Ouest et au Nord, c'est-à-dire les reliefs des

ceintures orogéniques de chevauchements de l'Araçuaí, Brasília, et Rio Preto, respectivement (Fig. 4.2 et 4.3). La limite Sud du bassin de SF constitue une discordance érosionnelle. Au-delà de cette dernière, le socle âgé de plus de 1.8 Ga affleure.

D'après les forages réalisés, le gradient géothermique moyen mesuré dans le bassin est de 17 °C/km (Reis et al., 2017), ce qui est faible en comparaison au gradient géothermique continental moyen mondial (30 °C/km). De plus, Rocha et al (2011) ont montré que le bassin de SF reposait localement sur une lithosphère cratonique épaisse (~ 300 km), ce qui correspond au cas typique d'un bassin froid intracratonique. Par ailleurs, des inversions gravimétriques montrent que la transition croûte – manteau se situe entre 40 et 45 km de profondeur (de Oliveira, 2012) ce qui est en accord avec la carte des anomalies de Bouguer présentée en Fig. 4.3. Trois zones principales s'y distinguent : deux zones où le socle du bassin remonte proche de la surface appelées « Januária high » et « Sete Lagoas high », respectivement au nord et au sud du bassin, séparées par une troisième zone nommée « Pirapora aulacogen » au sein de laquelle la pile sédimentaire est beaucoup plus épaisse et le socle plus profond (~ 4-5 km ; Teixeira et al., 2021).

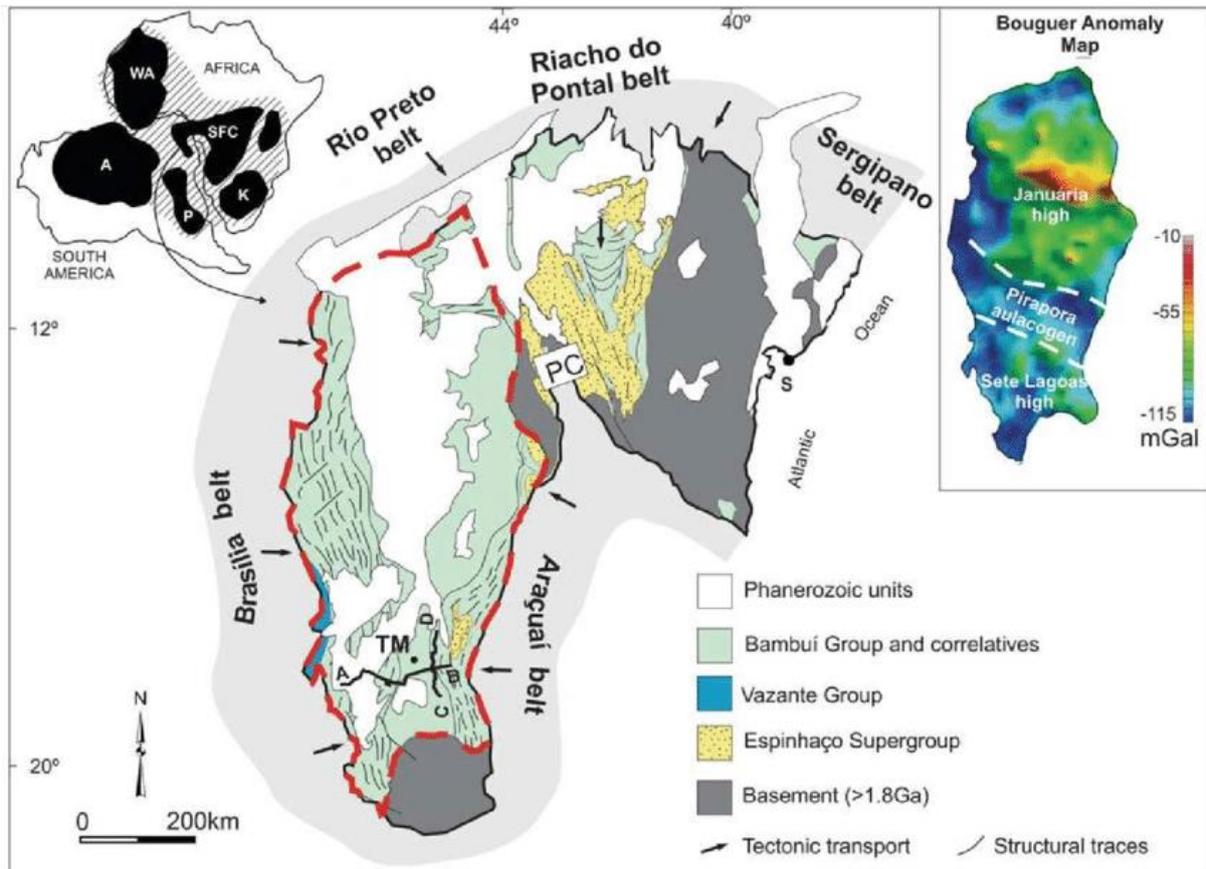


Figure 4.3 : Carte géologique simplifiée du craton de São Francisco incluant le bassin sédimentaire (pointillés rouges). Villes : TM Três Marias ; S Salvador. La carte des anomalies de Bouguer dans l'encart supérieur droit fait ressortir les principales structures du socle. Les segments noirs indiquent le tracé des coupes sismiques présentées en Fig. 4.5. PC : Paramirim Corridor. Les cratons du Gondwana (coin supérieur gauche) : A Amazonien ; P Paranapanema ; WA Ouest Africain ; SFC São Francisco-Congo ; K Kalahari. Figure tirée de Reis et al. (2017).

1.1.2 Stratigraphie

Les études de stratigraphie séquentielle (e.g., Catuneanu et al., 2005, 2012) appliquées aux strates précambriennes mettent en évidence qu'au moins trois séquences de premier ordre peuvent être identifiées dans le bassin de SF, toutes datant du Protérozoïque : i) la séquence « Paranoá-Upper Espinhaço » couvrant la période du Mésoproterozoïque, ii) la séquence « Macaúbas » au Tonien et au Cryogénien (début et milieu du Néoproterozoïque), et iii) la séquence « Bambuí » datant de l'Édiacarien (fin du Néoproterozoïque). Ces séquences protérozoïques du 1^{er} ordre sont déformées localement et sont surmontées de strates phanérozoïques discordantes, comme le groupe de Santa Fé (fin Paléozoïque), ou le groupe

regroupant les formations Areado, Mata da Corda et Urucuia (Crétacé) (Reis et al., 2017 et références incluses).

La pile sédimentaire accumulée a enregistré de nombreux évènements tectoniques majeurs (formation et démantèlement de supercontinents accompagnés par l'ouverture ou la fermeture de paléo-océans) ayant affecté le craton de SF et ses marges entre la fin du Paléoprotérozoïque et le haut Crétacé. La pile sédimentaire constitue de ce fait un objet d'étude important dans la reconstitution de l'histoire géologique du craton, ainsi que de la Terre. Une synthèse détaillée de la colonne sédimentaire du bassin est illustrée en Figure 4.4.

Figure 4.4 : Charte stratigraphique synthétique du bassin de São Francisco établie à partir des informations recueillies dans la thèse de Reis (2016), et des références citées dans cette dernière.

1.1.2.1 Socle

Le socle du bassin de São Francisco est constitué, comme mentionné dans la section précédente, de roches en place depuis plus de 1.8 Ga. Elles comprennent des complexes TTG (migmatites et gneiss), des plutons granitoïdiques, des successions de roches métamorphiques (ceinture de roches vertes) ainsi que des roches magmatiques et métasédimentaires du Paléoprotérozoïque (e.g., Dorr, 1969 ; Baltazar and Zucchetti, 2007 ; Pinho, 2008 ; Romano et al., 2013).

Les roches constitutives du socle affleurent à proximité de la limite sud du bassin sédimentaire (région du « Quadrilatero ferrifero »), ainsi que dans une fenêtre stratigraphique limitée au niveau des zones de remontée du socle de « Sete Lagoas high » et « Januária high », respectivement dans la partie Sud et Nord du bassin de SF (Reis, 2016 ; Reis et al., 2017).

1.1.2.2 Séquence Paranoá-Upper Espinhaço

La séquence Paranoá-Upper Espinhaço se dépose au Mésoprotérozoïque jusqu'au début du Néoprotérozoïque et consiste en une succession de comblements de rifts (structures faillées) et de synclinaux (non faillés). Ces dépôts s'accompagnent latéralement par le comblement d'un bassin de type rift-marge passive qui se développe en bordure Ouest de la plaque de São Francisco. Cette séquence est globalement constituée de roches silicoclastiques, qui laissent place à des pélites, des grès, puis des carbonates déposés en environnement marin et de plateforme. A l'Ouest (zone de la ceinture orogénique Brasília), cela comprend les sédiments du groupe Paranoá, tandis qu'à l'Est (zone de la ceinture orogénique Araçuaí), cela inclut les strates du supergroupe Espinhaço (contenant notamment le groupe Conselheiro Mata ; Fig. 4.4 et Fig. 4.5 a).

La séquence Paranoá-Upper Espinhaço peut être divisée en deux séquences du second ordre : la première séquence basale en contexte de rift, la seconde en contexte de marge passive (Fig. 4.6). La séquence basale de rift est composée d'une succession de grès et conglomérats fluviaux/deltaïques mal triés. Ces sédiments sont recoupés par des intrusions mafiques formant des sills et des dykes (Reis et al., 2017). Ces unités sont surmontées par un épais dépôt de grès éolien (Formation Galho do Miguel du supergroupe Espinhaço) marquant un changement de régime de la subsidence du bassin. Cette phase de subsidence thermique est suivie d'une intrusion marine permettant le dépôt de la seconde séquence de deuxième ordre qui est représenté à l'Ouest par des sédiments carbonatés de facies tidaux ou de plateforme, contenant parfois des stromatolithes (Martins-Neto, 2009 ; de Alvarenga et al., 2012). Dans la moitié Est

du bassin de SF, cette séquence correspond aux roches silicoclastiques et carbonatées du groupe Conselheiro Mata (Dupont, 1995 ; Lopes, 2012) (Fig 4.5 b).

Le système hydrogène du bassin de São Francisco : caractérisation et estimation des taux de production d'H₂

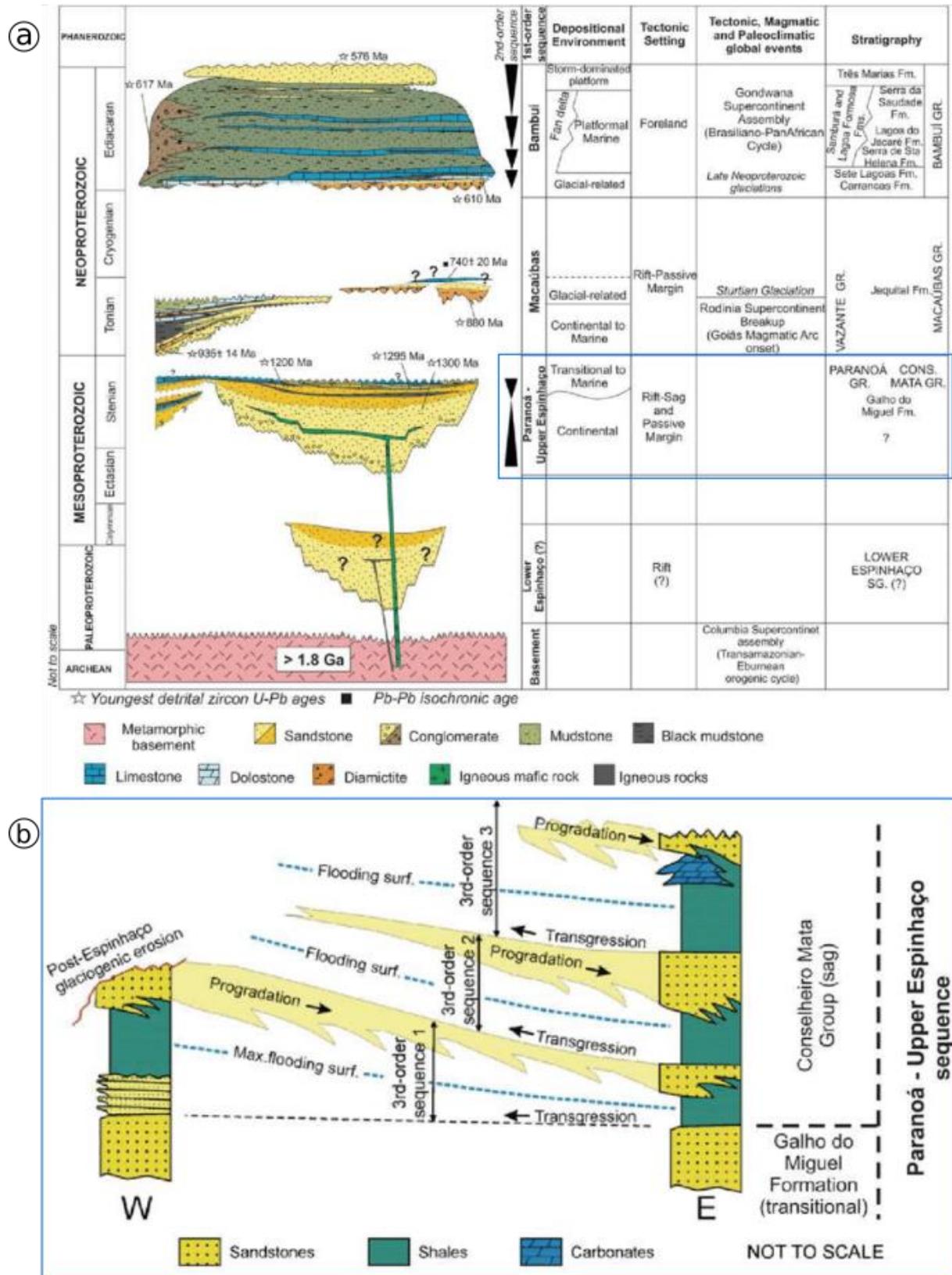


Figure 4.5 : (a) Charte stratigraphique pour la période Précambrienne du bassin de São Francisco. (b) Succession stratigraphique de la partie supérieure de la séquence de 1^{er} ordre Paranoá-Upper Espinhaço, montrant les séquences transgressives et régressives de troisième ordre (groupe Conselheiro Mata). Figure annotée d'après les figures présentées par Reis et al. (2017).

Les équivalents latéraux de cette séquence Paranoá-Upper Espinhaço dans la ceinture métamorphique Brasília sont les dépôts marins des groupes Paranoá et Canastra, constitués de roches silicoclastiques, d'argiles riches en matière organique et de carbonates stromatolithiques (Martins-Neto, 2009 ; Reis et al, 2017).

Les datations U-Pb réalisées sur des zircons détritiques donnent des âges de dépôt compris entre 1.5 et 1.0 Ga pour les groupes Paranoá et Canastra à l'Ouest (Valeriano et al., 2004 ; Rodrigues et al., 2010, 2012 ; Pimentel et al., 2011 ; Matteini et al., 2012). A l'Est, dans la ceinture métamorphique Araçuaí, les datations sur les zircons du supergroupe Espinhaço indiquent un âge maximum de dépôt d'environ 1.2 Ga (Chemale et al., 2012), tandis que les datations d'intrusions mafiques recoupant cette succession dans la même région fournissent un âge de dépôt minimum autour de 0.9 Ga. Ainsi en tenant compte de ces âges, et des datations réalisées sur des zircons détritiques au sein même du bassin sédimentaire de SF (âge maximum de 1.3 Ga ; Lopes, 2012 ; Reis et al., 2014 ; Kuchenbecker et al., 2015), la séquence Paranoá-Upper Espinhaço s'est déposée entre 1.3 et 0.9 Ga (Fig. 4.5 a).

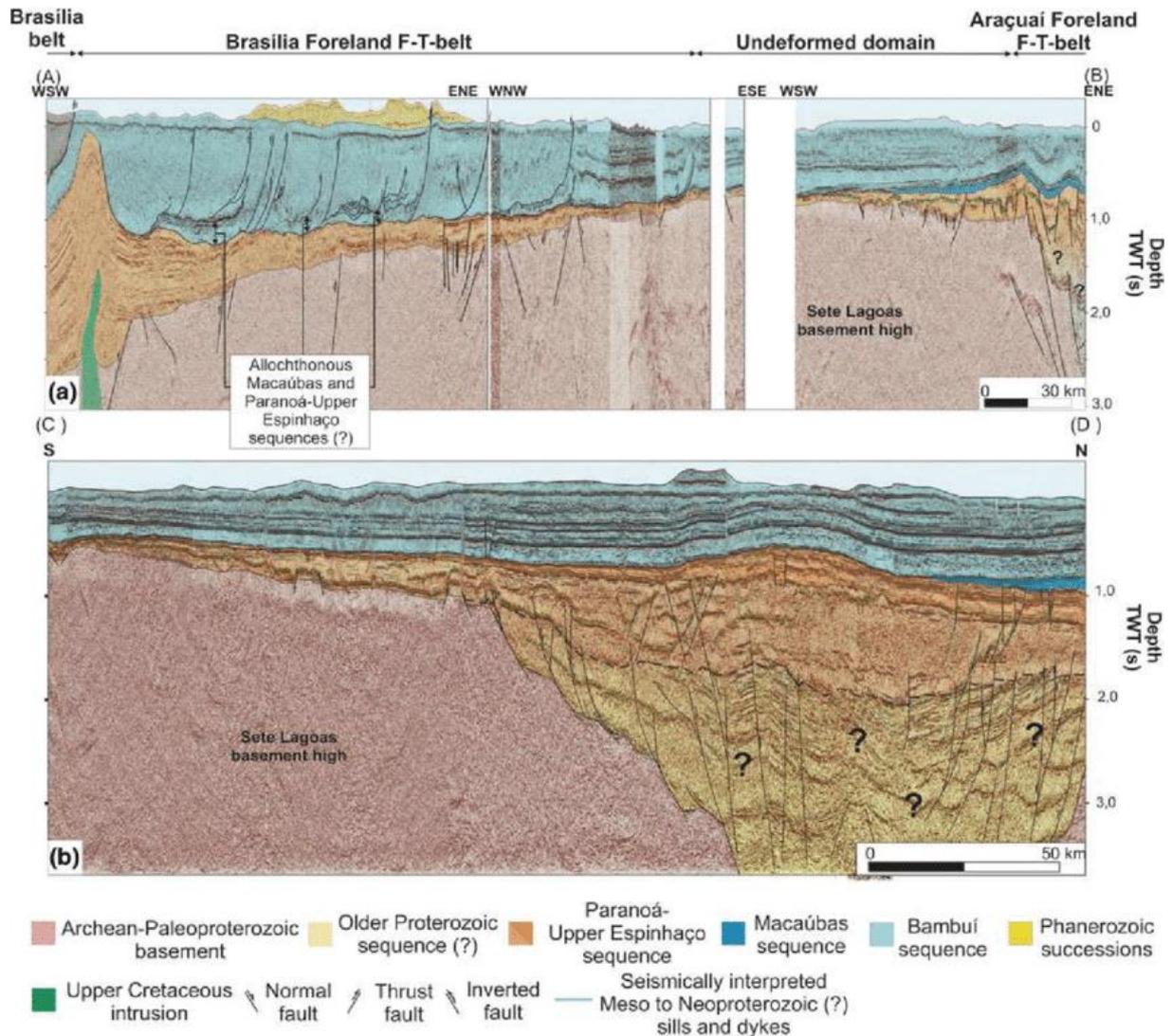


Figure 4.6 : Profils sismiques localisés au sud du bassin de SF, le long des sections AB et CD présentées en Fig. 4.3. (a) Distribution des principales unités stratigraphiques et structures majeures des ceintures de plis et de chevauchements Brasília et Araçuaí (Néoprotérozoïque). (b) Géométrie de la remontée du socle de « Sete Lagoas » au sud et du Pirapora aulacogen au nord. Les strates beiges marquées par les « ? » constitueraient le Lower Espinhaço qui n'affleure nulle part dans le bassin. Les profondeurs sont données en temps double. Figure extraite de Reis et al. (2017).

1.1.2.3 Séquence Macaúbas

Datant du Néoprotérozoïque, la séquence Macaúbas (1^{er} ordre) contient la formation Jequitáí (Dardenne, 1978) surmontée d'unités silicoclastiques dans la partie centrale et ouest du bassin de São Francisco. La séquence s'épaissit vers l'Est du bassin ainsi qu'à l'Ouest où elle semble associée aux successions Néoprotérozoïques du groupe Vazante (équivalent latéral). La base de cette séquence est souvent associée à des dépôts syntectoniques marqués par des failles normales (Reis et al., 2017).

Les strates glaciogéniques du Jequitá s'accumulent en bordure des anticlinaux régionaux à l'Est du bassin et atteignent jusqu'à 300 m d'épaisseur (Karfunkel and Hoppe, 1988 ; Uhlein et al., 2004). Elles contiennent des diamictites (dépôts chaotiques glaciaires contenant des particules enchâssées dans une matrice), des grès, et des pélites correspondant à un environnement de dépôt fluvio-glaciaire (Martins-Neto and Hercos, 2002). La formation Jequitá est interprétée comme l'enregistrement des dépôts accumulés au cours des cycles rift/marge passive au niveau des bordures de la plaque de São Francisco (Ulhein et al., 2004), probablement lors d'un évènement glaciaire planétaire durant le Cryogénien (Reis et al., 2017 ; Fig. 4.4).

Ensuite, la séquence de 1^{er} ordre Macaúbas comprend jusqu'à 800 m de dépôts marins peu profond dans la portion Ouest du bassin. Ces couches sont composées à la base d'argiles qui sont progressivement remplacées vers le haut par des grès deltaïques fins à moyen bien triés, parfois entrecoupées de bancs peu épais de conglomérats. Ces dépôts varient latéralement dans le groupe Vazante, affleurant à proximité de la bordure Ouest du bassin et comprenant des successions d'environ 5000 m dominées par des carbonates marins et des roches silicoclastiques, localement entrecoupées par des bancs de conglomérats, grès, et dépôts contenant du phosphore ou des diamictites (Fig. 4.3 et 4.5) (Dardenne, 2000 ; Martins-Neto, 2009). Le groupe Vazante est interprété comme les successions de remplissage de bassins de marge passive et son âge de dépôt, contraint par la méthode U-Pb sur des zircons de sa formation basale Rocinha, est estimé à 930 Ma (Rodrigues et al., 2012).

En bordure Est du bassin, au niveau de la ceinture orogénique Araçuaí, l'équivalent latéral de la séquence Macaúbas se présente sous la forme de dépôts glaciaires et post-glaciaires de métasédiments du groupe Macaúbas (Uhlein et al., 1999 ; Martins-Neto and Hercos, 2002 ; Martins-Neto, 2009 ; Babinski et al., 2012). Ces derniers contiennent des strates épaisses de grès, pélites, diamictites glacio-marines, de roches volcaniques, de carbonates, de BIFs (Banded Iron Formation) et quelques reliques d'ophiolites (Reis et al., 2017).

Selon les données obtenues au sein du bassin de SF, la séquence Macaúbas s'est probablement déposée entre 880 et 740 Ma. L'âge maximum de dépôt (880 Ma) déterminé sur des zircons détritiques de la formation Jequitá est en accord avec les âges calculés pour le groupe Vazante. L'âge minimum de 740 Ma a quant à lui été calculé par une isochrone Pb-Pb obtenue dans les carbonates à la base du groupe Bambuí (Babinski et al., 2007) en discordance sur le socle au Sud du bassin. Cependant, ces âges sont source de débats. Par exemple, ils ne

sont pas compatibles avec les interprétations des successions de dépôts des équivalents latéraux du Macaúbas affleurant dans la ceinture métamorphique de l'Araçuaí, qui suggèrent un âge de dépôt < 730 Ma (Kuchenbecker et al., 2015).

1.1.2.4 Séquence Bambuí

La séquence du 1^{er} ordre Bambuí couvre la plus grande portion du bassin de SF et contient uniquement le groupe Bambuí (ainsi les termes « séquence » et « groupe » Bambuí désignent les mêmes objets géologiques). Ce dernier est composé de carbonates, pélites, grès, et conglomérats associés (Reis et al., 2017). Cette séquence est interprétée comme l'enregistrement d'une étape de bassin d'avant-pays survenue à l'Édiacarien, initiée par la surcharge lithosphérique causée par le soulèvement des ceintures Brasília et Araçuaí sur la plaque tectonique de São Francisco (Alkmim and Martins-Neto, 2001 ; Alkmim et al., 2011). Sur les profils sismiques présentés en Fig. 4.6, la séquence Bambuí présente une géométrie typique de « cale » (wedge-shaped) et son épaisseur varie de quelques centaines de mètres à l'Est, à ~ 3000 m dans la zone supposée d'avant-fosse à l'Ouest.

La séquence Bambuí regroupe 4 séquences émerives (ou type « hauts-fonds ascendants », c'est-à-dire une succession de dépôts aux environnements de moins en moins profonds) du 2^{ème} ordre, ininterrompues sur plusieurs zones du bassin, et comprenant le sous-groupe Paraopeba et la formation Três Marias (Fig. 4.4) (Dardenne, 1978, 1981). La séquence Bambuí inclut également l'unité basale des Conglomérats Carrancas associée avec de fins bancs de grès fluviaux fins à grossiers. Ces sédiments sont interprétés comme une succession de « lowstand system tract » (i.e., des dépôts accumulés à l'initiation d'une augmentation du niveau marin relatif) n'apparaissant que dans quelques chenaux creusés dans le socle dans la partie Sud-Est du bassin de SF (Vieira et al., 2007).

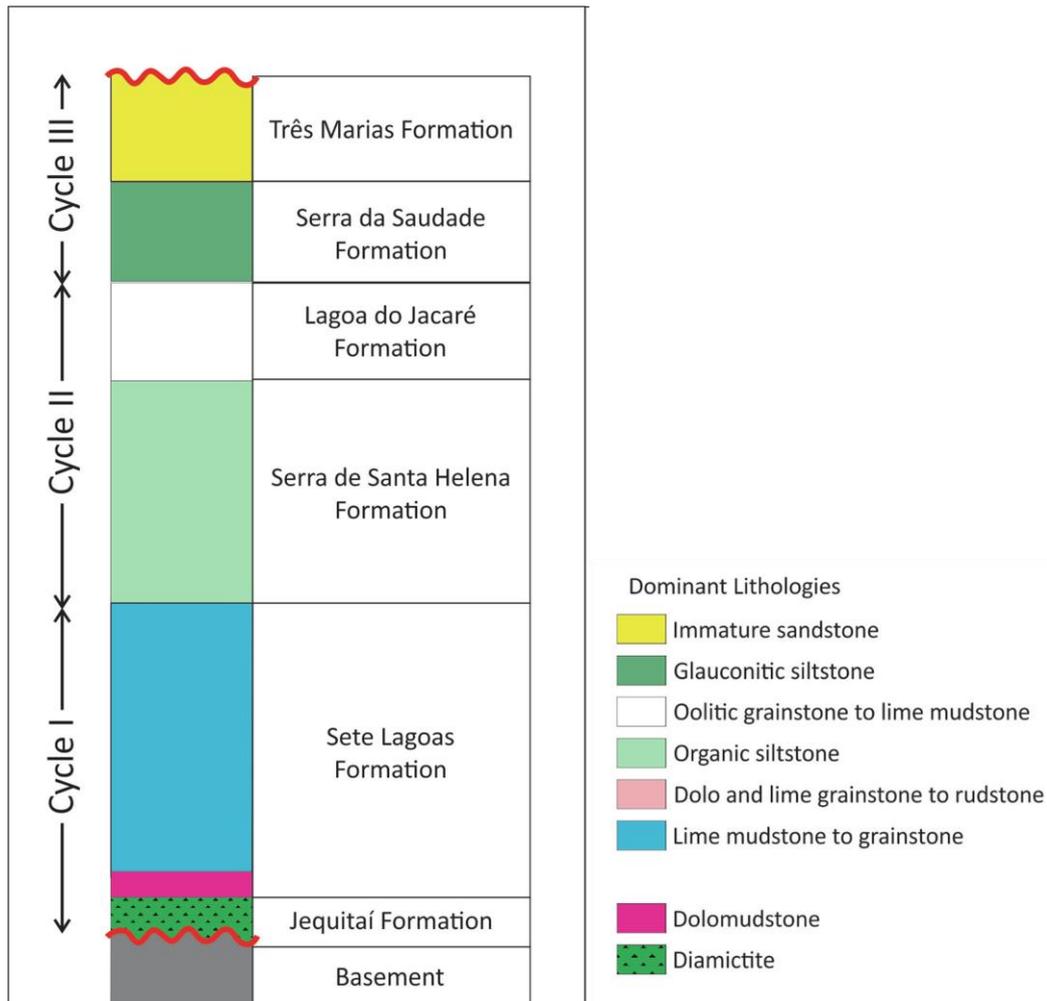


Figure 4.7 : Colonne stratigraphique simplifiée du Bambuí. Modifiée d'après DaSilva et al. (2022)

Parmi ces 4 séquences du 2^{ème} ordre, la séquence basale comprend une succession de diamictites glaciogéniques et de tillites surmontées par une couverture carbonatées post-glaciaire et un banc épais de calcaires et dolomites stromatolithiques marins peu profond (Fig. 4.7 et 4.8). Ces roches correspondent respectivement aux formations Carrancas et Sete Lagoas (Vieira et al., 2007 ; Iglesias and Uhlein, 2009). Les trois séquences émerives du 2^{ème} ordre restantes viennent se déposer sur les sédiments glaciaires et comprennent les formations Sete Lagoas (partie supérieure), de Serra de Santa Helena, Lagoa do Jacaré, Serra de Saudade et de Três Marias (Dardenne, 1978, 1981). A l'Est et au centre du bassin, les deuxièmes et troisièmes séquences du 2^{ème} ordre sont constituées de bancs pélitiques de quelques centaines de mètres qui sont progressivement remplacés vers le haut par des dépôts de plateforme carbonatée. En revanche, la séquence sommitale du 2^{ème} ordre comprend principalement des dépôts silicoclastiques marins à grains fins surmontés par les dépôts sableux de zone de tempête de la formation Três Marias (Fig. 4.7, Reis et al., 2017).

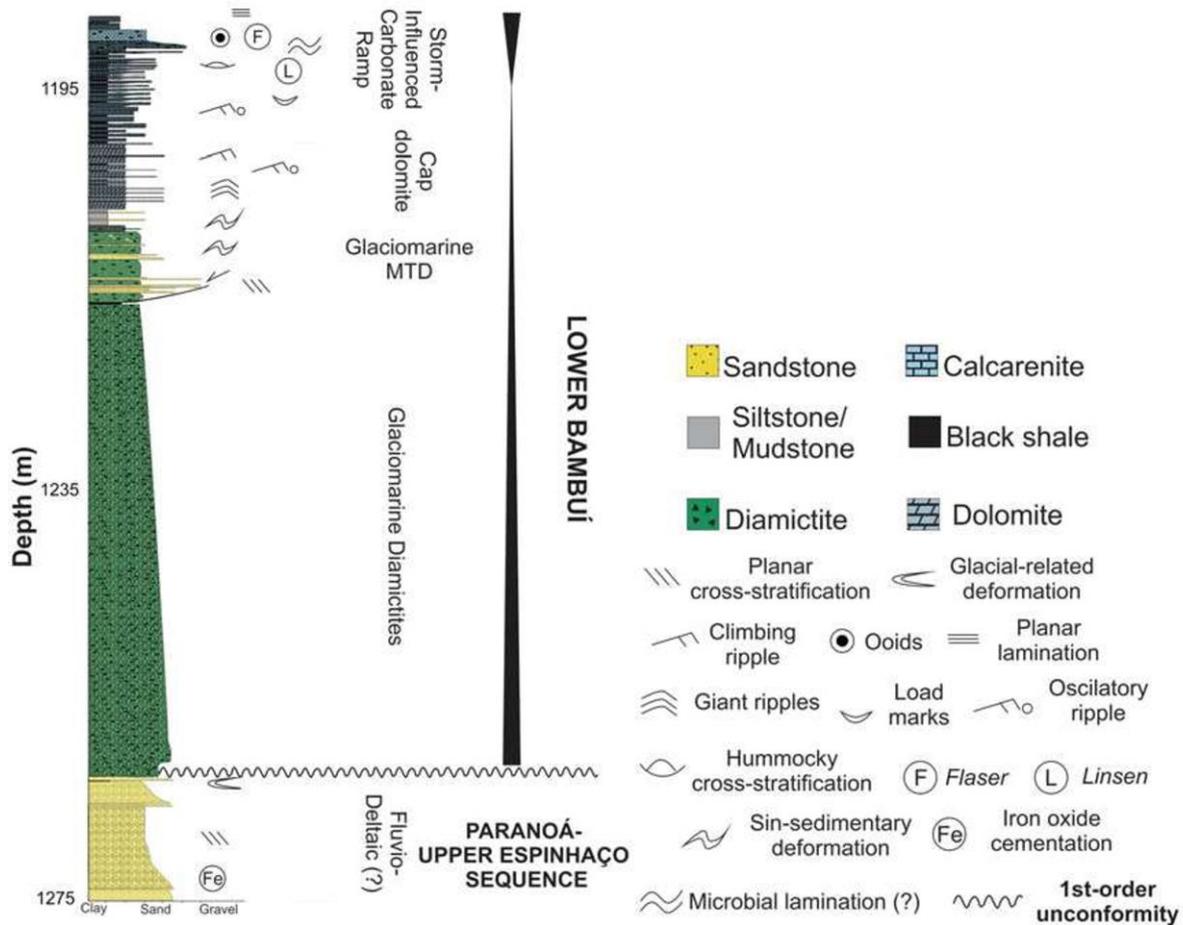


Figure 4.8 : Colonne stratigraphique (basée sur des échantillons de carottes) représentant la partie basse de la séquence Bambuí (premier ordre) dans la zone de remontée du socle « Januária high ». Se reporter au texte pour une description détaillée. Figure extraite de Reis et al. (2017).

Les équivalents latéraux de ces séquences du 2^{ème} ordre sont les dépôts silicoclastiques de fan de delta ou de fan sous-marins des formations Samburá et Lagoa Formosa dans la moitié Ouest du bassin de SF (Fig. 4.4, Castro and Dardenne, 2000 ; Dardenne et al., 2003 ; Uhlein et al., 2011). Les changements de faciès dans la séquence Bambuí reflètent la transition entre les dépôts peu profonds du renflement et ceux plus profonds, accumulés respectivement dans les parties Est-Centre et Ouest du bassin (Alkmim et al., 2011 ; Martins-Neto, 2009).

La séquence Bambuí a également des équivalents chronologiques : la formation Salitre, exposée au Nord dans l'aulacaugène Piramirim, formée de successions carbonates marins et grains détritiques fins riches en phosphates (Misi, 2001), et les formations syn-orogéniques de Rio Verde dans la ceinture orogénique Brasília, et Salinas dans la ceinture orogénique Araçuaí (Lima et al., 2002 ; Pedrosa-Soares et al., 2007 ; Rodrigues et al., 2010). La distribution régionale de ces unités suggère une probable coexistence de bassins d'avant-pays et de bassins

orogéniques marginaux dans le craton de São Francisco durant la transition Édiacarien – Cambrien.

Enfin, les âges déterminés par datation U-Pb sur des zircons du groupe Bambuí révèlent (en association avec la distribution des facies) une probable source bimodale pour l'origine des dépôts de la séquence Bambuí : une source orogénique Néoprotérozoïque associée à la ceinture Brasília à l'Ouest, et une source archéenne-protérozoïque représentée par le socle du craton. L'âge maximum de dépôt pour la majeure partie de la séquence Bambuí serait d'environ 610 Ma. Cependant, la découverte de fossiles de l'espèce *Cloudina sp.* (Warren et al., 2014) et de nouveaux zircons Édiacariens, à la base du Bambuí, indiquent un âge de 550 Ma venant contredire la précédente datation. Ce sujet est encore aujourd'hui source de débats.

1.1.2.5 Séquences Phanérozoïques

Le groupe Santa Fé

Le groupe Santa Fé est constitué d'une pile sédimentaire d'environ 180 mètres d'épaisseur incluant des diamictites, des argiles, des grès associés à des tillites et varvites, qui sont tous (dans ce cas) des dépôts érosifs glaciaires en contexte lacustre ou glacio-fluvial (Campos and Dardenne, 1997a, b). Le groupe Santa Fé n'affleure que rarement dans le bassin de São Francisco, dans les parties centrales et Nord-Ouest uniquement. Ces sédiments remplissent de larges vallées creusées dans les strates du Bambuí supérieur. Ces roches ont enregistré la glaciation Permo-Carbonifère subie par l'Ouest du Gondwana durant la fin du Paléozoïque (Sgarbi et al., 2001 ; Vesely and Assine, 2006 ; Torsvik and Cocks, 2013).

Les groupes Areado, Mata da Corda et Urucuia

Les groupes Areado, Mata da Corda et Urucuia, datant du Crétacé, constituent les unités sédimentaires les plus récentes du bassin de SF (à l'exception des alluvions et dépôts Quaternaires). Ils s'y manifestent principalement au Sud-Ouest et au Nord sous forme de séries isolées de mesas ou de plateaux (Reis et al., 2017). Ces trois groupes sont interprétés comme des manifestations intérieures au continent de l'évènement de rifting au Crétacé qui a permis le développement de l'Atlantique Sud (Sgarbi et al., 2001 ; Mohriak and Leroy, 2012).

Le groupe Areado, déposé au début du Crétacé, est composé d'une succession dominée par des sédiments sableux d'environ 300 m d'épaisseur, qui affleure principalement au Sud-Ouest du bassin (Campos and Dardenne, 1997a, b ; Sgarbi et al., 2001). Le groupe est découpé en trois formations. La formation basale Abaeté comprend une succession de sédiments

alluviaux de grains moyens à grossiers, interrompue localement par des grès et des mudstones. Ces sédiments sont surmontés par les strates lacustres discontinues de la formation Quiricó, qui contient des sédiments silicoclastiques distaux à grains fins ainsi que des dépôts turbiditiques et de fines couches de schistes noirs (black shale) (Sgarbi et al., 2001 ; Fragoso, 2011). Enfin la formation sommitale Três Barras correspond aux dépôts fluviaux à fluviaux-deltaïques de grès, ainsi que d'épaisses couches de sédiments éoliens. Fragoso (2011) regroupe les dépôts du début du Crétacé en deux séquences délimitées par des discordances. La séquence la plus basse contient la quasi-totalité des sédiments du groupe Areado et serait associé à un contexte de rift. Elle serait alors surmontée par la seconde séquence, composée de sédiments éoliens, et associée soit à une étape de fin de flexion post-rift, soit à une phase de subsidence indépendante au Crétacé supérieur (Fig. 4.9).

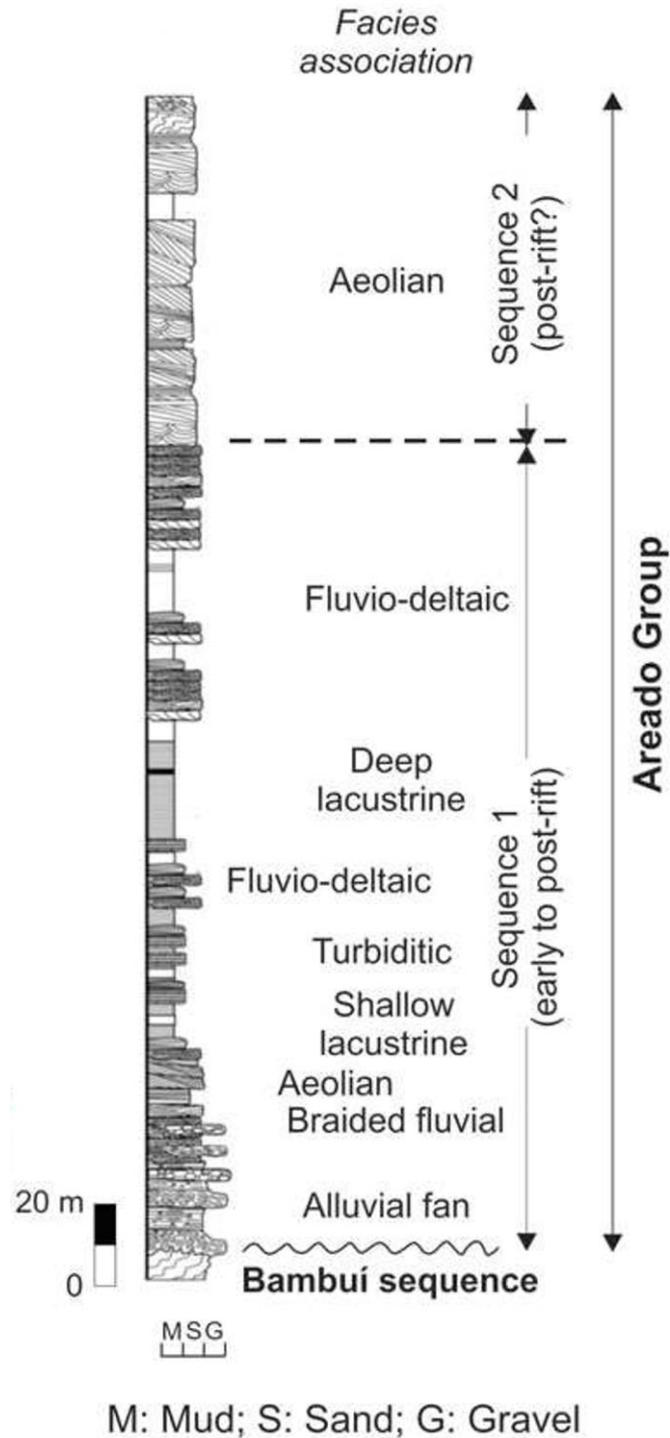


Figure 4.9 : Colonne stratigraphique et environnements de dépôt du groupe Areado, à proximité de la ville Presidente Olegário au Sud-Ouest du bassin de SF. Figure extraite de Reis et al. (2017) et basée sur les travaux de Fragoso (2011).

Le groupe du Crétacé supérieur Mata da Corda affleure dans la partie Sud-Ouest du bassin de São Francisco et comprend une succession de roches basiques volcano-clastiques

(roches composées initialement de plus de 50% de matériaux volcaniques remaniés par action mécanique ; Campos and Dardenne, 1997a, b ; Sgarbi et al., 2001). Ces dépôts sont associés aux intrusions magmatiques alcalines, carbonatées et phosphorées et à un système de dykes orienté Nord-Ouest qui recoupe de larges zones au centre et au Sud-Est du Brésil. Ce magmatisme est communément associé à un soulèvement tardif de l'arche Paranaíba au Crétacé, séparant les bassins Paraná et São Francisco (Sgarbi et al., 2001).

Le groupe Urucuia affleure sur de larges zones au centre et au Nord du bassin de SF. Il est constitué d'une succession de grès éoliens d'une épaisseur pouvant atteindre 360 m environ, associés localement à des dépôts de sédiments fluviaux fins à grossiers (Reis et al., 2017). Ce groupe est souvent désigné comme une unité en relation avec le groupe Mata da Corda du Crétacé supérieur, et par conséquent son âge et ses corrélations stratigraphiques avec les autres groupes demeurent incertains (Sgarbi et al., 2001).

Les dépôts quaternaires

Les dépôts les plus récents sont constitués principalement par des sédiments fluviaux et de plaines fluviales charriés notamment par le fleuve São Francisco. Ce sont, par exemple, des roches détritiques non consolidées ou des alluvions. Des sols latéritiques ainsi que des dépôts de latérites (roches riches en oxydes de fer) se développent également dans le bassin de SF, en raison du climat tropical favorable (Fig. 4.4)

1.1.3 Eléments structuraux majeurs

Dans le bassin de São Francisco, trois grands types de structures sont identifiées : i) Les structures de rifts du Protérozoïque, ii) les ceintures de plis et de chevauchements d'avant-pays au Néoprotérozoïque, et iii) les structures de rifts du Crétacé. Les structures précambriennes présentent souvent des signes de réactivation. L'expression de ces structures varie dans le bassin et certains éléments ne peuvent être détectés que sur différents profils sismiques (Reis et al., 2017).

1.1.3.1 Structures de rifts Protérozoïques

La plus grande des structures protérozoïques préservés au cœur du bassin est l'aulacogène Pirapora, une dépression du socle globalement orientée Nord-Ouest, parcourue par une succession de failles normales conjuguées formant une alternance de horsts et de grabens. Cette dépression est comblée par la séquence Paranoá-Upper Espinhaço, qui semble recouvrir une succession plus ancienne, confinée au centre de l'aulacogène (Lower

Espinhaço ?). L'aulacogène Pirapora sépare deux larges zones de remontée du socle dans les parties Nord et Sud du bassin, respectivement désignées comme « Januária high » et « Sete Lagoas high » (Fig. 4.6 et Fig. 4.10).

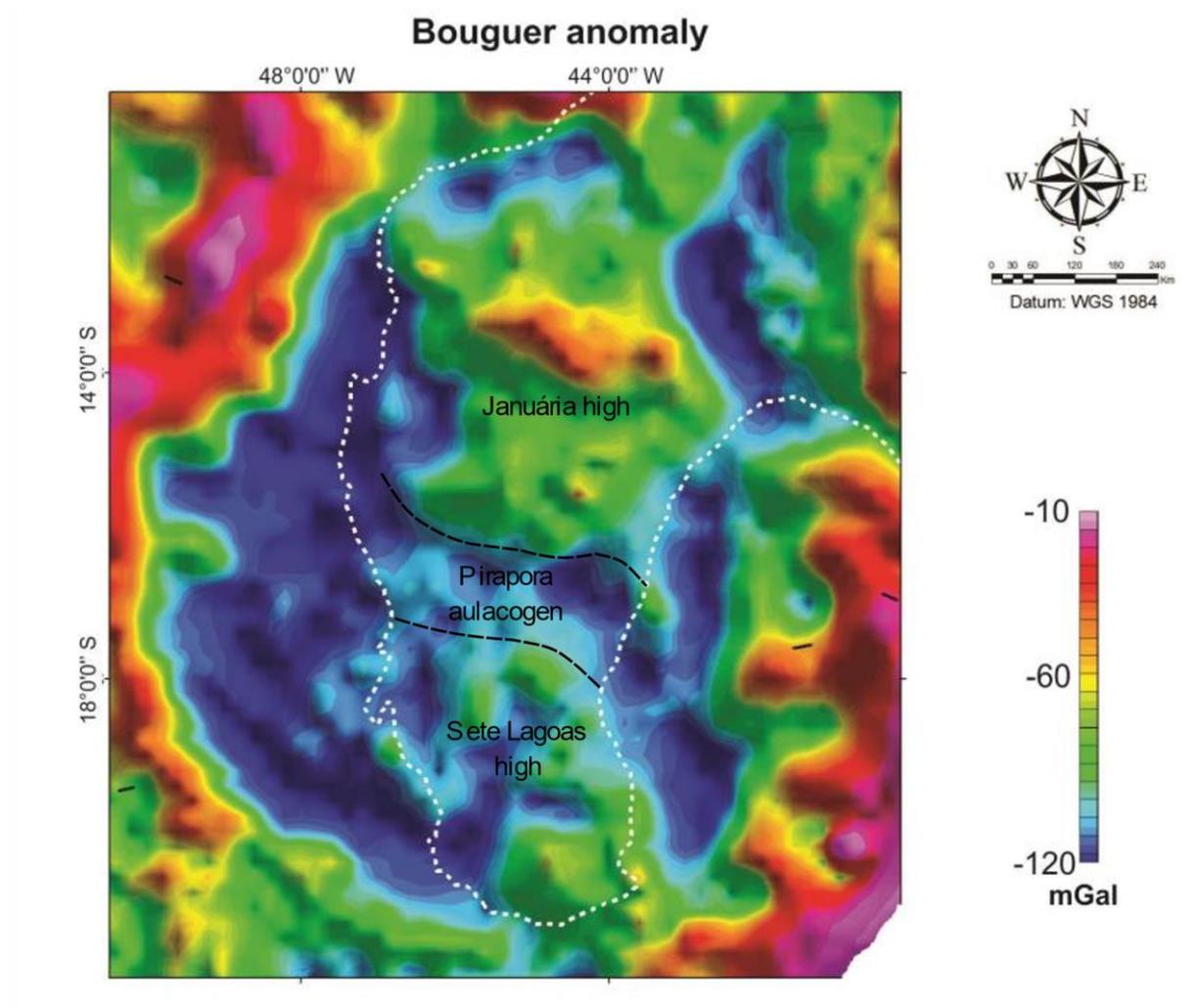


Figure 4.10 : Carte de l'anomalie de Bouguer (gravimétrie) englobant le bassin de São Francisco. La ligne pointillée blanche correspond aux limites du craton de São Francisco. Les lignes pointillées noires correspondent aux limites Nord et Sud de l'aulacogène Pirapora. Carte modifiée d'après Reis (2016).

Le début du cycle de bassin marqué par la séquence Macaúbas, pendant le Néoprotérozoïque, est responsable de la formation d'une nouvelle génération de structures de rifts. Les profils sismiques à l'Est du bassin suggèrent que ces structures sont apparues suite à des contraintes extensives et à la réactivation des failles préexistantes dans l'aulacogène Pirapora (Reis et al., 2017).

1.1.3.2 Ceintures de plis et de chevauchements d'avant-pays à la fin du Néoprotérozoïque

Les unités sédimentaires du bassin de SF ont été reprises par les fronts de l'orogénèse Brésilienne, qui se sont propagés depuis les ceintures Brasília, Rio Preto et Araçuaí, vers le cœur du craton durant l'Édiacarien (Brito-Neves et al., 1999 ; Valeriano et al., 2004 ; Alkmim et al. 2006 ; Pedrosa-Soares et al., 2001, 2007). Ainsi, deux ceintures de plis et de chevauchements, de vergences opposées, approximativement orientées N-S, se sont développées le long des frontières du bassin : Brasília à l'Ouest, et Araçuaí à l'Est. Ces deux ceintures présentent des différences tectoniques importantes.

La ceinture orogénique « Brasília »

La ceinture de plis et de chevauchements Brasília affecte une croûte relativement peu épaisse et contient de nombreux plis. Elle est couplée à de grands détachements proches de la base de la séquence Bambuí (Zalan and Romeiro-Silva, 2007 ; Reis and Alkmim, 2015). Cette ceinture correspond à la partie externe des ceintures marginales Brasília et Rio Preto et présente des saillies (ici, avancée de structures géologiques qui forme un angle aigu) qui culminent dans la partie centrale du bassin. D'après les données sismiques, la ceinture orogénique de Brasília présente une forme de prisme typique qui comprend des strates des séquences Paranoá-Upper Espinhaço et Macaúbas. La zone de décollement est de moins en moins profonde vers l'Est, où quelques failles inverses chevauchantes délimitent de grands secteurs présentant des plis en chevrons.

L'évolution de la ceinture d'avant-pays a été en partie accompagnée par la réactivation en contexte extensif des structures préexistantes et la formation d'un système de grabens orientés NE dans le secteur sud du bassin de SF. Ces grabens se sont formés par réactivation des structures archéennes en compression et contiennent certaines sections basales de la séquence Bambuí (Reis et al., 2017).

La ceinture de plis et chevauchements d'avant-pays Brasília peut être divisée en trois segments, nord, centre et sud, qui reflètent des comportements tectoniques différents (Fig. 4.11).

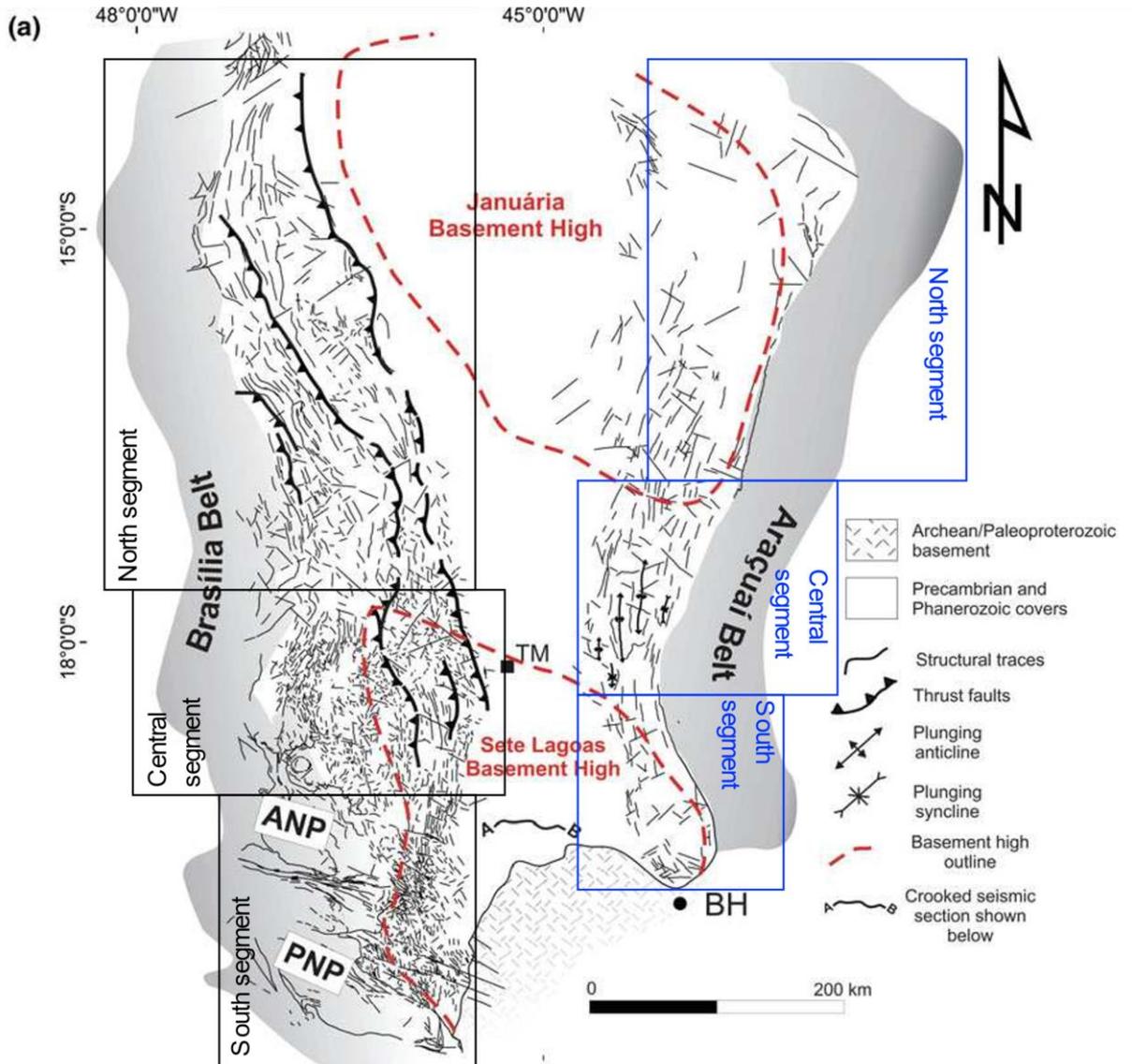


Figure 4.11 : Carte tectonique simplifiée du Sud du bassin de SF illustrant les principales structures des ceintures orogéniques Brasília (dont les différents segments sont encadrés en noir) et Araçuaí (dont les segments sont encadrés en bleu). Carte modifiée d'après Reis et al. (2017).

Le segment sud comprend principalement des roches de la séquence Bambuí et des structures de deux générations distinctes. En effet, une première génération de plis en chevrons, dont les axes sont orientés N-NE, est recoupée par une seconde génération de failles décrochantes sénestres affectant le socle. Ce segment sud est bordé à l'Ouest par des nappes de roches métamorphiques de la ceinture Brasília.

Cette deuxième génération de failles décrochantes est cependant quasiment absente du segment central de la ceinture, où les plis en chevrons de la première génération sont quant à eux prédominants. Dans ce segment central, le maximum d'avancée vers le centre du craton est atteint et forme la saillie de Três Marias (Reis and Alkmim, 2015).

Enfin les principales structures du segment nord sont des plis orientés N-NO et des chevauchements, localement affectés par des décrochements orientés NE (Alkmim and Martins-Neto, 2001). Le jeu de failles décrochantes dans le segment nord affecte jusqu'au socle Archéen/Paléoproterozoïque et se prolonge vers l'Ouest dans la partie Nord de la ceinture marginale Brasília.

La ceinture orogénique « Araçuaí »

La ceinture de plis et de chevauchements d'avant-pays Araçuaí s'étend le long de la bordure Est du bassin de São Francisco et représente la zone externe de la ceinture marginale du même nom (constituant la limite Est du craton). Ses plis sont asymétriques avec une vergence Ouest et sont associés à un clivage pénétratif des plans axiaux à l'échelle régionale (Reis et al., 2017). De plus, au niveau de la limite Est du bassin de SF, les roches affectées ont subi un métamorphisme allant jusqu'au faciès schistes verts (Oliveira, 1989 ; Souza-Filho, 1995).

La croûte continentale de la partie Sud de la ceinture Araçuaí (Fig. 4.11) est peu épaisse et est reliée au détachement régional se produisant le long de la base du groupe Bambuí. Les principales structures de ce segment Sud sont des éventails imbriqués à vergence Ouest et des duplexes orientés N-NO.

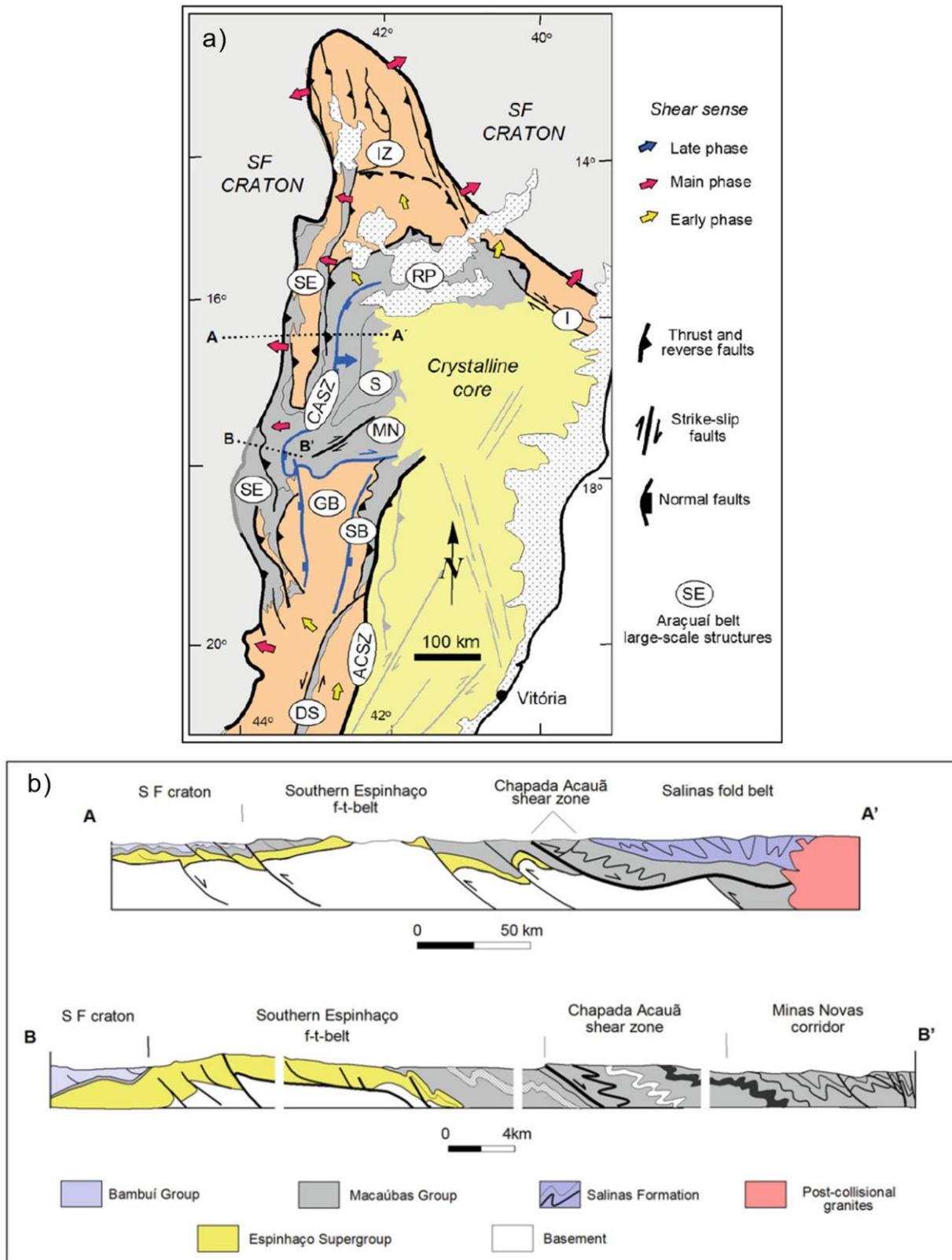


Figure 4.12 : a) Carte tectonique simplifiée de la ceinture orogénique Araçuaí montrant principalement ses structures internes. b) Coupe géologique de la ceinture orogénique Araçuaí selon les sections A-A' et B-B' tracées sur la carte tectonique (a), illustrant les principaux plis et chevauchements. Figures extraites de Alkmim et al. (2017).

La partie centrale est, pour sa part, associée à l'inversion des structures de l'aulacogène de Pirapora, marquée en surface par un système de plis régionaux drapés à plongement double. Une saillie (i.e., courbure d'une structure géologique formant un angle $< 180^\circ$) s'est également formée de ce côté du bassin lors des interactions entre la ceinture d'avant-pays et les failles conjuguées de l'aulacogène. Le développement de la saillie a probablement été influencé par les variations d'épaisseur des strates pré-orogéniques le long de l'axe principal de ces structures (Souza-Filho, 1995). La présence de nombreux affleurements de quartz et de veines de calcite dans la zone culminante de la saillie reflète l'expression d'un épisode de migration de fluides, sûrement lié à la réactivation de structures du socle plus anciennes.

Dans la partie Nord de la ceinture Araçuaí (Fig. 4.11), les failles connectées aux couches profondes se font plus rares et moins importantes. Aussi, ce secteur semble dominé par des structures associées aux croûtes continentales peu épaisses, similaires à celles décrites dans la partie Sud (Oliveira, 1989).

1.1.3.3 Structures de rifts crétacées

Bien que moins courantes dans le bassin de SF, les structures de rifts du Crétacé sont nombreuses dans le secteur Sud-Ouest du bassin. Elles contraignent les dépôts du début Crétacé du groupe Areado ainsi que les extrusions des roches magmatiques du groupe Mata da Corda de la fin du Crétacé.

Au Sud-Ouest, des failles normales orientées N-NO, formées suite à la réactivation des structures de la ceinture Brasília (décrites dans la section 1.1.3.2), contrôlent l'épaisseur et la dispersion des piles sédimentaires du début Crétacé à l'intérieur du graben Abaeté (Fragoso, 2011). Les intrusions de la fin du Crétacé et les séries de dykes orientés Nord-Ouest du groupe Mata da Corda ont souvent plissé et faillé les sédiments du groupe Areado (Borges and Drews, 2001).

La limite Sud-Ouest du bassin de São Francisco est marquée par l'arche Alto Paranaíba, une structure notable d'environ 350 km de long et 80 km de large qui sépare les bassins sédimentaires et hydrographiques de São Francisco et de Paraná (Alkmim and Martins-Neto, 2001). Le soulèvement de ce relief semble avoir eu lieu durant le Crétacé, en parallèle des dépôts sédimentaires des successions Areado et Mata da Corda (Sgarbi et al., 2001).

1.1.4 Reconstitution de l'histoire tectonique du craton de São Francisco

Le craton São Francisco-Congo fut stabilisé après l'évènement Transamazonien-Eburnéen il y a environ 2 milliards d'années. A cette époque, le craton de São Francisco (Amérique du Sud) et son équivalent africain, le craton du Congo, constituaient un seul et même craton et furent probablement intégrés dans la formation du supercontinent Columbia (e.g., Zhao et al., 2004). Aussi, le craton fut impliqué dans tous les cycles supercontinentaux suivants (à l'exception de Rodinia), et a subi de nombreux évènements tectoniques ainsi que des changements climatiques de grande importance à l'échelle planétaire (Martins-Neto et al., 2001 ; Alkmim and Martins-Neto 2012). Ces évènements, pour la plupart, furent enregistrés par les dépôts sédimentaires du bassin de São Francisco et témoignent d'une histoire tectonique complexe.

1.1.4.1 Le cycle Espinhaço-Paranoá

Le premier évènement tectonique identifié dans le bassin de SF correspond à l'ouverture de la structure orientée Nord-Ouest de l'aulacogène Pirapora. Comme mentionné en section 1.1.3, cette structure contiendrait une succession sédimentaire non connue surmontée par les sédiments de la séquence Paranoá-Upper Espinhaço. Ces strates non connues pourraient avoir pour équivalents les sédiments à la base du supergroupe Espinhaço, exposés dans la ceinture Araçuaí à l'Est du bassin, et les métasédiments paléoprotérozoïques du groupe Araí affleurant dans la partie Nord de la ceinture Brasília (Dardenne, 2000).

Le deuxième évènement de cette histoire tectonique correspond à la réactivation de l'aulacogène Pirapora (et donc de ses failles) couplée à l'initiation d'un cycle du bassin durant lequel les sédiments de la séquence Paranoá-Upper Espinhaço sont déposés (entre 1.3 et 0.9 Ga). Entre 1.6 et 1.2 Ga, un épisode magmatique mondial anorogénique a lieu, probablement associé à la dissociation du supercontinent Columbia. Les nouveaux continents ainsi formés se sont plus tard réassociés pour former le supercontinent Rodania à la fin du Mésoprotérozoïque. Plusieurs reconstitutions (e.g., Nance et al., 2014) présentent le craton São Francisco-Congo en périphérie du supercontinent Rodinia ou bien comme une partie isolée, appuyant le fait qu'aucune trace de collision tectonique n'ait été trouvée à ce jour entre 1.2 et 1 Ga.

1.1.4.2 Le cycle Macaúbas

Ensuite, durant le Néoprotérozoïque, le continent São Francisco-Congo connaît une nouvelle phase de rifting, qui s'illustre par l'accumulation des sédiments de la séquence du premier ordre Macaúbas. Au sein du bassin de SF, le cycle Macaúbas est formé par les sédiments de la formation Jequitai et du groupe Vazante (voir section 1.1.3). Cependant, la

chronologie et le scénario tectonique de ce stade demeurent mal compris (Reis et al, 2017). Deux événements distincts affectent la plaque São Francisco-Congo et sont associés au cycle de bassin Macaúbas. Le premier est caractérisé par le développement d'une marge convergente à l'Ouest de la plaque, entre 900 et 600 Ma, accompagné par la formation d'un bassin d'arc extensif comblé par les dépôts océaniques du groupe Araxá de la ceinture Brasília (Valeriano et al., 2004 ; Rodrigues et al., 2012). Le second est défini par l'enregistrement au sein de la séquence Macaúbas, en bordure Est du craton, d'un processus de rifting suivi du développement d'une marge passive formant le golf qui sépare les cratons du Congo et celui de São Francisco (Fig. 4.13). Ce cycle de bassin s'est probablement déroulé après un épisode d'extension au Tonien qui se conclut par les dépôts du groupe Macaúbas suivants : intrusions volcaniques, ophiolites et successions sédimentaires de rift puis marge passive (Pedrosa-Soares et al., 2001, 2007 ; da Silva et al., 2008). Le cycle de bassin Macaúbas voit le dépôt, dans la partie Est du bassin de SF, de la formation glaciaire Jequitai, souvent associée à l'ère glaciaire du Sturtien (e.g., Babinski et al., 2007).

1.1.4.3 Le cycle Bambuí et les ceintures orogéniques plissées Brasília et Araçuaí

Durant la fin Néoprotérozoïque/début Cambrien, la convergence des plaques São Francisco-Congo, Rio de la Plata, Amazonienne, Afrique de l'Ouest, Kalahari et d'autres mène à la formation du Gondwana Ouest. Les bordures du craton São Francisco-Congo sont alors reprises en ceintures orogéniques liées à l'orogénèse Brésilienne. Par conséquent, la subsidence à l'intérieur du craton augmente en réponse à la charge lithostatique. Les sédiments qui se déposent dans ce nouveau volume disponible seront repris au début du Paléozoïque par les fronts orogéniques (Fig. 4.13).

Le soulèvement de la partie Sud de la ceinture orogénique Brasília, il y a 630 Ma, est dû à la collision Paranapanema-São Francisco/Congo. Après cet événement, une transgression marine majeure affecte la péninsule de São Francisco, et les sédiments silicoclastiques et carbonatés de la séquence Bambuí commencent à remplir le bassin d'avant-pays (Alkmim and Martins-Neto, 2001, 2012 ; Martins-Neto, 2009 ; Pimentel et al., 2011).

La fermeture du golfe séparant la péninsule de SF et le carton du Congo est suivie par le développement de l'Orogène Araçuaí-Congo de l'Ouest entre 580 et 540 Ma (Pedrosa-Soares et al., 2007). Les strates du Bambuí dans le bassin de SF sont alors affectées par la propagation du front orogénique de l'Araçuaí, causant par ailleurs l'inversion de l'aulacogène Pirapora.

Lors de la fin de l'assemblage du Gondwana de l'Ouest, le développement de la partie Nord de la ceinture Brasília, ainsi qu'une seconde phase de déformation convergente dans sa partie Sud formée plus tôt, surviennent suite à la collision des plaques Amazonienne et São Francisco. Les sédiments de la séquence Bambuí, déjà en place dans le bassin de SF, sont alors repris et déformés, formant la ceinture d'avant-pays de plis et de chevauchements « Brasília », au Nord en particulier.

1.1.4.4 Evènements et dépôts du Crétacé

La séparation du supercontinent Gondwana au début du Crétacé s'accompagne de l'ouverture de l'Atlantique Sud, séparant ainsi les cratons de São Francisco et du Congo (Pedrosa-Soares et al., 2001). Aujourd'hui, les principaux segments de ce large système de rifts constituent des marges passives ou transformantes de l'Amérique du Sud et de l'Afrique. Le graben Abaeté, faisant partie de ce système de rift, s'ouvre suite à la réactivation divergente des structures Précambriennes sous-jacentes. Ce graben reçoit les dépôts du groupe Areado dans des conditions climatiques arides ou semi-arides au Crétacé (Sgarbi et al., 2001). Il est intéressant de noter que c'est également au cours de l'ouverture de l'Atlantique Sud que l'arche Alto Paranaíba s'est surélevée dans la portion Sud-Ouest du bassin de SF.

À la fin du Crétacé, l'arche Alto Paranaíba est réactivée et une nouvelle surélévation est associée à un épisode important de magmatisme intraplaque causant l'intrusion de dykes, roches plutoniques basiques, et l'extrusion de laves et roches pyroclastiques du groupe Mata da Corda (Borges and Drews, 2001 ; Hackspacher et al., 2007). Enfin, malgré le manque de datations précises, la sédimentation du groupe Urucuia semble s'être déroulée, au moins en partie, lors de la surélévation de l'arche Alto Paranaíba.

Le système hydrogène du bassin de São Francisco : caractérisation et estimation des taux de production d'H₂

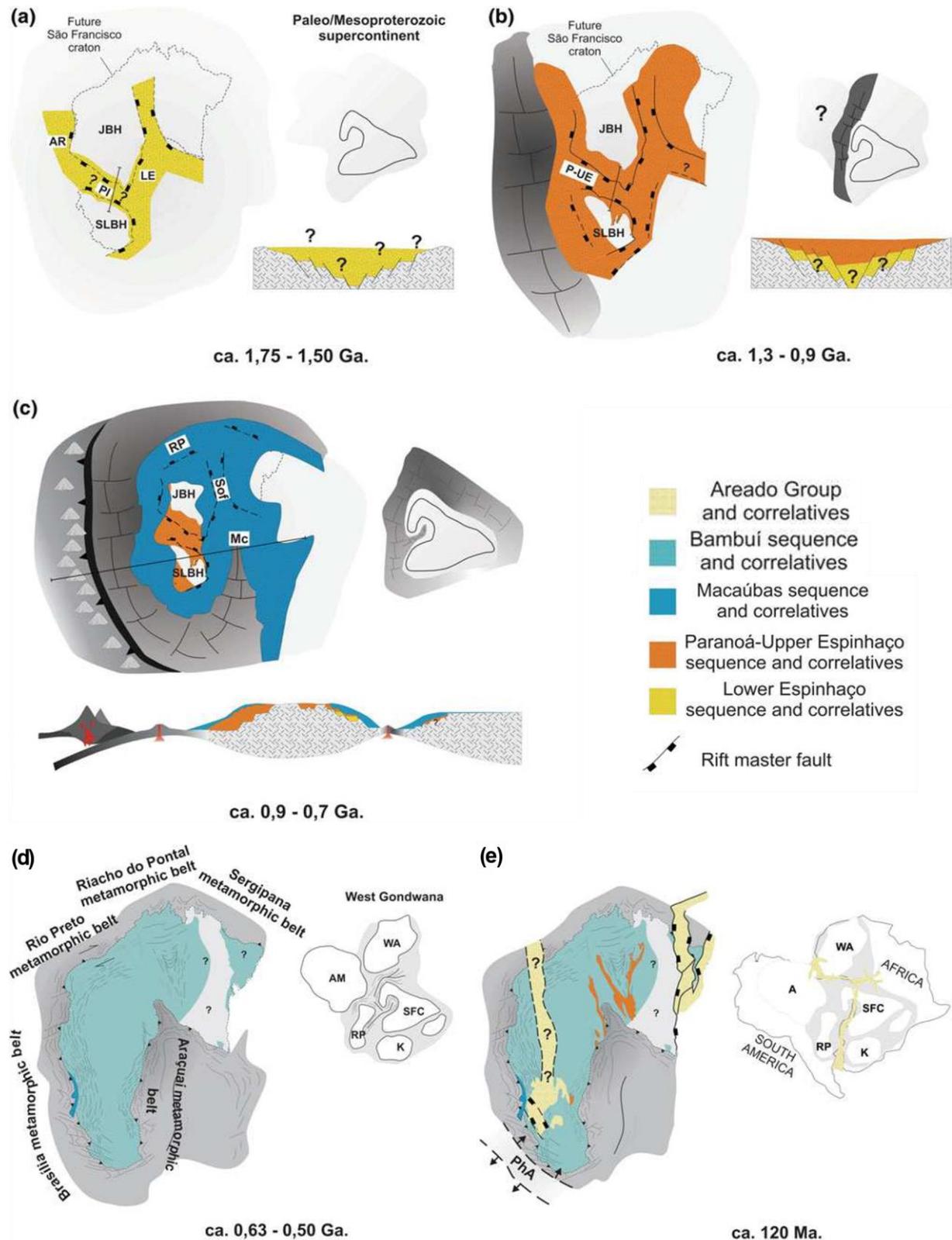


Figure 4.13 : Schémas conceptuels de l'histoire évolutive du craton de São Francisco de 1.8 Ga à 120 Ma. Rifts paléoprotérozoïques : AR Araí ; Pi Pirapora ; LE Espinhaço basal. Système rift/marge-passive du Mésoprotérozoïque : P-UE Paranoá-Upper Espinhaço. Rifts néoprotérozoïques : Mc Macaúbas ; Sof Santo Onofre ; RP Rio Preto. SLBH et JBH réfèrent aux remontées du socle de Sete

1.2 La migration de l'hydrogène dans le bassin : observations et éléments principaux

Lagoas et Januária respectivement. Les plaques tectoniques du Gondwana sont : RP Rio de la Plata ; AM Amazonienne ; WA Afrique de l'Ouest ; SFC São Francisco-Congo ; K Kalahari. Se référer au texte pour les explications. Figure modifiée d'après les travaux de Reis et al. (2017).

L'objectif de la prochaine section est de caractériser les différents éléments pouvant définir un « système hydrogène » au sein du bassin de SF. Dans cette section, les propriétés pétrophysiques des roches de la colonne sédimentaire seront évaluées, afin de déterminer si une circulation, voire une accumulation, de fluide chargé en hydrogène est possible. Une revue des principaux aquifères présent dans le bassin sera également proposée.

1.2 La migration de l'hydrogène dans le bassin : observations et éléments principaux

A l'heure actuelle, identifier précisément la (ou les) zone(s) du bassin impliquée(s) dans une circulation d'hydrogène natif est une tâche complexe. Aussi, cette section présentera les preuves (connues à ce jour) de l'existence de cette circulation, ainsi que les éléments nécessaires à la circulation de l'hydrogène dans le bassin, en se basant principalement sur la littérature et sur l'analyse de diagraphies obtenues lors de forages pour l'exploration pétrolière dans le bassin de SF.

1.2.1 Observation d'émanations d'hydrogène

En 2011, lors du forage pétrolier du puits PTR-1-MG (localisation en Fig. 4.18) un mélange de gaz contenant jusqu'à 40% d' H_2 (information rendue publique par la société PETRA Energia, <https://www.petra-group.com.br/site/>) a été détecté dans les sédiments au-dessus du socle du bassin de SF. La présence de gaz contenant une telle teneur en hydrogène suggère l'existence d'un « système hydrogène » actif au sein du bassin (par analogie avec les « systèmes pétroliers »). Plus récemment, Flude et al. (2019) ont échantillonné les gaz provenant des têtes de puits ayant également servi pour l'exploration pétrolière. Après avoir analysés la composition des gaz par chromatographie en phase gazeuse, et leurs isotopes stables par spectroscopie de masse, ils déterminent que ces gaz contiennent du CH_4 , de l'He, et jusqu'à 20% d' H_2 et que la majorité du méthane et de l'hydrogène détectés est d'origine abiotique.

Bien que les zones du sous-sol et les lithologies impliquées dans la formation de l'hydrogène naturel ne soit pas encore clairement identifiées, un flux d'hydrogène a également été mesuré en surface aux niveaux de structures ovoïdes appelées « cercles de fées » (Prinzhofer et al., 2019 ; Moretti et al., 2020). Au sens strict, les cercles de fées, découvert initialement en

Namibie, sont des structures quasi-circulaires se manifestant à la surface du sol et marquées par i) une absence de végétation, ii) une périodicité spatiale, et iii) une distribution géographique limitée aux régions arides (Getzin et al., 2021). Des structures semblables bien que plus larges, desquelles émanent des gaz contenant de l'hydrogène, ont été identifiées dans plusieurs régions du monde, en Caroline du Sud (Etats-Unis) par exemple où elles s'avèrent être de forme elliptique (Zgonnik et al., 2015), dans l'oblast de Voronej (Russie ; Larin et al., 2014), dans la péninsule de Yorke (Australie ; Cerlienco, 2009), et dans l'état du Minas Gerais (Brésil ; Prinzhofer et al., 2019 ; Moretti et al., 2020 ; Fig. 4.14 A). Le centre de ces structures est parfois associé à une dépression avec un dénivelé de quelques mètres entre le centre et les bordures laissant apparaître des nappes d'eau (Larin et al. 2014). En Caroline du Sud, des centaines de dépressions elliptiques ont été observées avec des axes principaux allant de 100 m jusqu'à 8 km (Zgonnik et al., 2015 ; Fig. 4.14 B). En Russie, Larin et al. (2014) ont mesurés des diamètres comparables pour les « cercles de fées » allant de 100 m à 3 km.

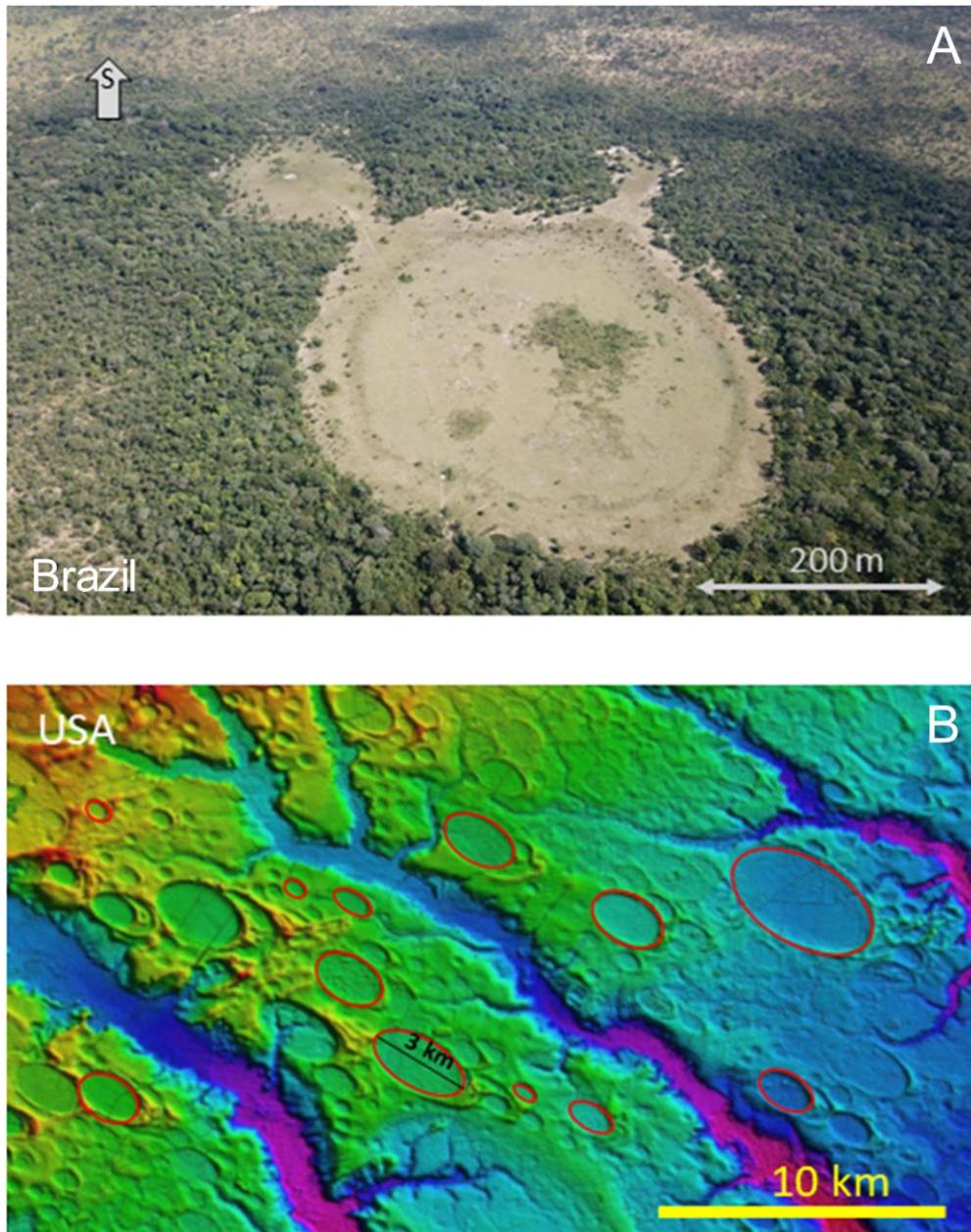


Figure 4.14 : (A) Un cercle de fée au Brésil (Campinas) montrant le net changement de végétation et une forme incluant d'autres cercles plus petits. (B) Structures elliptiques émettrice d' H_2 aux Etats-Unis semblables aux « cercles de fées », et illustrant la variabilité de leurs tailles. Figure modifiée d'après Myagkiy et al. (2020).

Les émissions d'hydrogène en surface au niveau de ces structures sont variables dans le temps et l'espace (Larin et al., 2015 ; Zgonnik et al., 2015). Depuis 2018, ENGIE a mis en place un suivi continu de ces émissions au niveau de deux cercles de fées du bassin de Sao Francisco, Campinas et Barú. Une centaine de capteurs (développés par ENGIE) ont été répartis au niveau des deux cercles de fées, dont six en dehors des structures. Les résultats des acquisitions au sein de ces structures sont analysés dans les travaux de Moretti et al. (2020). Les résultats montrent

l'existence de deux flux discontinus dans le temps : i) des émissions sporadiques de quantité élevée d'H₂ (hauts pics, jusqu'à 12000 ppm) qui durent 1 à 3 jours, et ii) des émissions moins intenses pendant 6 h en journée qui se répètent toutes les 24 heures environ (Fig. 4.15). Selon Moretti et al. (2020), les pics importants d'H₂ pourraient être dus à un dégazage localisé (bulle de gaz) d'hydrogène généré en profondeur. Selon Cathles and Prinzhofer (2020), les émissions cycliques quotidiennes (ii) pourraient être dues à la propagation d'une onde de pression dans le sous-sol, qui serait causée par les variations journalières de pression atmosphérique. Il est également possible que ces faibles variations quotidiennes soient des artefacts liés aux variations de conditions de température des capteurs (voir méthodes et discussion dans Halas et al., 2021).

1.2 La migration de l'hydrogène dans le bassin : observations et éléments principaux

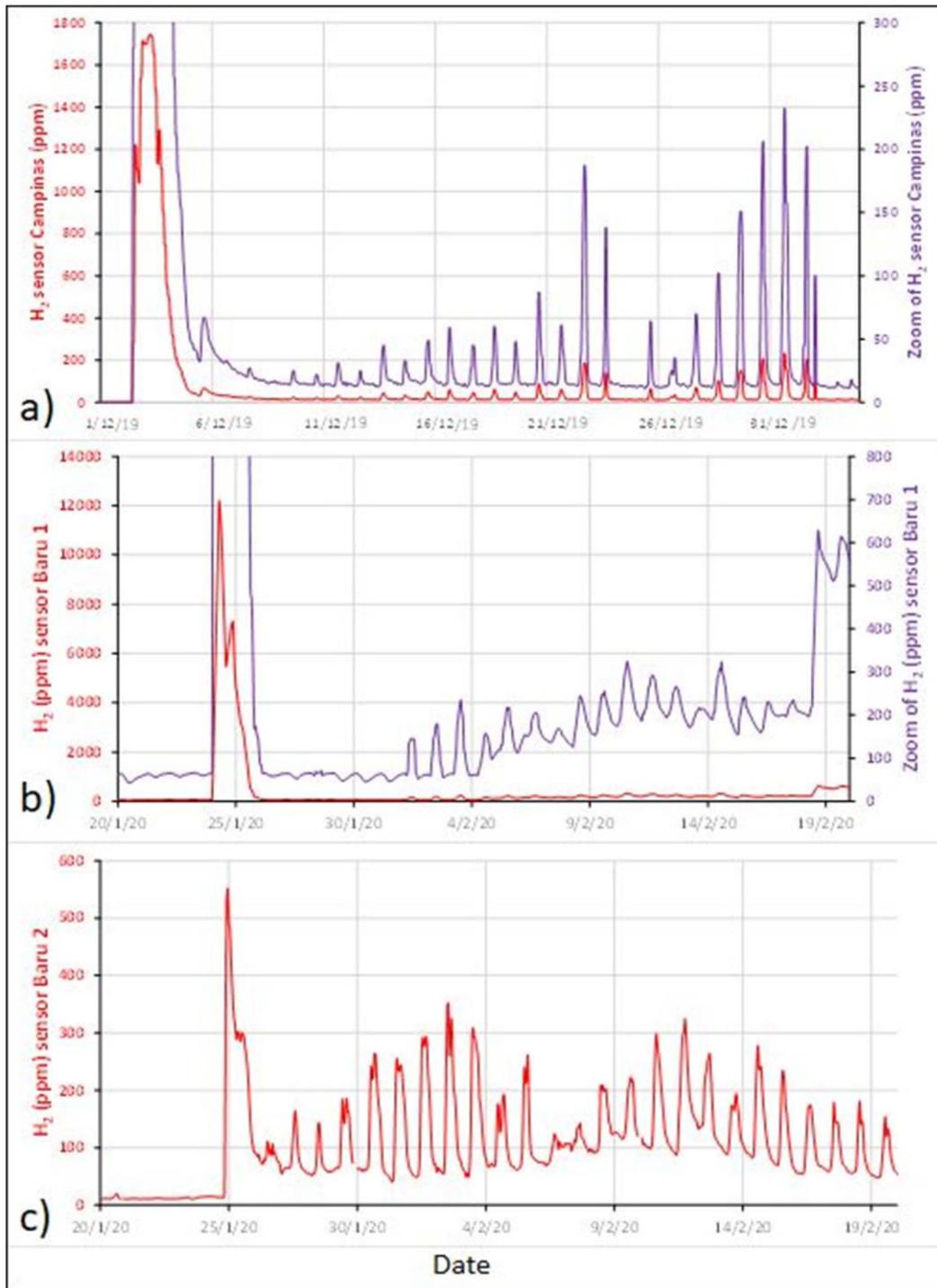


Figure 4.15 : Concentration en H_2 mesurée par les capteurs Parhys pendant un mois. On discerne bien un premier pic d'émission important suivi quelques temps après par des variations cycliques d'émissions d' H_2 plus faibles (200 – 300 ppm). a) Capteur installé sur le cercle de fées de Campinas ; b et c) Capteur installé dans le cercle de fées de Baru. Figure provenant de Moretti et al. (2020).

Grâce à la densité élevée de capteurs (~ 80 m sépare chaque capteur) déployés sur les deux structures, les variations spatiales des émissions d' H_2 ont également pu être observées (Fig. 4.16). Les principaux résultats sont : i) que les zones d'émission d'hydrogène les plus

actives sont localisées proche du pourtour de la structure, et ii) certaines zones du cercle de fée n'émettent pas d'H₂, indiquant la présence de chemins préférentiels de migration de l'H₂ dans le sol.

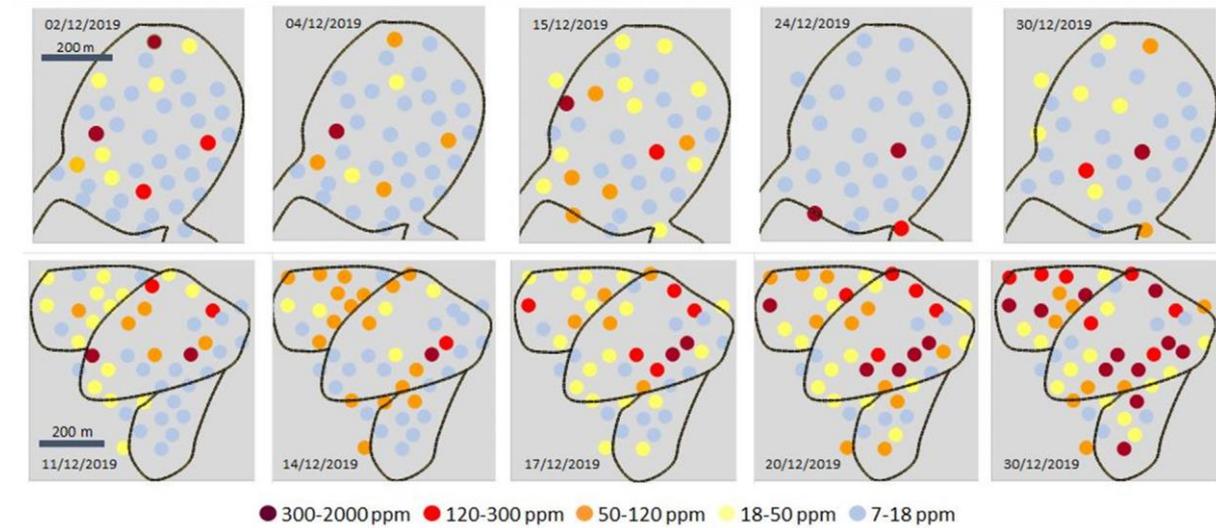


Figure 4.16 : Moyenne des émissions d'hydrogène dans la structure de Campinas (au-dessus) et de Baru (en dessous) pendant une journée, pour 5 jours différents du mois de décembre 2019. Figure de Moretti et al. (2020).

Après avoir estimé le volume de sol drainé, lors d'un cycle de pompage, par le tube des capteurs, les auteurs ont calculé un flux moyen d'H₂ compris entre 0.03 et 0.04 m³/jour/m², ce qui correspondrait à 700 ± 140 kg d'hydrogène émis par jour pour le cercle de fées de Campinas s'étalant sur 220000 m². De plus, selon Myagkiy et al. (2019), en tenant compte de la consommation d'H₂ par l'activité bactérienne, le flux en profondeur pourrait être près de deux fois supérieur.

Pour finir, une récente étude menée par Malvoisin et Brunet (2023), présente un lien spatial systématique entre i) les endroits où ont été détectées des émanations de gaz riches en H₂, ii) la proximité de ces lieux avec des mines d'or et iii) la présence de structures morphologiques de type « cercle de fées » non loin des mines d'or. Il s'avère que l'extrémité Sud du bassin de São Francisco rassemble tous ces critères, notamment dans la zone du « Quadrilatero Ferifero » où des roches contenant des carbonates ferreux sont associées localement à des gisements d'or exploités.

En se basant sur la présence systématique de carbonates de fer (sidérite ou ankérite) associés aux dépôts d'or orogéniques, Malvoisin et Brunet (2023) proposent un modèle

1.2 La migration de l'hydrogène dans le bassin : observations et éléments principaux

géochimique (Fig. 4.17) pouvant expliquer le lien entre filons aurifères, production d'hydrogène et formation des structures pseudo-circulaires de surface en domaine continental.

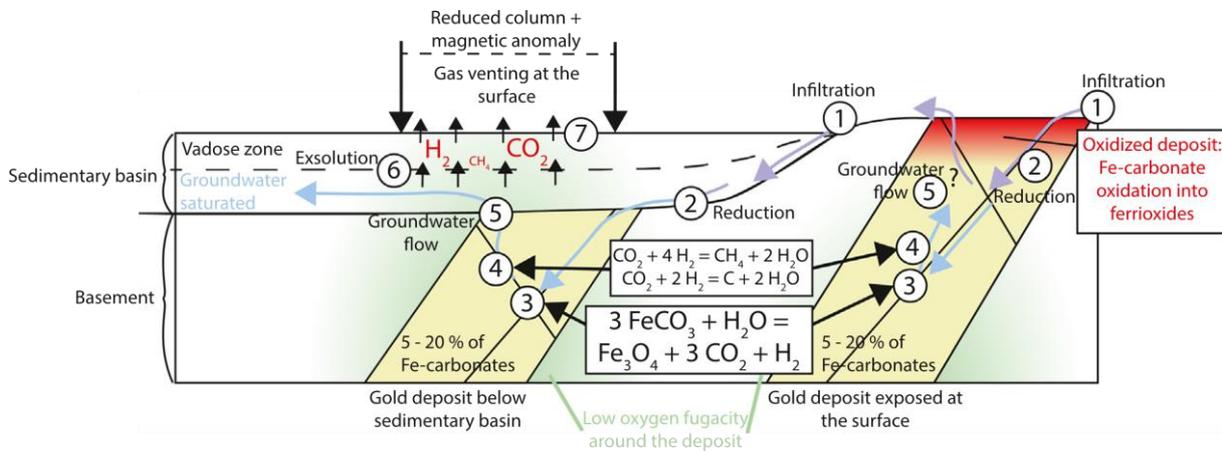


Figure 4.17 : Schéma conceptuel de « colonne réduite » présentant la dissolution de carbonates ferreux couplée à la production d'hydrogène natif lors de l'altération de gisements aurifères. Le modèle considère deux cas : un gisement d'or enfoui sous un bassin sédimentaire (à gauche), ou exposé à l'affleurement (à droite). Schéma provenant de Malvoisin et Brunet (2022). Les étapes 1 à 7 sont détaillées dans le texte.

Le modèle décrit les étapes suivantes :

- 1) Infiltration d'eau riche en dioxygène provoquant l'oxydation du gisement, accompagnée par la formation d'(oxy)hydroxides de fer lorsque le gisement est exposé en surface.
- 2) Réduction progressive de l'eau lors d'interactions fluide – roche pendant sa circulation.
- 3) Oxydation des carbonates ferreux présents dans le gisement aurifère formant de la magnétite, du CO₂ et de l'H₂. Cette réaction implique une perte de volume conséquente d'environ 50% pouvant jouer un rôle dans l'apparition d'une dépression en surface dans le cas d'un gisement enfoui.
- 4) Réduction du CO₂ produit par l'H₂ produit (réaction limitée cinétiquement) formant du CH₄ ou d'autres hydrocarbures réduits.
- 5) Transport du CO₂, de l'H₂ et du CH₄ dissous lors de la migration du fluide au travers des fractures ou veines de dissolution.

6) Dégazage du fluide dans le bassin sédimentaire au contact de la zone vadose, libérant l'hydrogène et les autres gaz.

7) Emanations de gaz du sol vers l'atmosphère à la surface entraînant progressivement un remaniement des grains et perturbant la stabilité du sol menant à l'apparition d'un « cercle de fée ».

En définitive, ces observations d'émanation d'hydrogène, en profondeur dans d'anciens puits pétrolier, et en surface au niveau des dépressions circulaires, sont deux indices importants pouvant indiquer une circulation d'hydrogène dans le bassin. Nous allons maintenant examiner comment des fluides chargés en hydrogène pourraient circuler.

1.2.2 Estimation de la porosité des formations sédimentaires du bassin de São Francisco

Il est raisonnable de supposer que l'hydrogène circulant dans le bassin de SF soit transporté sous forme dissoute en phase aqueuse dans les couches profondes du bassin (pression lithostatique élevée), ou bien à la fois dissous (phase aqueuse) et en phase gazeuse, dans les horizons plus superficiels (transport diphasique dû à la pression plus faible, voir Partie 1 section 2.1). Ainsi, ce transport va être contraint principalement par la porosité efficace des roches présentes dans le bassin sédimentaire et leur perméabilité.

L'analyse des diagraphies de puits profonds permet d'estimer la porosité et la perméabilité des roches dans le bassin. La porosité représente la capacité de stockage des fluides dans la roche (rapport du volume de pores et du volume total de la roche). La porosité efficace, quant à elle, est le volume de pores qui participe à l'écoulement, c'est-à-dire le volume d'eau qu'une roche poreuse saturée peut libérer lors d'un drainage complet, divisé par le volume total de la roche (i.e., la porosité efficace ne tient pas compte des pores isolés et de l'eau capillaire piégée). Une bonne porosité (15-20%) est synonyme d'une accumulation possible d'hydrogène. La perméabilité peut être définie comme la facilité qu'a un matériau à permettre le transfert de fluides à travers lui via un réseau connecté. Ainsi, une bonne perméabilité (communément ≥ 100 mD) permet une circulation efficace des fluides chargés en hydrogène dans les roches.

Ainsi, afin d'estimer les valeurs de porosités au sein du bassin de São Francisco, les diagraphies de 4 puits forés dans la partie Sud du bassin ont été analysés avec le logiciel Techlog (Schlumberger). Il s'agit des puits pétroliers 1-PTRA-1-MG (well 1), 1-PTRA-2-MG (well 2),

1.2 La migration de l'hydrogène dans le bassin : observations et éléments principaux

1-PTRA-5-MG (well 5), et 1-PTRA-7-MG (well 7), atteignant respectivement 1500, 3000, 1450, et 900 mètres de profondeur (Fig. 4.18).

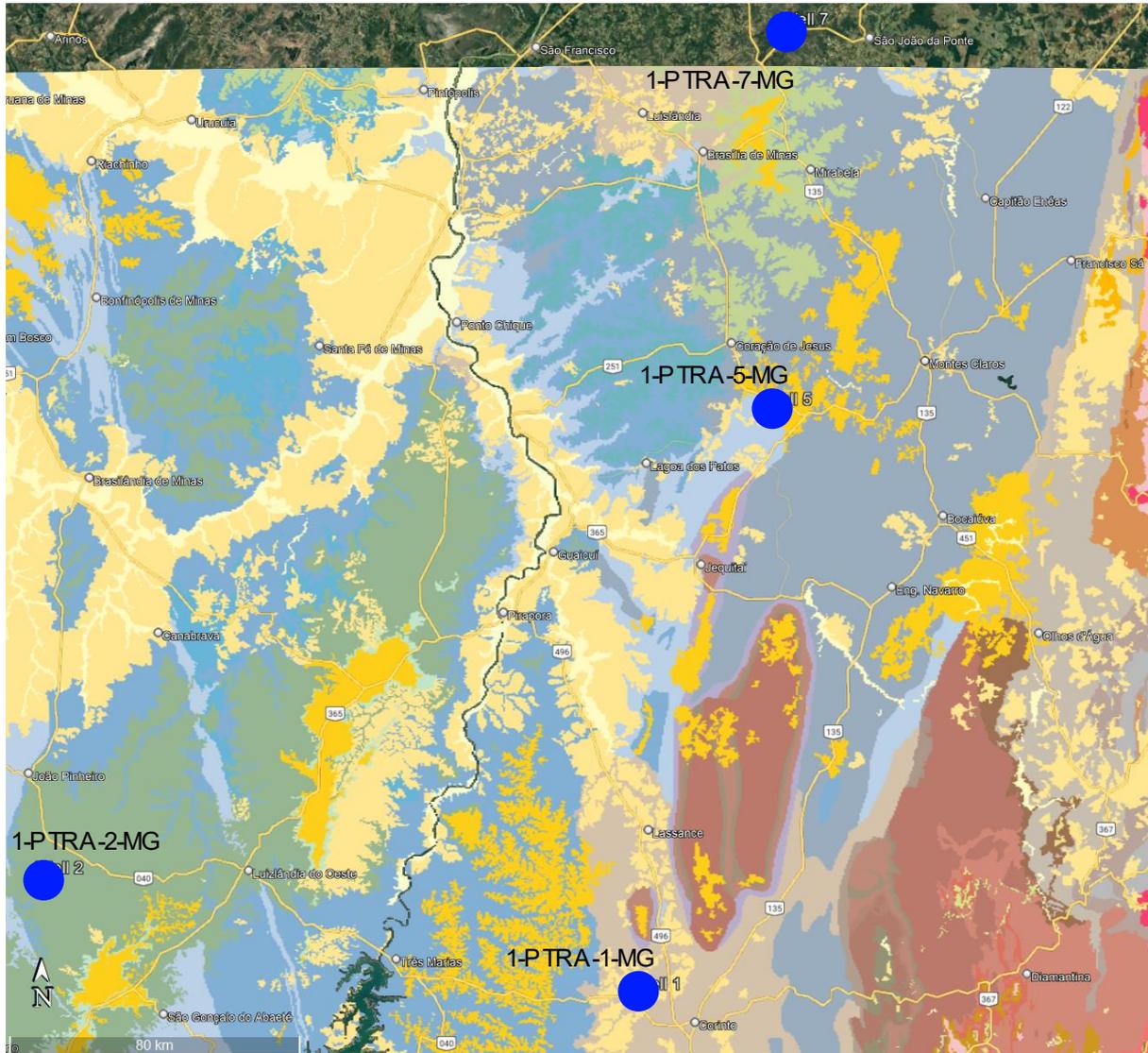


Figure 4.18 : Localisation des puits étudiés (cercles bleus) sur la carte géologique au 1/1000000 de la région de Belo Horizonte.

Les principales diagraphies utilisées dans le traitement de chaque puits ont été :

- Le Gamma Ray (GR), un outil mesurant la radioactivité naturelle des formations traversées. K, U et Th sont les éléments radioactifs les plus communs émettant des rayonnements gamma et sont souvent présents dans les argiles. Ainsi cette diagraphie va permettre d'estimer l'« argilosité » des formations. Cependant, les formations gréseuses riches en feldspaths potassiques vont avoir un GR plus élevé que les grès communs, ce qui pourrait conduire à une mauvaise interprétation où des niveaux gréseux seraient identifiés comme des niveaux argileux.

- La densité (RHOB, ou ρ_{bulk}), un outil contenant une source radioactive, qui irradie les formations géologiques avec des rayons gamma de moyennes et basses énergies. Il est également équipé de deux détecteurs distincts qui vont analyser les rayonnements gamma émis par les formations en retour. Les rayons gamma de moyenne énergie sont affectés par la densité électronique ρ_{e-} de la formation traversée. ρ_{e-} est liée à la densité apparente réelle ρ selon $\rho_b \approx \rho_{e-} = \rho \frac{Z}{A}$, où ρ_b est la densité apparente de la formation, et Z et A sont un nombre atomique et une masse atomique, respectivement calibrés sur des calcaires. Les rayons gamma de plus basse énergie sont affectés par le Z des atomes de la formation, permettant de calculer le facteur photoélectrique tel que $Pef = \left(\frac{Z}{10}\right)^{1.6}$. La densité apparente ρ_b est liée à la proportion d'argile et à la porosité, tandis que le facteur photoélectrique est un bon indicateur de la nature des formations (e.g., Pef est faible dans les sables).
- La porosité neutron (NPHI, ou $\varphi_{neutron}$), un outil émettant des neutrons de différentes énergies (4 à 6 MeV) vers la formation géologique et comptant le nombre de neutrons émis et le nombre de neutrons reçus. Ces neutrons vont être réfléchis et ralentis par des interactions élastiques et inélastiques avec les noyaux atomiques dans la formation. Les atomes ralentissant le plus ces neutrons sont les atomes d'hydrogène, et ils sont concentrés dans l'eau ou les hydrocarbures. Ainsi cette mesure peut être considérée comme reflétant une porosité apparente. Elle est calibrée sur des calcaires contenant de l'eau. Cet outil est à priori très pertinent pour détecter la présence d'hydrogène gazeux dans les formations.
- Le Sonic (DT), un outil générant des ondes acoustiques de compression au travers des formations et mesurant la lenteur de propagation de ces ondes ($\frac{1}{V_p}$) grâce à deux récepteurs ou plus. La porosité et la nature de la matrice des formations géologiques sont liées au temps de parcours des ondes P (et S si l'outil génère des ondes de cisaillement), comme illustré dans la relation de Willie : $\Delta t = (1 - Vsh - \varphi) \cdot \Delta t_{ma} + Vsh \cdot \Delta t_{sh} + \varphi \cdot \Delta t_f$, où Vsh est le volume d'argile dans la formation, φ est la porosité, Δt_{ma} est le temps de propagation dans la matrice, Δt_{sh} celui dans les argiles, et Δt_f celui dans le fluide.

D'autres profils ont parfois été utilisés (en plus des précédents), comme les profils de résistivité ou ceux des concentrations en Th, U et K, afin de renforcer l'interprétation pétrophysique. Un exemple des données de diagraphies utilisées est présenté en Figure 4.19.

1.2 La migration de l'hydrogène dans le bassin : observations et éléments principaux

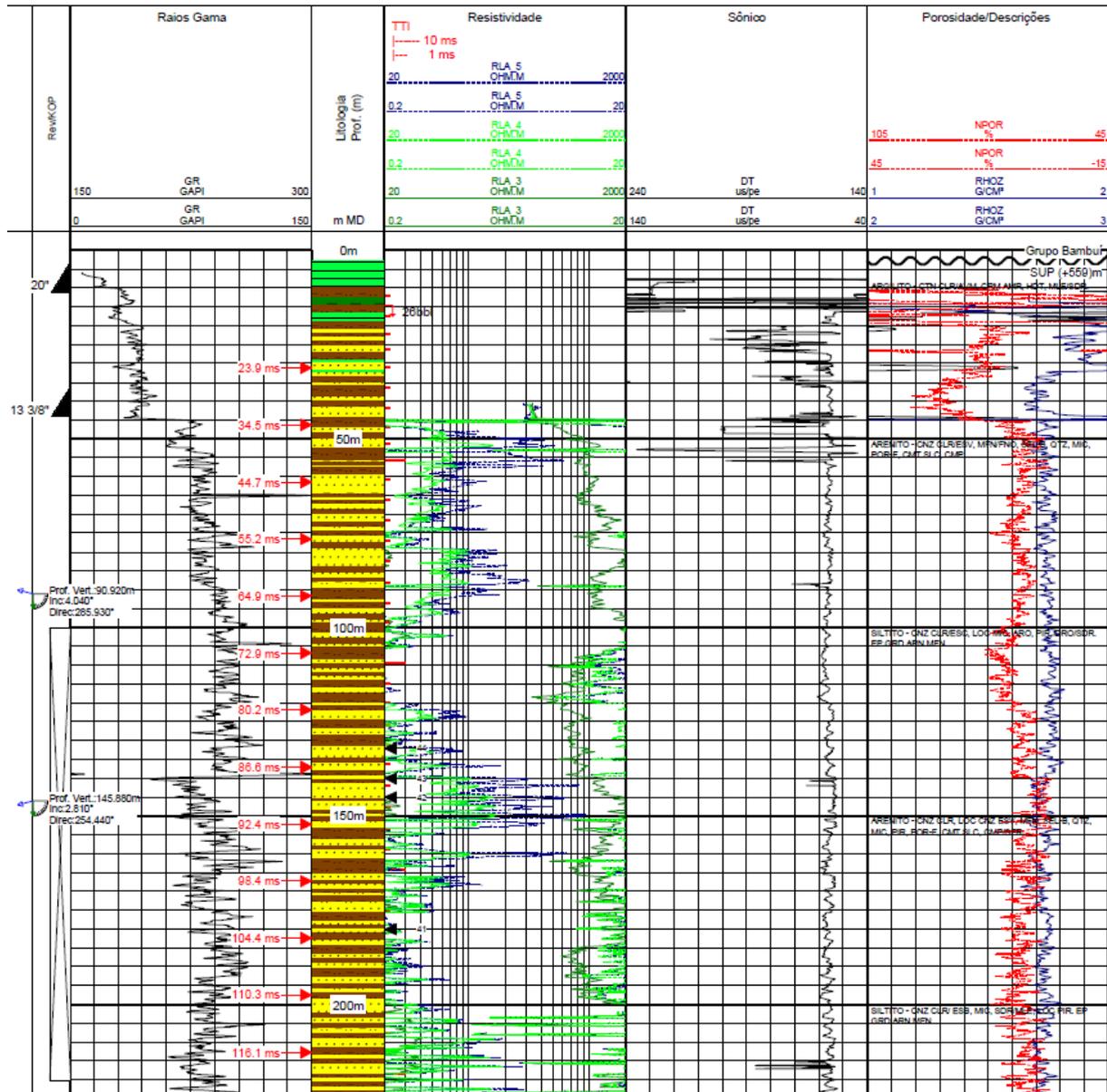


Figure 4.19 : Exemple de données de diagraphies obtenues dans les 200 premiers mètres du puits 1-PTRA-1-MG. De gauche à droite : Gamma ray ; interprétation lithologique selon Petra Energia (société énergétique brésilienne) ; résistivité des formations (médianes et distales ici) ; Sonic ; porosité neutron et densité des formations.

Tous ces profils ont été utilisés afin d'établir un profil d'argilosité (rapport entre le volume d'argile contenu dans une roche et le volume total de celle-ci, sans dimension) permettant à son tour de créer un profil de porosité efficace.

Dans un premier temps, trois profils d'argilosités ont été établis à partir i) du Gamma Ray, ii) d'une combinaison de la porosité neutron et de la densité, et iii) de la combinaison de la porosité neutron et du sonic. Ensuite, ces trois profils d'argilosité ont été fusionnés en appliquant des fonctions statistiques simples (e.g., moyenne arithmétique, minimum,

maximum) afin d'obtenir un profil d'argilosité final continu couvrant une gamme de profondeur la plus grande possible.

De la même façon, trois profils de porosité efficace ont été obtenus à partir i) du couplage porosité neutron et densité, ii) du couplage porosité neutron et sonic, et iii) du sonic uniquement. Enfin ces trois profils ont également été combinés en conservant la porosité efficace maximale donnée par l'un des profils en fonction de la profondeur.

Les résultats obtenus furent, pour 1-PTRA-1-MG, de faibles valeurs de porosité efficace à la base du Bambuí et dans le Sete Lagoas où la porosité est quasiment nulle sauf pics éparses autour de 6%, et ~ 4% sur une cinquantaine de mètres dans le Macaúbas. Pour 1-PTRA-2-MG, la porosité efficace calculée est nulle ou quasi-nulle tout au long du profil. Pour 1-PTRA-5-MG, la formation géologique où la porosité efficace est la plus élevée est le Macaúbas avec une faible moyenne de 2-3% sur une large épaisseur, tandis qu'ailleurs la porosité est nulle ou quasi-nulle. Enfin, pour 1-PTRA-7-MG, le Macaúbas est absent et la porosité efficace est très faible dans le Sete Lagoas et l'Espinhaço. En revanche elle est de l'ordre de 10% dans les horizons plus superficiels du Lagoa do Jacaré. Finalement, les porosités demeurent très faibles sur toute la colonne sédimentaire sondée (jusqu'à 3000 m de profondeur), et aucune zone réservoir n'a pu être identifiée.

1.2.3 Perméabilités et caractéristiques des aquifères du bassin de São Francisco

Parmi les données disponibles, seul un test de perméabilité sur puits a été réalisé lors des forages sur 1-PTRA-7-MG, dans le Bambuí, entre 830 et 875 m de profondeur. Les résultats du test donnent un débit de 102 m³/j et une perméabilité de 57,3 mD (soit $5,7 \cdot 10^{-14}$ m²), reflétant une perméabilité modérée.

Dans la littérature, les données de perméabilité pertinentes pour cette étude sont assez rares. En effet, la plupart des valeurs de perméabilité présentées ont été obtenues par des tests de surface, comme illustré dans l'étude de Teixeira Palla Braga et al. (2020). Ces derniers ont estimé la perméabilité aux niveaux de deux dolines situées dans la partie Nord du bassin de SF, entre les villes de Varzelândia et Verdelândia (Minas Gerais), dans des sédiments Cénozoïques surmontant la formation karstique Lagoa do Jacaré (groupe Bambuí). Un test de puits à 6 m de profondeur (dans la nappe d'eau, en zone saturée) pour chaque doline leur permet d'obtenir des coefficients de perméabilité de $4 \cdot 10^{-6}$ et $5 \cdot 10^{-6}$ cm/s, ce qui équivaut à 41 et 52 Darcy respectivement. Cela correspondrait à un sol argilo/silteux.

1.2 La migration de l'hydrogène dans le bassin : observations et éléments principaux

Galvão et al. (2016) ont mené une étude multi-échelle sur l'aquifère karstique de la formation Sete Lagoas (base du groupe Bambuí) dans la région autour de la ville du même nom se situant à 70 km au Nord-Ouest de Belo Horizonte (Minas Gerais). Ils ont effectué des mesures à l'échelle de l'échantillon de roche en utilisant un perméamètre à air sur des calcaires provenant des deux membres de la formation Sete Lagoas (Pedro Leopoldo et Lagoa Santa, de bas en haut). L'évaluation de la perméabilité à l'échelle des puits (dont les emplacements sont illustrés en Figure 4.20) a nécessité plusieurs tests et une relation établie à partir des capacités spécifiques et des transmissivités obtenues. Enfin, la perméabilité à l'échelle régionale a été estimée par une approche analytique de la zone de capture et des surfaces potentiométriques.

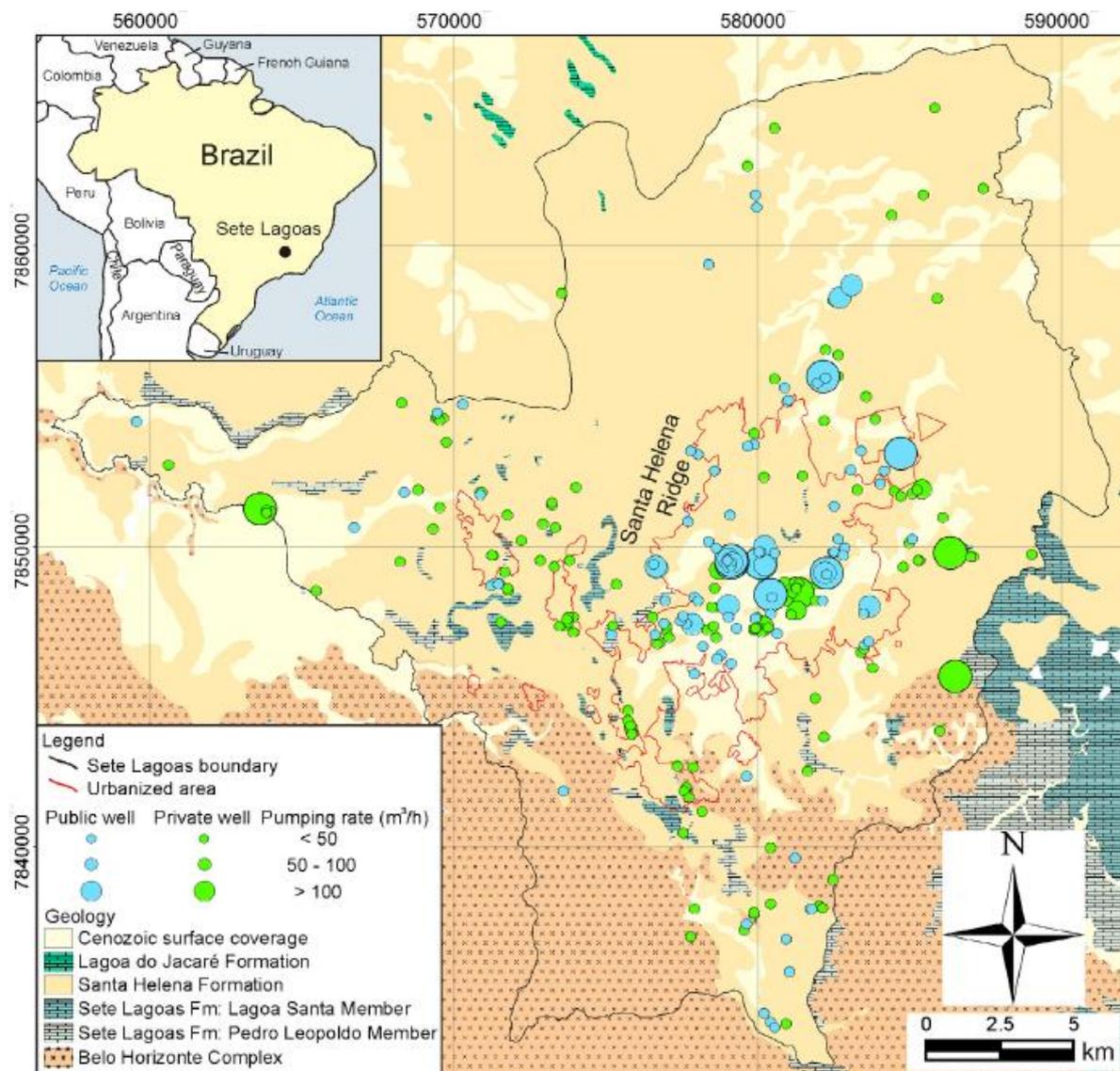


Figure 4.20 : Carte (coordonnées UTM) présentant les limites urbaines de la ville de Sete Lagoas (trait plein noir), l'emplacement des puits (publics et privés) et la géologie de la zone. Figure extraite de Galvão et al. (2016).

Les valeurs obtenues par Galvão et al. (2016) pour les perméabilités et les conductivités hydrauliques sont présentées dans la Table 4.1, et comparées à deux autres études similaires en Figure 4.21.

Table 4.1 : Gammes des valeurs de perméabilités et de conductivités hydrauliques obtenues lors de plusieurs tests à différentes échelles sur l'aquifère de la formation Sete Lagoas (base du groupe Bambuí). D'après Galvão et al. (2016).

	Echelle de l'échantillon	Echelle du puits	Echelle régionale
Conductivité hydraulique (m/jours)	$1,6 \cdot 10^{-4}$ à $3,5 \cdot 10^{-3}$	1 à 36	10 à 16
Perméabilité (m^2)	$1,9 \cdot 10^{-16}$ à $4,2 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$ à $4,2 \cdot 10^{-11}$	$1,2$ à $1,8 \cdot 10^{-11}$

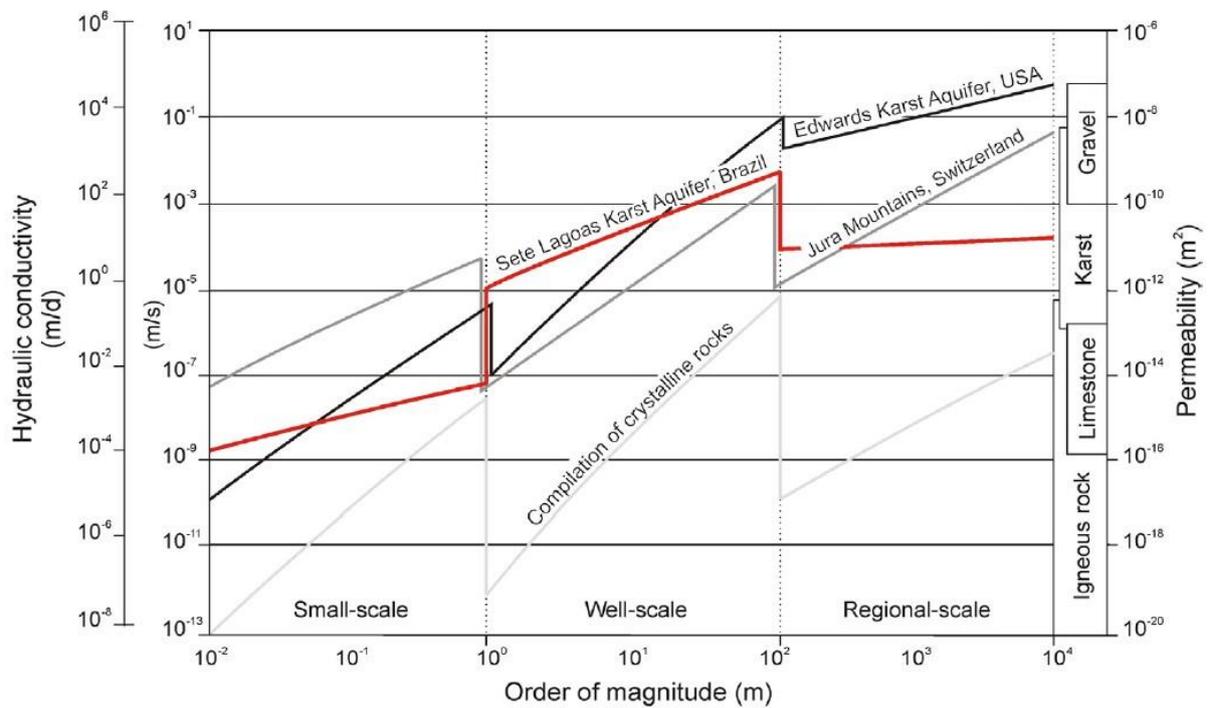


Figure 4.21 : Illustration de l'effet de changement d'échelle sur les valeurs de perméabilité et de conductivité hydraulique obtenues dans l'aquifère karstique de la formation Sete Lagoas. Les effets de changement d'échelle sur l'ordre de grandeur de ces valeurs sont comparés à ceux obtenus dans l'aquifère karstique Edwards (Halihan et al., 2000) et à ceux obtenus dans l'aquifère karstique et fracturé du Jura Suisse (Király, 1975). Figure extraite de Galvão et al. (2016).

1.2 La migration de l'hydrogène dans le bassin : observations et éléments principaux

Ainsi la perméabilité moyenne de la matrice des calcaires à grains fins (membre Pedro Leopoldo) et à grains moyens (membre Lagoa Santa) de la formation Sete Lagoas est très faible à l'échelle de l'échantillon rocheux (10^{-16} à 10^{-15} m²). En effet, la porosité secondaire est comblée par la précipitation de calcite. L'augmentation de 4 à 5 ordres de grandeurs pour la perméabilité à l'échelle du puits (10^{-12} à 10^{-11} m²) est attribuée à la présence de fentes de dissolutions élargies dans le litage carbonaté. La légère diminution de la perméabilité régionale (environ 10^{-11} m²), comparée à celle à l'échelle des puits, est attribuée à la répartition de zones karstiques et non-karstiques dans la zone étudiée. Ces valeurs de perméabilité sont issues de puits peu profonds (≤ 100 m).

Ces différentes valeurs de porosité et de perméabilité tendent toutes à montrer que la circulation de fluide (principal vecteur qui permettrait à l'H₂ de circuler) dans le bassin de São Francisco est très faible. Les principales circulations de fluides devraient se faire soit dans des roches très fracturées, soit dans des karsts, soit via les zones de failles, au sein desquelles la perméabilité est moins faible que dans le reste du bassin. Si des réservoirs existent dans le bassin de SF, les roches qui les constituent peuvent être qualifiées de compactes (« tight rocks »).

Nous allons maintenant présenter les caractéristiques des principaux aquifères inclus dans les limites du bassin sédimentaire de SF telles que définies par la ligne en pointillés rouges de la Figure 4.3 (section 1.1.1), ainsi que certains aquifères présents dans la portion de socle affleurant entre la limite sud du bassin sédimentaire de SF et la limite sud du craton de SF (ligne noire continue, Fig. 4.3), dans la région de la ville de Belo Horizonte.

Le CPRM (Service Géologique du Brésil), en partenariat avec le ministère des mines et de l'énergie, a réalisé des cartes hydrogéologiques du Brésil au 1/1000000 recouvrant le pays. Ces cartes ont été réalisées en suivant la méthodologie proposée par Diniz et al. (2012), afin d'homogénéiser la nature des ensembles hydrogéologiques présentés sur le fond de carte, et la façon de les représenter. Aussi les unités hydro-stratigraphiques, c'est-à-dire les unités regroupant les formations géologiques (ou une partie de celles-ci) qui stockent et transmettent les eaux souterraines de façon similaire et ayant une productivité du même ordre de grandeur, ont été hiérarchisées en classes en fonction de différentes mesures effectuées lors de tests de puits et de leurs productivités hydriques (Table 4.2).

Table 4.2 : Ordre de grandeur des propriétés hydrogéologiques des unités hydro-stratigraphiques selon la classe qui leur est attribuée. Q/s est le débit spécifique ; T la transmissivité ; K la conductivité hydraulique ; Q le débit. Modifiée d'après Diniz et al. (2012).

Classe	Q/s (m ³ /h/m)	T (m ² /s)	K (m/s)	Q (m ³ /h)	Productivité
(1)	≥ 4.0	≥ 10 ⁻²	≥ 10 ⁻⁴	≥ 100	Très élevée : Approvisionnement en eau d'importance régionale (approvisionnement des villes et des grands systèmes d'irrigation). Des aquifères qui se démarquent à l'échelle nationale.
(2)	2.0 ≤ Q/s < 4.0	10 ⁻³ ≤ T < 10 ⁻²	10 ⁻⁵ ≤ K < 10 ⁻⁴	50 ≤ Q < 100	Elevée : Caractéristiques similaires à la classe précédente, mais dans la moyenne nationale des bons aquifères.
(3)	1.0 ≤ Q/s < 2.0	10 ⁻⁴ ≤ T < 10 ⁻³	10 ⁻⁶ ≤ K < 10 ⁻⁵	25 ≤ Q < 50	Modérée : Approvisionnement en eau locaux pour les petites communautés, irrigation dans les zones restreintes.
(4)	0.4 ≤ Q/s < 1.0	10 ⁻⁵ ≤ T < 10 ⁻⁴	10 ⁻⁷ ≤ K < 10 ⁻⁶	10 ≤ Q < 25	Généralement faible, mais localement modérée : Source d'eau pour l'approvisionnement local ou la consommation privée.
(5)	0.04 ≤ Q/s < 0.4	10 ⁻⁶ ≤ T < 10 ⁻⁵	10 ⁻⁸ ≤ K < 10 ⁻⁷	1 ≤ Q < 10	Généralement très faible, mais localement faible : un approvisionnement continu en eau n'est pas garanti.
(6)	< 0.04	< 10 ⁻⁶	< 10 ⁻⁸	< 1	Peu productif ou non aquifère : Ressources en eau insignifiantes. Approvisionnements limités à l'utilisation de pompes manuelles.

Les unités hydro-stratigraphiques sont réparties en fonction de la nature des voies de circulation de l'eau : unité granulaire (circulation au sein des pores), karstique (circulation dans des fentes de dissolution), et fracturée (circulation au travers de fractures). Dans la suite, seules les unités hydro-stratigraphiques importantes (classes 1 à 4) seront présentées, des plus superficielles vers les plus profondes, à partir des informations issues des cartes SD.23 et SE.23 correspondants respectivement aux régions de Brasília et Belo Horizonte (téléchargeables depuis le site gouvernemental : <https://geosgb.cprm.gov.br/downloads/>).

1.2.3.1 Unités granulaires

Urucuia

L'unité hydro-stratigraphique Urucuia (classe 1) affleure dans la partie centrale nord du bassin sédimentaire de SF sur une large zone d'environ 82000 km² (Fig. 4.22) qui s'étend de la ville d'Urucuia, au sud, jusqu'au nord de l'état de Bahia. L'aquifère qui s'y développe est homogène, libre et continu, et est constitué de couches relativement épaisses (40 à 500 m d'épaisseur). L'unité est constituée principalement de grès fins à moyens avec quelques niveaux conglomératiques silteux et silto-argileux. L'eau possède une conductivité électrique moyenne de 39.1 µS/cm et circule via la porosité intergranulaire avec des débits importants allant jusqu'à 198.4 m³/h. Il est intéressant de noter que des concentrations en fer dissout supérieures à la norme de potabilité ont été relevées dans la portion centrale de l'unité (voir description de la carte hydrogéologique au 1/1000000 de Brasília), ce qui pourrait corroborer la présence de lithologies contenant du fer interagissant avec l'eau au cours de la circulation, ce qui pourrait

1.2 La migration de l'hydrogène dans le bassin : observations et éléments principaux

donner lieu à une production d'hydrogène en extrapolant, si ce fer est ferreux (Fe^{2+}). Malheureusement, aucun grès de cette unité de proche surface n'a été échantillonné au cours des missions de terrains, ainsi la possibilité de production d' H_2 au sein de ces derniers n'a pas pu être confirmée.

Proche des limites du bassin sédimentaires à l'Est, et également proche de la ville Urucua, cette unité hydro-stratigraphique devient discontinue, peu épaisse et ainsi peu productive localement (classe 5 ou 6).

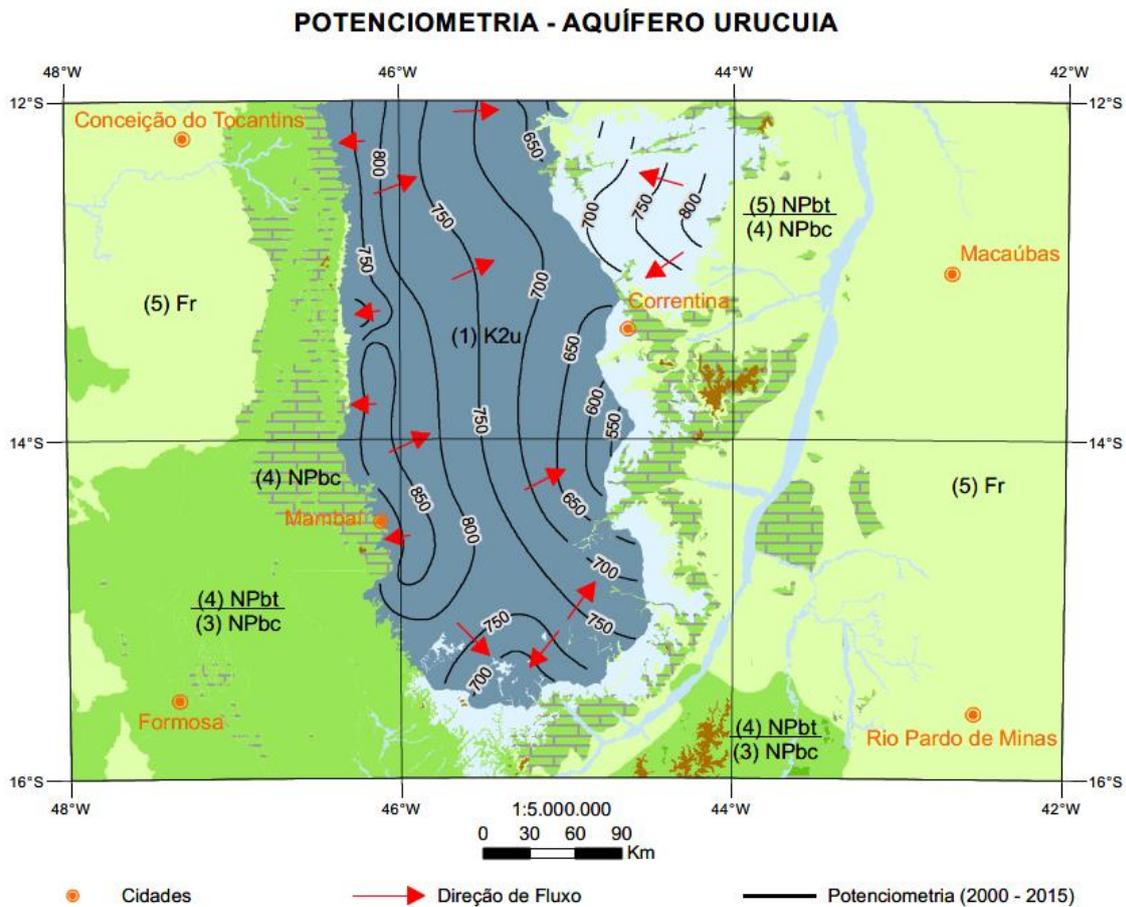


Figure 4.22 : Carte de niveaux potentiométriques au niveau de l'unité hydro-stratigraphique Urucua (K2u). Figure tirée de la carte au 1/1000000 SD.23 de la région de Brasília. cercles oranges : villes ; flèches rouges : direction des flux d'eau ; lignes noires : lignes potentiométriques permettant de prédire le sens des écoulements.

1.2.3.2 Unités karstiques

Bambuí – Unité carbonatée

L'unité hydro-stratigraphique karstique du Bambuí (classe 2 à 3) affleure en divers endroits du bassin de SF couvrant une aire de 16138 km² en plus d'être sous-jacent à d'autres unités telles que Urucua et la partie fracturée du Bambuí (silicoclastique). L'aquifère qui s'y développe est parfois libre, parfois piégé, et discontinu hydrauliquement. En effet, l'unité est constituée principalement de calcaires, calcarénites et siltites empilés sur une centaine de mètres d'épaisseur. L'eau est caractérisée par une dureté (indicateur des concentrations en Ca²⁺ et Mg²⁺) et une conductivité électrique élevées avec des valeurs moyennes de 202 mg de CaCO₃ par litre et 763 µS/cm, respectivement. Elle circule principalement au sein de veines de dissolution avec une gamme de débit variant entre 25 et 200 m³/h environ. Cela est cohérent avec les taux de pompages utilisés par Galvão et al. (2016) dans la région de la ville de Sete Lagoas, pour laquelle ils ont établi une carte potentiométrique (Fig. 4.23).

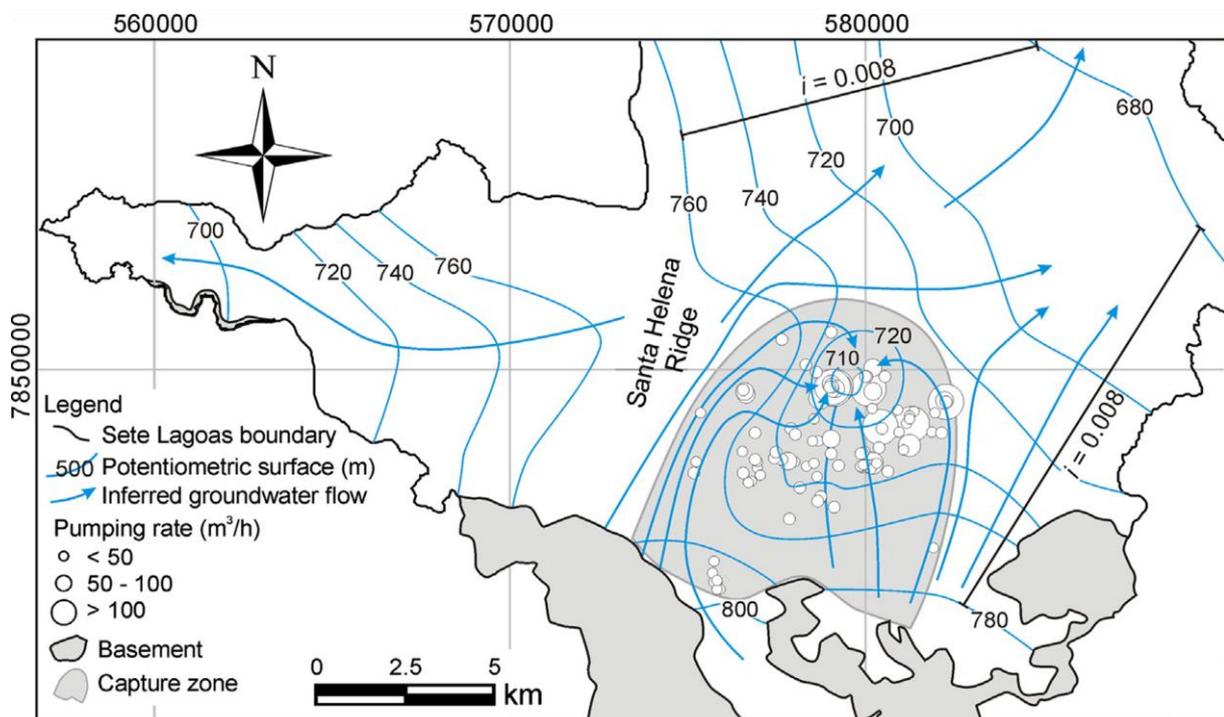


Figure 4.23 : Carte des surfaces potentiométriques et directions d'écoulement dans l'aquifère karstique Bambuí au niveau de la zone urbaine de Sete Lagoas. Figure extraite de Galvão et al. (2016).

Gandarela

L'unité hydro-stratigraphique Gandarela (classe 3) est située au-delà de la limite sud du bassin sédimentaire de SF, au sud et au sud-est de la ville de Belo Horizonte, et affleure sous forme de lentilles éparpillées dans une région appelée « Quadrilátero ferrífero ». L'aquifère est discontinu et son extension régionale est limitée. Il se développe dans une succession d'environ 200 m d'épaisseur de dolomites, d'itabirites (roches métamorphiques contenant principalement

du quartz et de fines couches d'oxydes de fer) et de phyllites (roche métamorphique foliée composée à l'origine de quartz et de micas). L'eau circulant dans cette unité par des conduits karstiques a une conductivité électrique moyenne autour de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et une dureté variant de 32.60 à 103.10 mg de CaCO_3 par litre (Mourão et al., 2008). La carte SE.23 (région de Belo Horizonte) présente des débits compris entre 25 et 50 m^3/h , cependant Mourão et al. (2008), ont mesuré des débits au niveaux de certaines résurgences aux alentours de 100 m^3/h .

1.2.3.3 Unités fracturées

BambuÍ – Unité terrigène

L'unité hydro-stratigraphique terrigène du Bambuí (classe 4, parfois 5) couvre une très large zone du bassin sédimentaire de SF (environ 162000 km^2 selon les cartes SD.23 et SE.23). L'aquifère s'y développant est discontinu et souvent libre, et d'extension régionale. Les roches qui le composent sont assez variées et comprennent principalement des quartzites, des métapélites, des schistes, des grès, des marnes, et des argiles. Elles ont une épaisseur moyenne d'environ 100 m. L'eau circule majoritairement par les fractures plutôt qu'au travers de la porosité primaire. Les valeurs moyennes des mesures de conductivité électrique et de débit donnent respectivement, plusieurs centaines de $\mu\text{S}/\text{cm}$, et une gamme de débit allant de 10 à 30 m^3/h .

Paranoa

L'unité hydro-stratigraphique terrigène de Paranoa (classe 4) se présente de manière restreinte et assez segmentée dans quelques zones du sud du bassin de SF et couvre $\sim 1234 \text{ km}^2$. Dans la partie nord du bassin, cette unité est présente essentiellement à l'ouest. L'aquifère se caractérise par sa forte discontinuité, son extension régionale limitée et une productivité faible. Il traverse une pile sédimentaire épaisse de plusieurs centaines de mètres constituée notamment de grès, de pélites, de para-conglomérats et une faible proportion de carbonates (au nord-ouest du bassin, l'unité sera plutôt essentiellement composée de roches métasédimentaires). L'eau circulant, principalement au sein des zones de fractures, à une conductivité électrique médiane de 48 $\mu\text{S}/\text{cm}$, avec des débits variants entre 10 et 25 m^3/h .

Socle fracturé indifférencié

L'unité hydro-stratigraphique du socle (classe 5, parfois 4) est prédominante dans la partie Sud du bassin de SF où elle affleure notamment aux alentours de Belo Horizonte (143768 km^2). Cette unité affleure également à l'Est et à l'Ouest de la partie Nord du bassin. Ses

aquifères sont hétérogènes, la plupart du temps libres, et caractérisés par la présence aléatoire de réservoirs, qui ensemble, forment l'unité hydrogéologique. Cette unité englobe des lithologies allant des métasédiments aux roches de socle cristallin, telles que les granites, les roches volcaniques, métavolcaniques, les gneiss, les migmatites, les granulites, schistes et quartzites. L'eau circule principalement via les failles et les fractures et ses données physico-chimiques indiquent une augmentation de la conductivité électrique dans l'Est du bassin de SF, avec des valeurs dépassant 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Les débits mesurés sont généralement inférieurs à 10 m^3/h .

Au global, les fluides chargés en hydrogène circuleraient très lentement en profondeur (il peut être approximer que le socle du bassin de SF se comporterait en moyenne comme un aquifère de classe 5 environ). La circulation peut être plus rapide dans les aquifères karstiques comme ceux du Bambuí ou de la formation Gandarela, ou bien en très proche surface dans la partie nord du bassin notamment dans les sédiments du groupe Urucuia. Ainsi, les données hydro-stratigraphiques semblent confirmer que le transport de l'hydrogène se ferait principalement le long des zones de failles, de fractures, ou dans des karsts jusqu'à potentiellement arriver en proche surface où la circulation sera facilitée.

2 Potentiel de production d'hydrogène des roches du bassin de São Francisco

Au sein du bassin intracratonique de São Francisco, parmi les sources possibles de formation d'hydrogène naturel par des phénomènes abiotiques, à savoir les processus d'oxydo-réduction permettant de réduire H_2O (type serpentinisation), la radiolyse de l'eau, les réactions mécano-radicalaires et le dégazage magmatique (voir section 1 de la Partie 1 de ce manuscrit), les seuls pouvant générer des flux d'hydrogène potentiellement significatifs à basse température (i.e., $< 200\text{ }^\circ\text{C}$) sont les réactions d'oxydoréduction et la radiolyse de l'eau. En effet, le socle du bassin de SF comprend un volume important de complexes granitiques (TTG, granitoïdes) pouvant être riches en feldspaths potassiques, et donc radioactifs (voir Matos et al., 2022 et Fig. 4.24 et Fig. 4.25). Ainsi, l'existence d'un flux d'hydrogène généré par radiolyse dans ce bassin est fortement probable. Sa vitesse de production a déjà été estimée à hauteur de 0.45 à 1.34×10^8 moles d'hydrogène par an (Donzé et al., 2020).

1.2 La migration de l'hydrogène dans le bassin : observations et éléments principaux

Cependant, dans le cadre de cette thèse, l'étude est centrée sur la production d'H₂ par réactions d'oxydoréduction impliquant le couplage entre oxydation du fer ferreux en fer ferrique et réduction de l'eau en hydrogène au cours d'interactions eau – roche.

Sur la base des informations fournies par les cartes géologiques au millionième « SE.23 Belo Horizonte » et « SF.23 Rio de Janeiro » (téléchargeables depuis le site gouvernemental : <https://geosgb.cprm.gov.br/downloads/>) et de la littérature, un premier lot d'échantillons de roche a été collecté par ENGIE en 2020 au sein de ce dernier. Un second fut prélevé lors d'une mission de 10 jours au sud du bassin en 2022 principalement dans les zones d'affleurement de socle.

Les échantillons du premier lot sont identifiés par une lettre suivie d'un chiffre, par exemple « F4 », et sont associés à des coordonnées géographiques. Si plusieurs échantillons ont été prélevés aux mêmes coordonnées, alors ils sont identifiés avec un tiret suivi d'un chiffre supplémentaire, par exemple « F4-1 et F4-2 ». La localisation précise de la plupart des échantillons de 2020 est confidentielle, par conséquent, seuls deux échantillons parmi les trois utilisés dans des expériences en capsules d'or seront localisés sur une carte (Fig. 4.24).

Les échantillons du deuxième lot, collectés en 2022, sont identifiés par « 22SF- » suivi d'un chiffre (exemple : « 22SF-8 »). Lorsque plusieurs échantillons sont prélevés au même endroit (coordonnées géographiques identiques), le chiffre sera suivi de « bis » ou « ter » (exemple : « 22SF-9ter »). La localisation de 6 échantillons sur les 17 prélevés est confidentielle. Ainsi seuls les échantillons prélevés dans le socle (région du « Quadrilatero ferrifero »), et dans la ceinture orogénique Araçuaí sont localisés sur la carte présentée en Figure 4.24.

Néanmoins, la totalité des échantillons exploitables récoltés en 2020 et 2022 sont associés aux formations géologiques desquelles ils sont issus en Figure 4.25.

Le système hydrogène du bassin de São Francisco : caractérisation et estimation des taux de production d'H₂

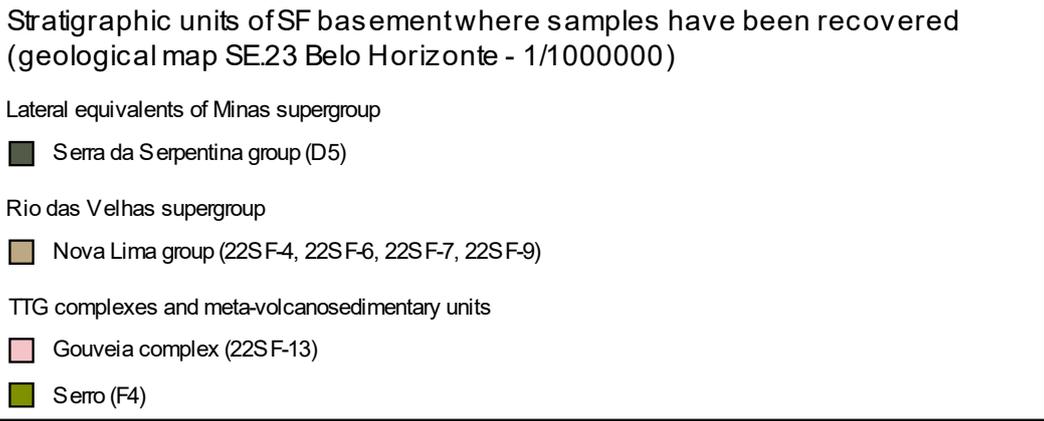
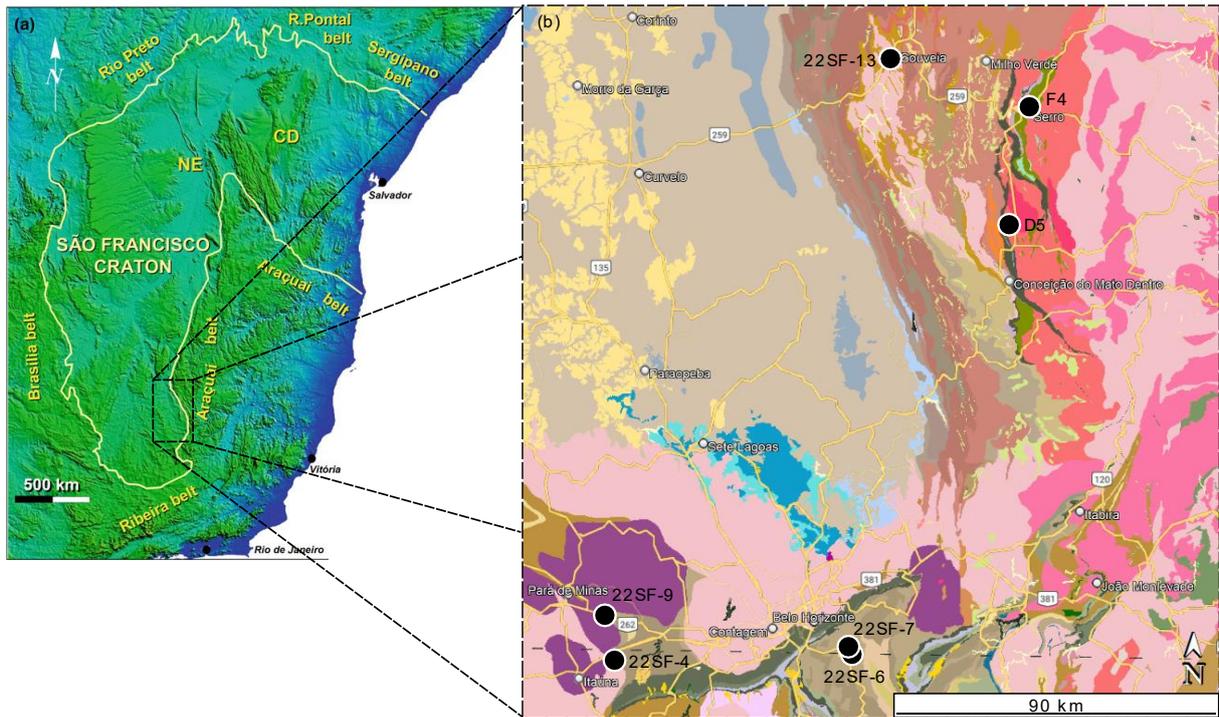
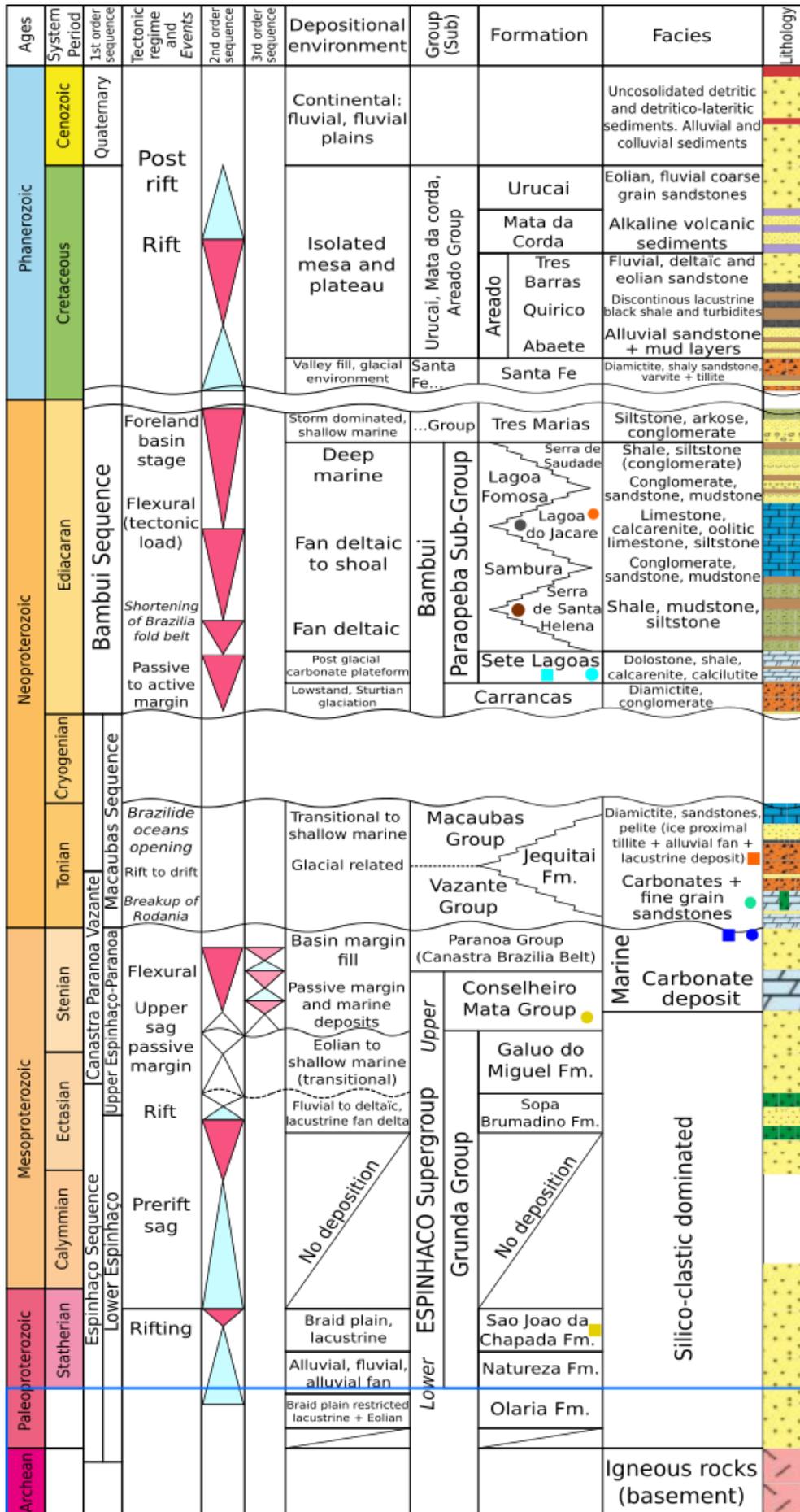
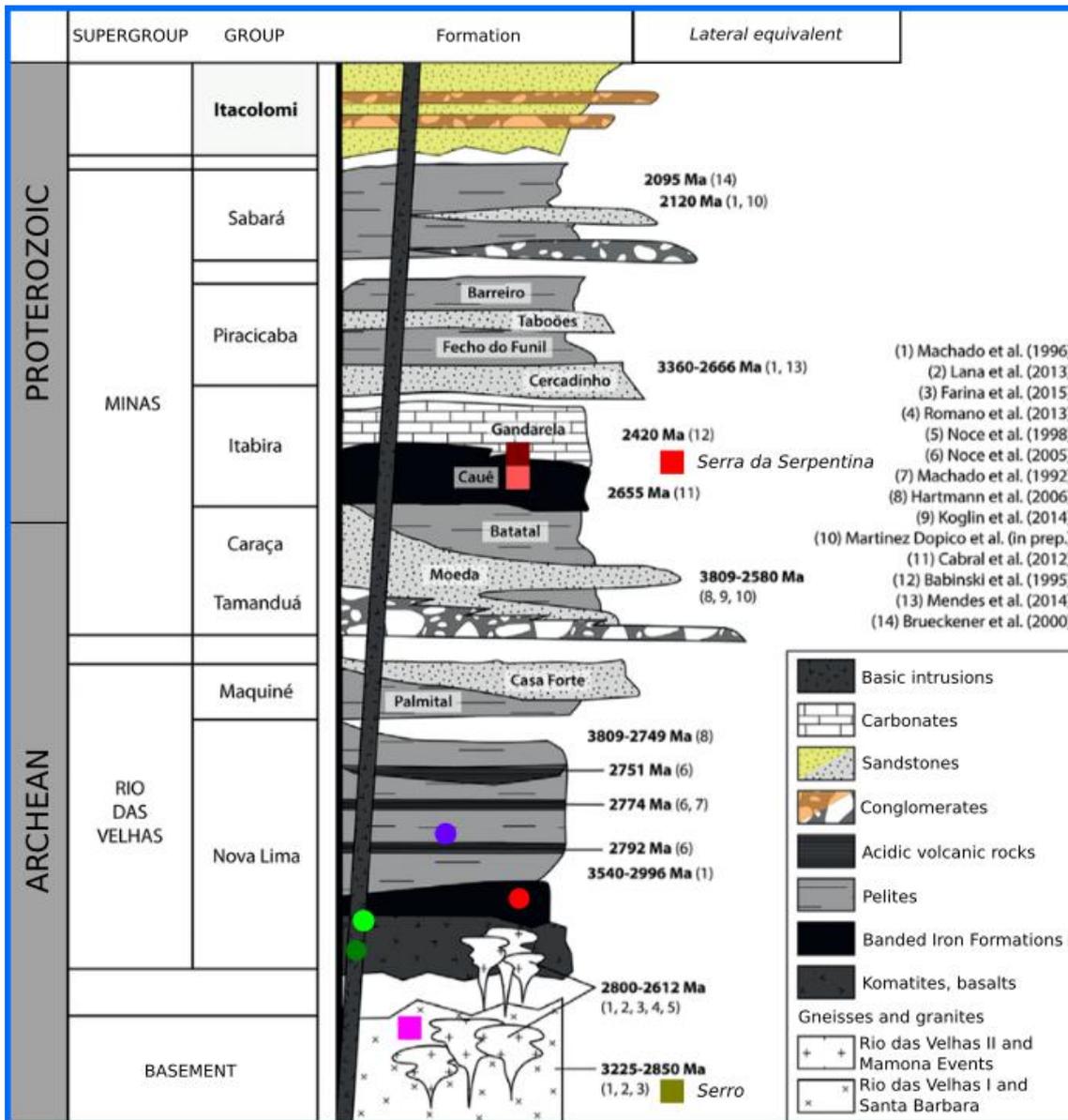


Figure 4.24 : Localisation des principaux échantillons récoltés dans le socle du bassin de SF. (a) Localisation de la zone échantillonnée. Modifiée d'après Heilbron et al. (2017). (b) Localisation des échantillons prélevés (cercles noirs) sur la carte géologique au millionième SE.23 Belo Horizonte géoréférencée sur Google Earth.

1.2 La migration de l'hydrogène dans le bassin : observations et éléments principaux





Collected samples in corresponding formations:			
2020		2022	
■ A1, A4	■ F4	● 22SF-1 et -2	● 22SF-13
■ A2, A6, A7	■ H3, H4	● 22SF-3 et -4	● 22SF-14
■ B2	■ L1	● 22SF-5, -6 et -7	● 22SF-15
■ D4, D5	■ 15-1, 15-2	● 22SF-8 et -9	● 22SF-16
■ E3, E4, E5, E6, E7		● 22SF-10	● 22SF-17
		● 22SF-12	

Figure 4.25 : Colonne lithostratigraphique du bassin sédimentaire de SF construite à partir de la thèse de Reis, 2016 et des références associées. Les échantillons de roches prélevés sur le terrain en 2020 (carrés) et en 2022 (cercles) sont replacés dans leurs formations géologiques. La colonne lithostratigraphique du socle (rectangle bleu) est modifiée d'après Duque et al. (2020).

2.1 Caractérisation des roches sources potentielles

Les échantillons de roches prélevées ont été découpés et broyés afin de réaliser différentes analyses. Des sucres ont été découpés afin d'obtenir des lames minces, et les échantillons broyés ont été analysés par ICP-OES (« Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy ») pour la quantification des éléments chimiques majeurs (Tables 4.3 et 4.4), et ICP-OES + ICP-MS (« Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy ») pour les éléments traces.

Table 4.3 : Quantification des éléments majeurs en pourcentages massiques de roche et proportions de fer ferreux au sein des roches (échantillons prélevés en 2020). L.D. : limite de détermination ; ND : valeur non déterminée.

Echantillon	Lithologie	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	PF	Total %	FeO %	Fe2+/ΣFe %
A1	Itabirite	0.74	1.90	91.78	0.07	< L.D.	0.09	< L.D.	< L.D.	0.03	0.20	5.51	100.32	0.06	0.07
A2	Itabirite	1.13	2.75	86.06	0.16	< L.D.	0.09	< L.D.	< L.D.	0.23	0.84	9.63	100.89	0.36	0.46
A4a	Itabirite	2.20	0.36	97.18	< L.D.	0.06	0.10	< L.D.	0.03	0.03	< L.D.	0.21	100.16	0.10	0.11
A4b	Itabirite	27.10	0.08	72.23	< L.D.	< L.D.	0.15	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.11	0.03	99.70	0.09	0.14
A6	Itabirite	43.37	0.11	55.24	0.07	0.10	0.04	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.83	99.76	0.93	1.87
A7	Itabirite	0.39	1.24	97.12	0.02	< L.D.	0.09	< L.D.	< L.D.	0.03	< L.D.	1.62	100.51	0.12	0.14
B2a	Métagabbro	48.11	12.32	15.41	0.22	5.61	10.21	2.02	1.14	2.10	0.23	1.39	98.74	11.50	82.97
B2b	Métagabbro	49.16	12.76	14.82	0.20	5.79	10.21	1.93	0.54	1.98	0.23	1.94	99.55	10.86	81.47
D4-1	Itabirite	3.64	9.95	77.96	0.05	0.10	0.06	< L.D.	0.36	0.30	0.18	7.94	100.53	0.15	0.21
D4-2	Itabirite	9.43	7.80	75.90	< L.D.	0.12	0.09	< L.D.	0.54	0.22	< L.D.	5.84	99.93	0.20	0.29
D4-3	Itabirite	1.39	1.41	94.70	0.02	< L.D.	0.09	< L.D.	0.03	0.04	0.15	2.66	100.49	0.11	0.13
D5	Itabirite	48.30	0.41	50.07	0.17	< L.D.	0.05	< L.D.	< L.D.	0.03	< L.D.	0.20	99.23	ND	ND
E3	Calcaire	0.59	0.08	0.13	< L.D.	0.18	55.08	< L.D.	0.04	< L.D.	< L.D.	43.36	99.45	<0.05	ND
E4	Calcaire	0.26	< L.D.	0.05	0.03	0.16	55.12	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	43.44	99.06	ND	ND
E5	Calcaire	0.74	0.16	0.09	0.02	0.19	54.03	0.04	0.07	< L.D.	0.19	43.11	98.65	<0.05	ND
E6	Calcaire	0.24	< L.D.	0.11	< L.D.	0.17	54.52	< L.D.	0.03	< L.D.	0.16	43.43	98.66	ND	ND
E7	Calcaire	3.40	0.37	0.13	< L.D.	0.21	53.11	0.03	0.12	< L.D.	0.15	41.98	99.50	0.05	42.10
F4-2	Serpentinite	30.14	17.23	8.35	0.03	30.86	0.05	< L.D.	< L.D.	0.66	< L.D.	12.10	99.42	6.05	80.53
F4-3	Métabasalte	13.53	9.28	18.05	0.35	18.00	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.17	< L.D.	4.67	64.05	0.53	3.26
F4-4	Serpentinite	30.54	17.36	8.27	0.02	31.32	0.05	< L.D.	< L.D.	0.28	< L.D.	11.79	99.62	6.14	82.56
H3-1	Grès	28.78	23.08	25.89	0.12	2.94	0.16	0.94	3.80	5.57	< L.D.	3.40	94.68	0.59	2.53
H3-2	Grès	24.61	20.71	31.55	0.13	3.72	0.24	1.11	2.01	6.77	< L.D.	2.78	93.63	0.95	3.35
H4-2	Grès	98.60	0.98	0.17	< L.D.	< L.D.	0.09	< L.D.	0.29	0.05	< L.D.	0.11	100.28	ND	ND
L1	Carbonate	0.73	0.26	0.31	0.03	21.10	30.34	< L.D.	0.12	< L.D.	< L.D.	45.99	98.87	0.21	74.81
M1	Grès	93.69	2.48	0.35	< L.D.	0.16	0.06	< L.D.	0.90	0.19	< L.D.	1.54	99.37	0.11	35.13
M2	Grès	93.45	2.54	0.35	< L.D.	0.16	0.05	< L.D.	0.93	0.21	0.47	1.72	99.88	0.11	35.13

Table 4.4 : Quantification des éléments majeurs en pourcentages massiques de roche et proportions de fer ferreux au sein des roches (échantillons prélevés en 2022). L.D. : limite de détermination.

Echantillon	Lithologie	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	Total %	FeO %	Fe ²⁺ /ΣFe %
22SF-1	Itabirite	44.14	0.09	53.76	0.02	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.12	1.44	99.56	1.02	2.11
22SF-2	Itabirite	42.80	0.34	50.11	0.07	0.04	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.19	5.58	99.13	1.21	2.68
22SF-3	Péridotite altérée	39.95	6.69	9.05	0.25	28.03	2.93	< L.D.	< L.D.	0.14	< L.D.	11.13	98.16	6.49	79.73
22SF-4	Péridotite altérée	41.11	5.02	8.79	0.13	32.76	2.86	0.06	< L.D.	0.12	< L.D.	7.65	98.50	6.01	76.02
22SF-6	Lapa Seca	34.53	8.12	8.11	0.28	7.91	13.19	2.09	0.96	0.41	0.73	20.93	97.25	5.25	71.94
22SF-7	Lapa Seca	13.21	4.61	3.94	1.22	13.30	24.10	0.21	0.97	0.22	0.46	36.50	98.74	3.36	94.88
22SF-8	Péridotite altérée	42.63	5.43	9.09	0.14	29.83	2.72	< L.D.	< L.D.	0.17	0.13	8.70	98.85	5.85	71.52
22SF-9	Péridotite altérée	41.71	4.39	8.07	0.13	32.46	1.10	< L.D.	< L.D.	0.14	< L.D.	10.42	98.42	4.87	67.08
22SF-9bis	Péridotite altérée	43.87	3.11	7.21	0.12	33.34	0.74	< L.D.	< L.D.	0.09	< L.D.	10.18	98.66	4.92	75.81
22SF-9ter	Péridotite altérée	40.97	3.77	9.10	0.12	32.93	0.81	< L.D.	< L.D.	0.10	0.10	10.48	98.38	5.58	68.14
22SF-12	Grès	92.51	3.61	0.59	< L.D.	0.29	< L.D.	< L.D.	1.31	0.10	0.30	1.21	99.92	0.23	43.40
22SF-13	Dyke gabbroïque	48.79	13.16	14.53	0.21	5.88	9.89	1.88	1.13	2.26	0.23	2.26	100.23	10.42	79.70
22SF-13bis	Dyke gabbroïque	49.30	16.64	12.03	0.17	4.32	10.31	2.83	0.37	2.04	0.21	2.54	100.75	8.02	74.08
22SF-14	Carbonate	0.70	0.14	0.26	0.03	21.20	30.24	< L.D.	0.07	< L.D.	< L.D.	45.93	98.56	0.18	76.65

Les lames minces ont été analysées par microscopie électronique à balayage. L'imagerie électronique est basée sur l'analyse des électrons secondaires et rétro-diffusés émis par l'échantillon sous le faisceau d'électrons incident. Les informations d'ordre chimique sont obtenues par l'analyse des photons émis par l'échantillon en utilisant un détecteur de type EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Un exemple d'identification de phase minérale est présenté en Annexe 4.1.

Afin de compléter les analyses effectuées sur les lames minces, une partie des roches a été broyée afin d'obtenir des poudres contenant des grains de taille homogène $\leq 1 \mu\text{m}$. Ces poudres ont été analysées par diffraction des rayons X et certains diffractogrammes ont été affinés en utilisant la méthode de Rietveld (Doebelin et Kleeberg, 2015) dans le but d'obtenir des proportions de phases minérales présentes dans les roches.

Dans un premier temps, les proportions massiques de Fe₂O₃ (totalité du fer) et de FeO (fer ferreux, Fe(II), uniquement), quantifiées par analyses ICP-OES (voir plus haut) pour chaque roche (Tables 4.3 et 4.4), permettent de calculer les proportions de Fe(II) et de Fe(III) contenues dans ces roches. Ces proportions sont présentées en Figure 4.26. Les roches contenant des quantités importantes de fer ferreux, et une proportion massique de fer total au moins supérieure à quelques pourcents, sont potentiellement de bonnes candidates pour la production d'hydrogène naturel au cours d'interactions fluide – roche dans le bassin de SF.

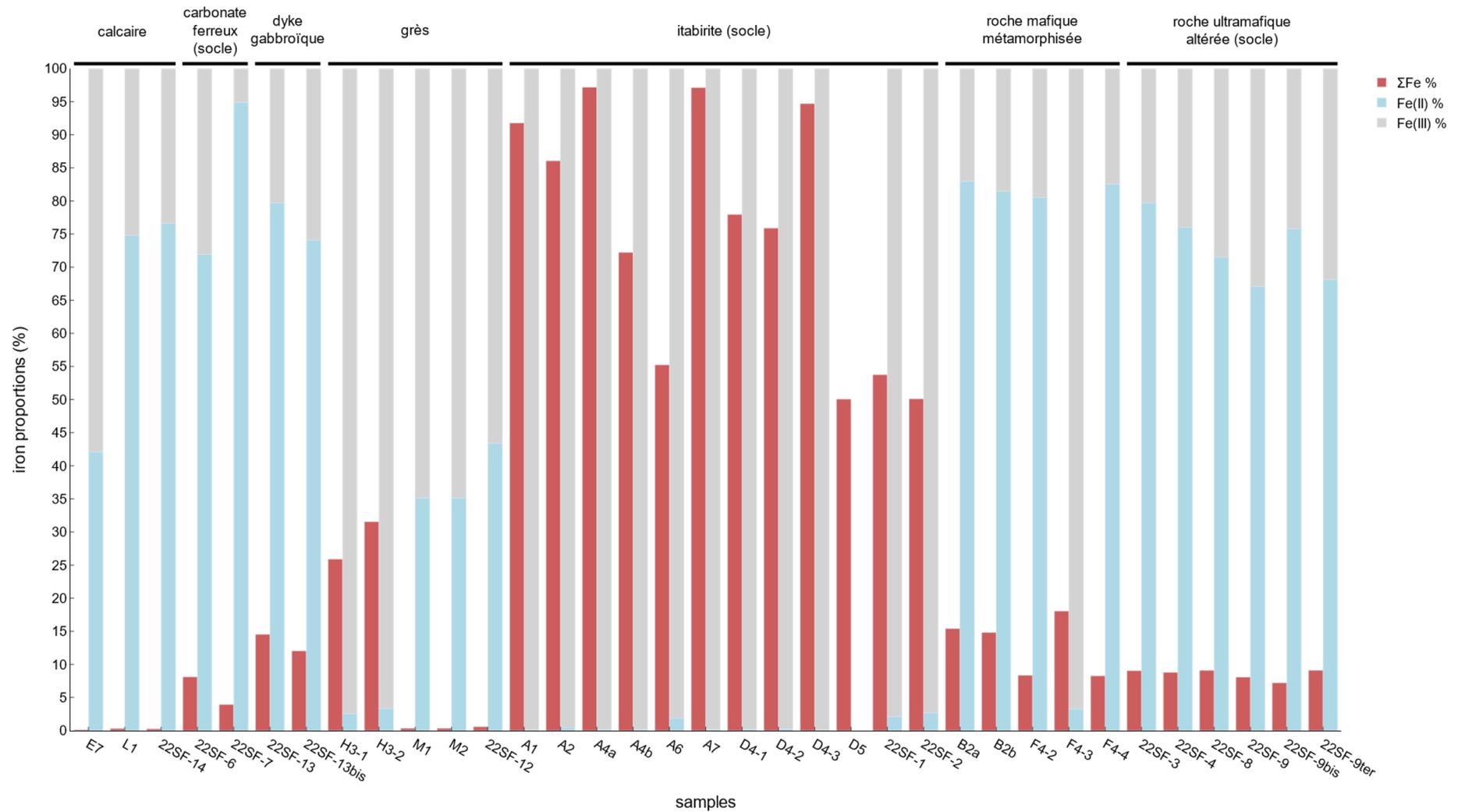


Figure 4.26 : Pourcentages massiques de fer présent dans les échantillons de roches accompagnés de leurs teneurs en Fe(II) et Fe(III). Les pourcentages massiques de FeO des échantillons D5, E3, E4, E5, et E6 n'ont pas pu être quantifiés.

Ainsi, les échantillons D5, F4-2, L1 (lot 2020) et 22SF-4, 22SF-6, 22SF-7, 22SF-9ter, 22SF-13bis (lot 2022) ont été étudiés plus en détail. En effet, en plus d'une caractérisation reposant sur le MEB couplé à l'EDS, et de l'analyse des diffractogrammes (DRX), ces échantillons ont été utilisés comme réactif dans des expériences en capsules d'or (voir Partie 3 section 1.1.1 pour la description du montage expérimental) dont les résultats sont présentés en section 2.2 de cette partie.

2.1.1 Itabirites (ou BIF)

Les roches ferrifères rubannées ou BIF (« Banded Iron Formations) sont des roches sédimentaires précambriennes d'origine marine que l'on retrouve en contexte cratonique sur tous les continents. Il est globalement admis que ces roches se sont formées à partir du Fe²⁺ dissous dans les océans, qui a été oxydé en Fe³⁺ par des cyanobactéries produisant de l'oxygène (Bekker et al., 2010). Dans la partie sud du bassin intracratonique de SF, ces roches sont appelées itabirites.

L'échantillon D5 est une carotte issue de la formation Serra da Serpentina (Fig. 4.25) et provenant d'une mine de fer active se situant dans la ceinture orogénique Araçuaí (Fig. 4.24). C'est une roche massive, riche en fer (50.1 wt.%, Fig. 4.26) présentant une alternance de lits clairs et des lits sombres (Fig. 4.27). La photographie MEB (Fig. 4.28) montre en effet des bandes de quartz fins (~ 10 à 100 µm) alternant avec des bandes contenant une majorité d'oxydes de fer (~ 1 à 100 µm).

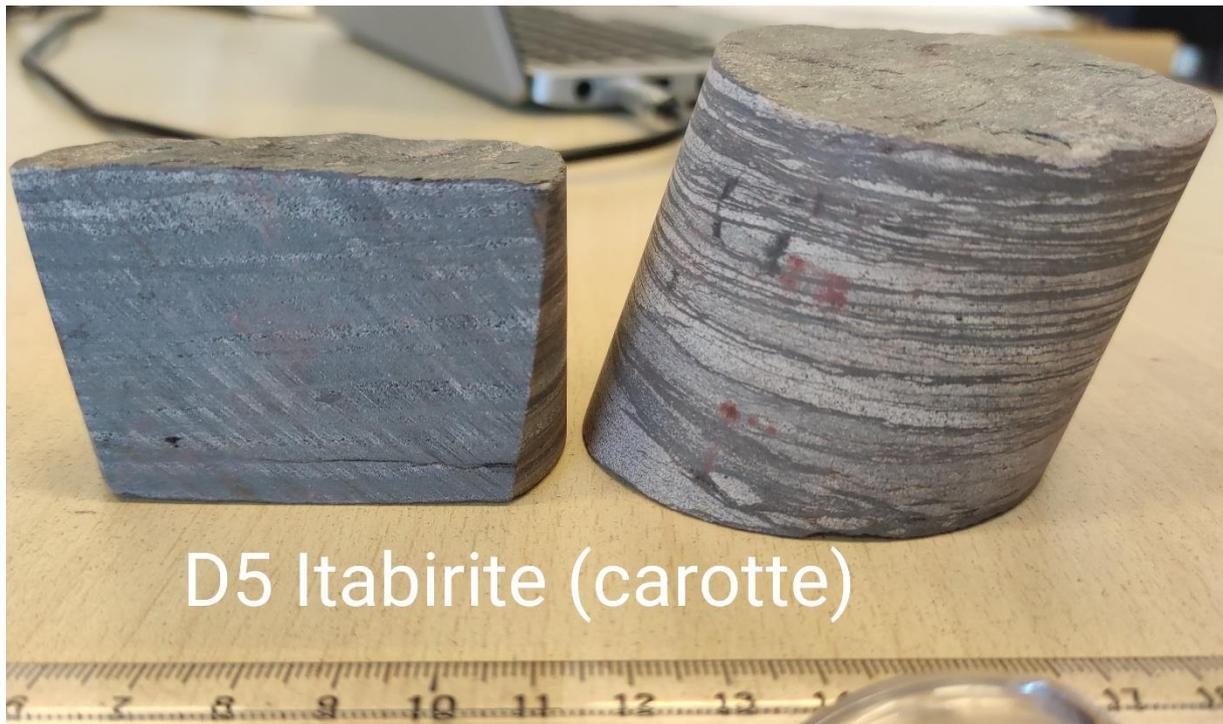


Figure 4.27 : Photo de l'échantillon D5. L'alternance entre lits sombres et lits clairs est visible à l'œil nu sur le pourtour de la carotte.

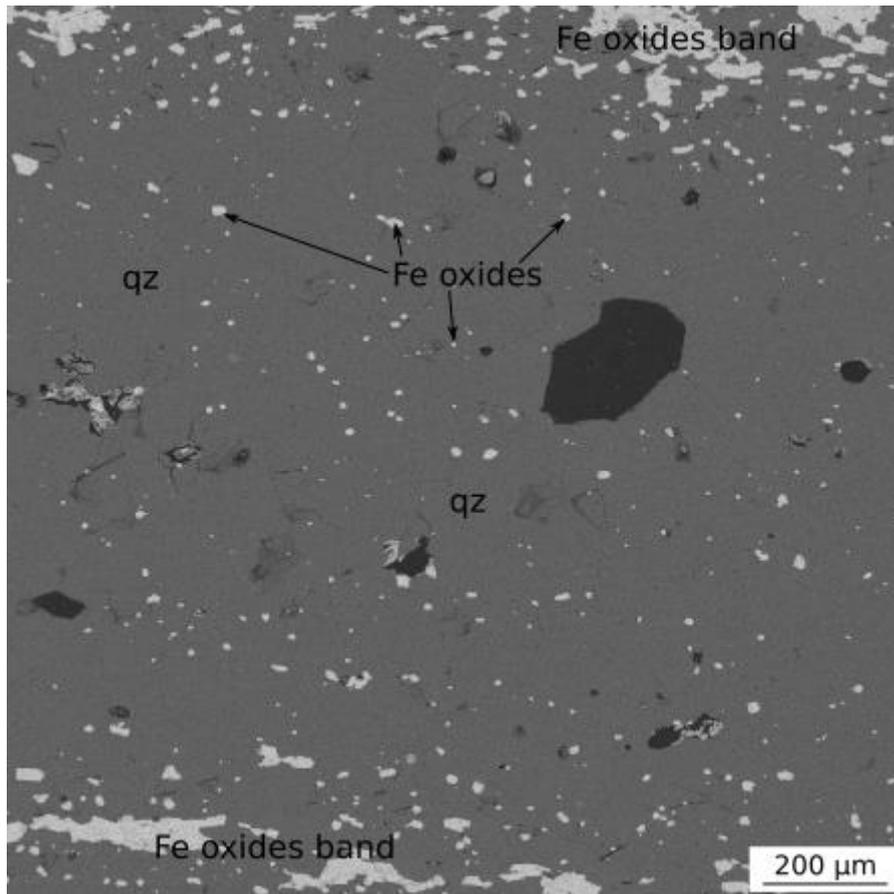


Figure 4.28 : Photographie MEB (électrons rétrodiffusés) d'une lame mince polie de l'échantillon D5. Les phases minérales légendées ont été identifiées grâce à l'EDS. qz : quartz.

Les phases minérales identifiées à l'aide de la diffraction des rayons X tendent à montrer que la majorité des oxydes de fer visibles sur les photographies MEB seraient des cristaux d'hématite, $\text{Fe(III)}_2\text{O}_3$, représentant 24% de la masse de l'échantillon (Fig. 4.29 et 4.30). Le rapport $\text{Fe(III)}/\Sigma\text{Fe}$ n'a pas pu être déterminé pour cet échantillon car sa matrice n'était pas compatible avec les méthodes d'analyse du FeO du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG). La proportion massique d'hématite ne peut donc pas être appuyée par une autre mesure directe indépendante.

Les autres échantillons d'itabirites de la formation Serra da Serpentina (Fig. 4.25) prélevés à l'affleurement sont plus altérés et oxydés (D4-1, D4-2, D4-3, Fig. 4.26) et contiennent plus de 76% de fer, dont la proportion de Fe(III) est $\geq 99.7\%$. La quasi-totalité du fer de ces roches est ferrique ce qui pourrait correspondre à de l'hématite ou de la goethite. Aussi, l'identification d'hématite dans l'échantillon D5 demeure réaliste.

L'analyse des diffractogrammes (Fig. 4.29 et 4.30) indique également la présence de clinocllore ($(\text{Mg,Fe}^{2+})_5\text{Al}((\text{OH})_8/\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$, famille des chlorites) pouvant contenir du fer

ferreux, et de vermiculite, qui n'ont pas été détectés au MEB. En revanche, un minéral carbonaté d'une dizaine de μm a été détecté par analyse EDS sur la lame mince de l'échantillon D5 (Annexe 4.2). D'après la composition, il pourrait s'agir d'une ankérite, $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Mn},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$.

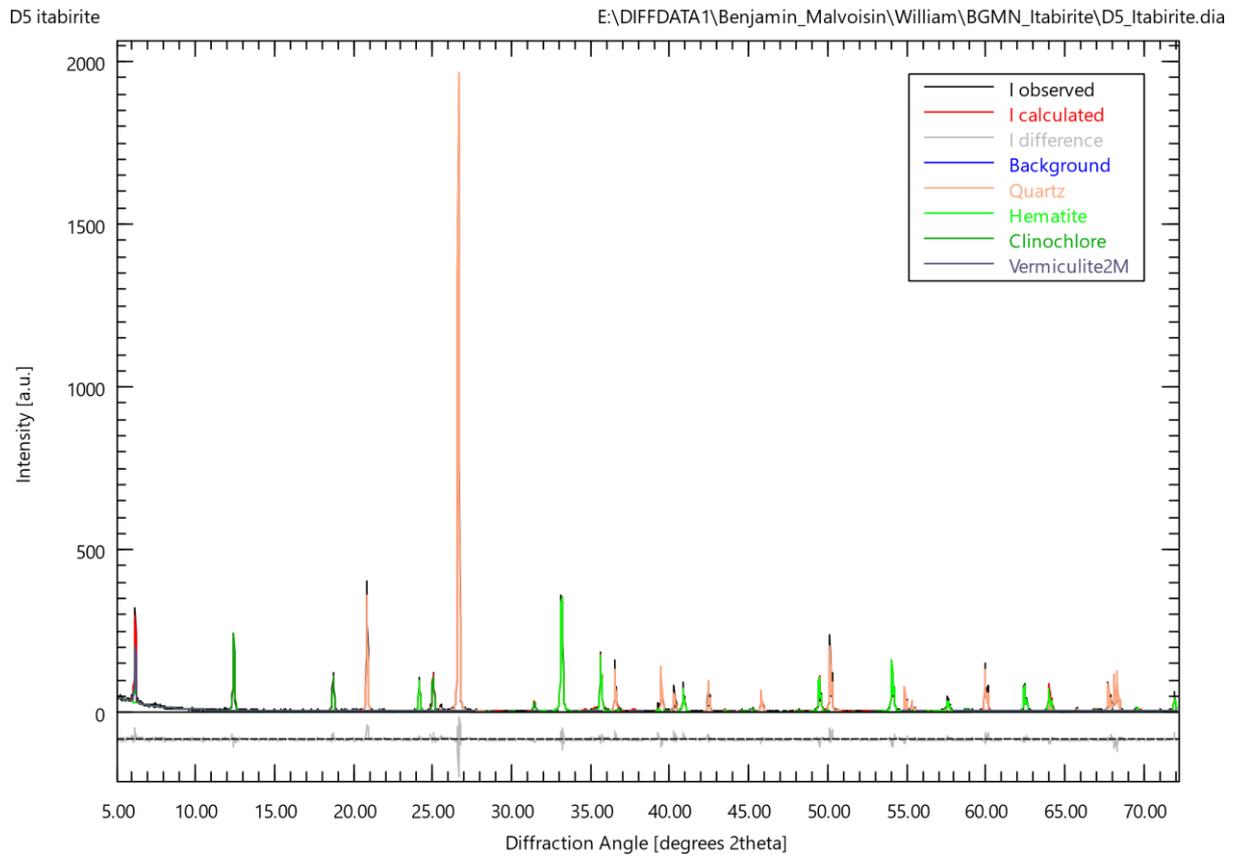


Figure 4.29 : Affinement de Rietveld sur le diffractogramme de l'échantillon D5 à partir des structures des cristaux de quartz, hématite, clinocllore et vermiculite.

Quantitative Rietveld refinement and bulk chemistry on D5

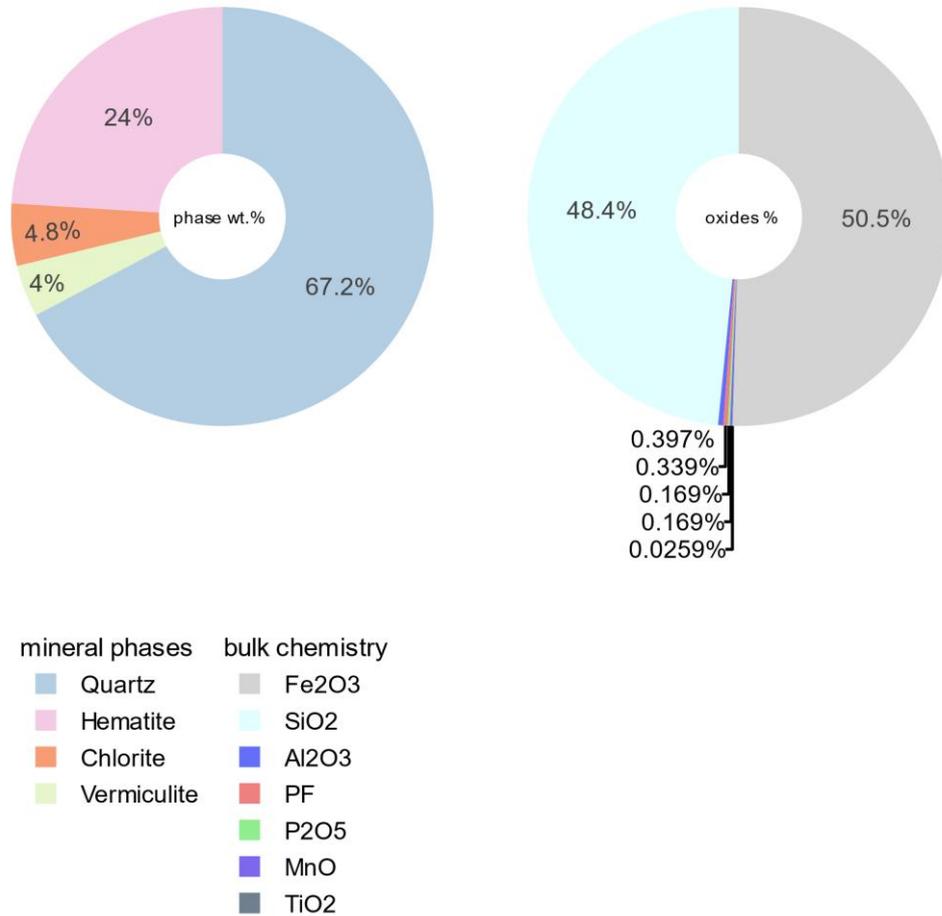


Figure 4.30 : Résultats quantitatifs de l'affinement de Rietveld présenté en Fig. 4.29 (à gauche) et quantification des éléments majeurs (à droite) pour l'échantillon de roche D5.

Finalement, l'échantillon D5 est une itabirite à quartz (e.g., Spier et al., 2006). Cet échantillon ayant été préservé de l'altération de surface, car issu d'une carotte réalisée dans une mine de fer, il est possible qu'il contienne encore des minéraux riches en Fe(II). Des études pétrologiques menées sur des échantillons de BIF de la Province d'Hamersley en Australie suggèrent une production d'hydrogène naturel au cours de l'altération de ces derniers (Geymond et al., 2022). Geymond et al. (2023) ont aussi mesuré une formation d'H₂ importante de plusieurs dizaines de mmol/kg lors de la réaction de magnétite en présence d'eau à des températures de 80 et 200 °C. Cette production serait associée à la formation de maghémite (γ -

Fe₂O₃) et suggère que l'altération des BIFs pourrait contribuer à la production d'H₂ en milieu naturel. Cependant, sur la base des calculs d'Arrouvel et Prinzhofer (2021) et comme discutés dans l'article de Geymond et al. (2023), ces résultats expérimentaux sont en désaccords avec les prédictions thermodynamiques prédisant une production d'hydrogène trois à cinq ordres de grandeur plus faible comparé aux données expérimentales. La contribution des BIFs à la production d'H₂ reste donc énigmatique et requiert une meilleure compréhension des processus impliqués lors de l'interaction magnétite-fluide.

L'échantillon D5 est le moins altéré parmi les itabirites récoltées dans le bassin. Il a donc été mis à réagir avec de l'eau ultrapure dégazée dans une capsule d'or à 250 °C et 200 bars pendant 11 jours. Ces expériences sont décrites en section 2.2 de cette Partie.

2.1.2 Roches mafiques et ultramafiques

Plusieurs roches mafiques/ultramafiques (échantillons 22SF-3, 4, 8 et 9) ont été récoltées à l'affleurement du socle archéen, au sud du bassin de SF. Les échantillons 22SF-3 et 22SF-4 ont été prélevés non loin l'un de l'autre (~100 m ; point 22SF-4 en Fig. 4.24) dans le groupe Nova Lima (Fig. 4.25), carté comme association de roches volcaniques et de roches mafiques à ultramafiques (carte géologique « SE.23 Belo Horizonte »), dans la partie Nord-Ouest du « Quadrilatero Ferrifero ». Les échantillons 22SF-8 et 22SF-9 ont également été prélevés proche l'un de l'autre (~20 m ; point 22SF-9 en Fig. 4.24) dans le groupe Nova Lima, à proximité de la ville de Pará de Minas. Parmi tous ces échantillons, la roche 22SF-4 s'est avérée particulièrement intéressante pour la production d'hydrogène naturel.

En effet, l'échantillon 22SF-4 contient environ 9 wt.% de fer dont 76 % est à l'état ferreux (Table 4.4 et Fig. 4.26). Les observations au MEB et les analyses EDS ont révélées la présence de grain d'olivine et de serpentine (10 à 100 µm) au sein de cet échantillon (Fig. 4.31). L'olivine contient environ 15 wt.% de Fe(II) selon la composition déterminée lors de l'affinement de Rietveld, et la serpentine peut également en incorporer environ 5 mol.% de fer ferreux (e.g., McCollom et Bach, 2009). A ceux-ci s'ajoutent des amphiboles, des chlorites, des oxydes de fer, quelques chromites de plus de 100 µm et des grains de sulfures de nickel d'environ 1 µm (Fig. 4.31).

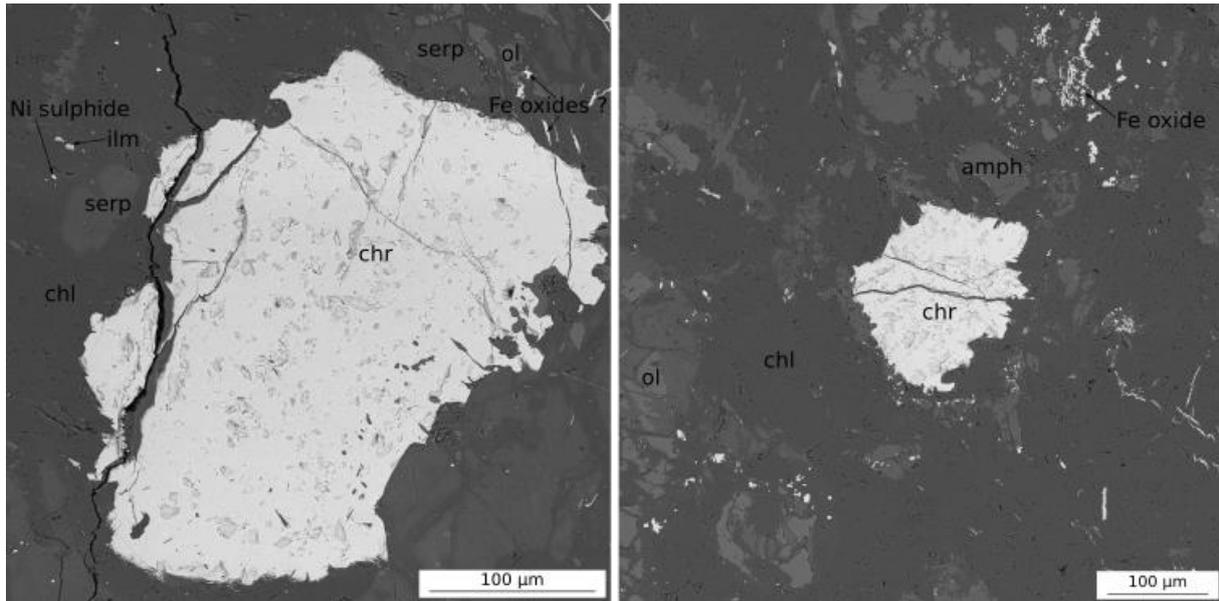


Figure 4.31 : Photographie MEB (électrons rétrodiffusés) d'une lame mince polie de l'échantillon 22SF-4. Les phases minérales légendées ont été identifiées grâce à l'EDS. ilm : ilménite ; chl : chlorite ; serp : serpentine ; ol : olivine ; chr : chromite ; amph : amphibole.

La diffraction des rayons X confirme la présence des phases observées au MEB. Les oxydes de fer détectés au MEB s'avèrent être des magnétites, tandis que les amphiboles et les chlorites pourraient être des actinolites et des clinochlores, respectivement (Fig. 4.32). En plus de ces informations, l'affinement de Rietveld permet de quantifier environ 31 wt.% de chlorite, 21 wt.% d'actinolite, 19 wt.% d'olivine, 11 wt.% de serpentine et 10 wt.% de talc (pour les phases majeures), comme illustré en Figure 4.33.

La serpentine (~ 40 µm), la magnétite (~ 1 µm ou moins), et le talc (identifié en DRX) sont des produits typiques de l'altération hydrothermale de l'olivine (et du pyroxène). La présence de toutes ces phases minérales suggère que l'échantillon 22SF-4 est une péridotite altérée et partiellement serpentinisée.

2.1 Caractérisation des roches sources potentielles

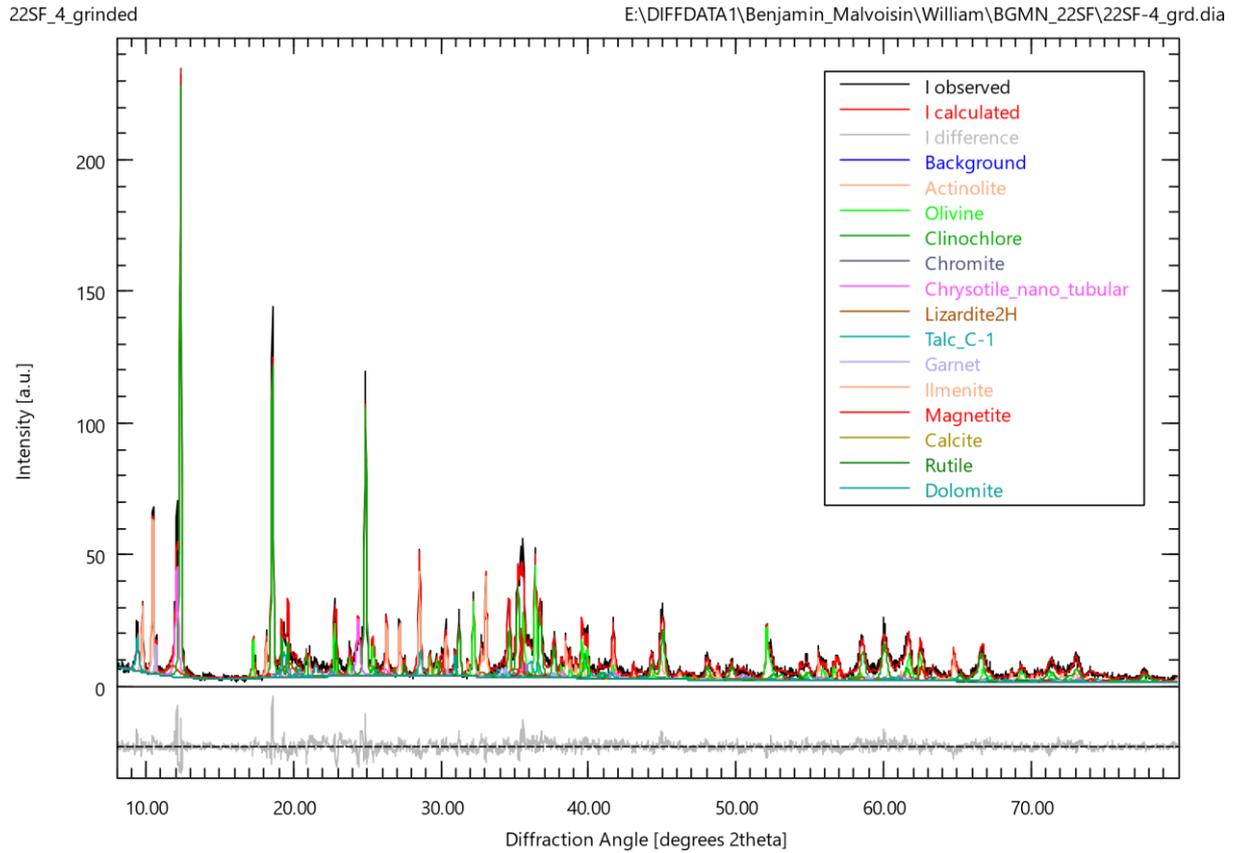


Figure 4.32 : Affinement de Rietveld sur le diffractogramme de l'échantillon 22SF-4 à partir des structures des cristaux identifiés par les positions des différents pics. Attention, ici les phases lizardite et chrysotile sont ajustées mais la DRX seule n'est pas suffisante pour différencier ces formes de serpentine.

Quantitative Rietveld refinement and bulk chemistry on 22SF-4

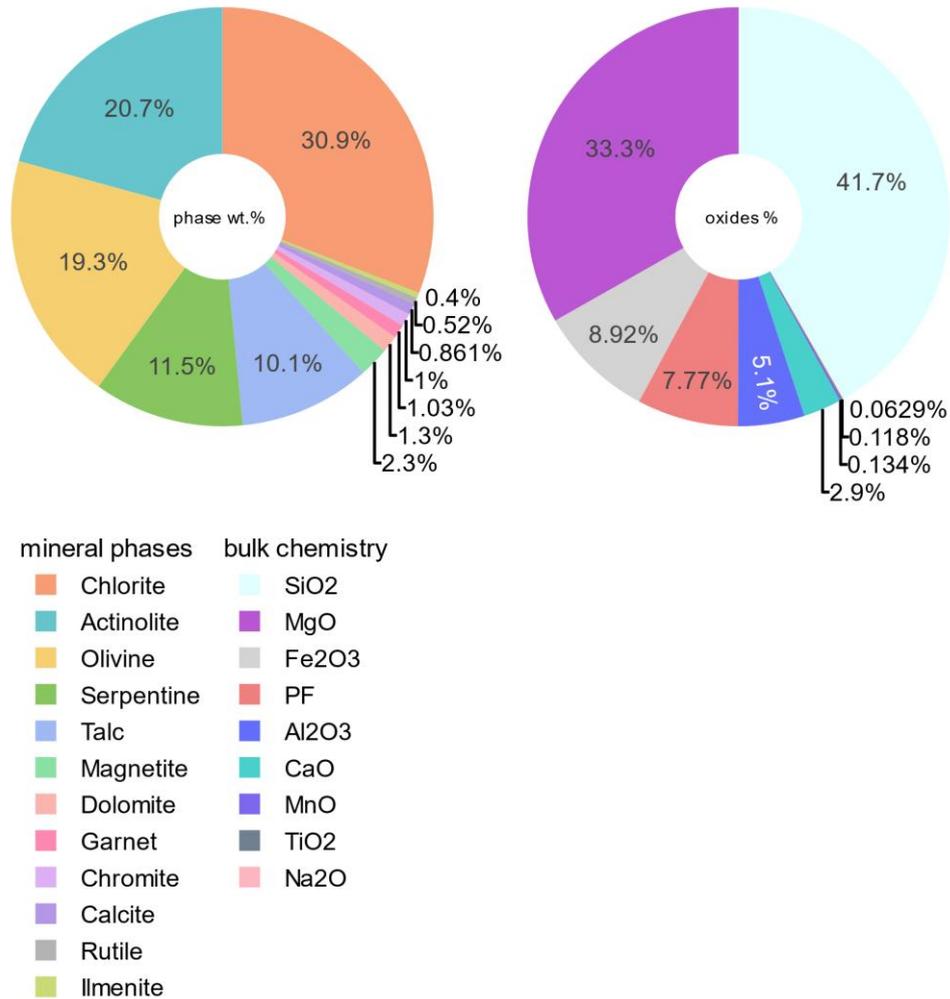


Figure 4.33 : Résultats quantitatifs de l’affinement de Rietveld (à gauche) et quantification des éléments majeurs (à droite) pour l’échantillon de roche 22SF-4.

Cet échantillon de péridotite serpentinisée a également été mis à réagir en capsule d’or avec de l’eau ultrapure dégazée (voir section 2.2 de cette Partie).

2.1.3 Dyke

Lors de la mission de 2020, deux échantillons d’un dyke (22SF-13 et 22SF-13bis) recoupant le complexe granitique de Gouveia (Fig. 4.24) ont été prélevés. Il s’agit d’une intrusion de roches basiques à la base de la séquence Macaúbas, survenue au Tonien (i.e., entre 1000 et 720 Ma, Fig. 4.25), qui se présente à l’affleurement comme une roche massive à grains

fins, de couleur grise ocre au niveau des zones altérées, et grise dans les zones moins altérées (Fig. 4.34).



Figure 4.34 : Photos des roches 22SF-13 (gauche) et 22SF-13bis (droite) en place.

L'échantillon 22SF-13bis contient 12 wt.% de Fe, dont 74% à l'état de Fe(II) d'après les analyses chimiques sur roche totale (Table 4.4 et Fig. 4.26). Les observations au microscope électronique à balayage (Fig. 4.35) montrent la présence de cristaux de pyrite xénomorphes de tailles variables ($\sim 10 \mu\text{m}$ à $> 100 \mu\text{m}$), de chalcopyrite ($\sim 10 \mu\text{m}$), et de pyrrhotite ($\sim 1 \mu\text{m}$). Cependant, ces sulfures de fer (pyrrhotite, pyrite et chalcopyrite), sont présents dans des quantités inférieures à ~ 1 wt.% car ils ne sont pas détectables par diffraction des rayons X (affinement de Rietveld satisfaisant sans inclure de sulfures, Fig. 4.36).

La DRX révèle que cette roche contient également des cristaux de sphène (titanite), d'albite, d'actinote, d'amphibole, d'ilménite, de quartz, de plagioclase, de biotite et de chlorite (Fig. 4.36 et Fig. 4.37). Les analyses EDS montrent également la présence de zircons.

Les principaux minéraux porteurs de Fe(II) dans ce dyke sont les sulfures de fer et la chlorite. La biotite contient également du Fe(II).

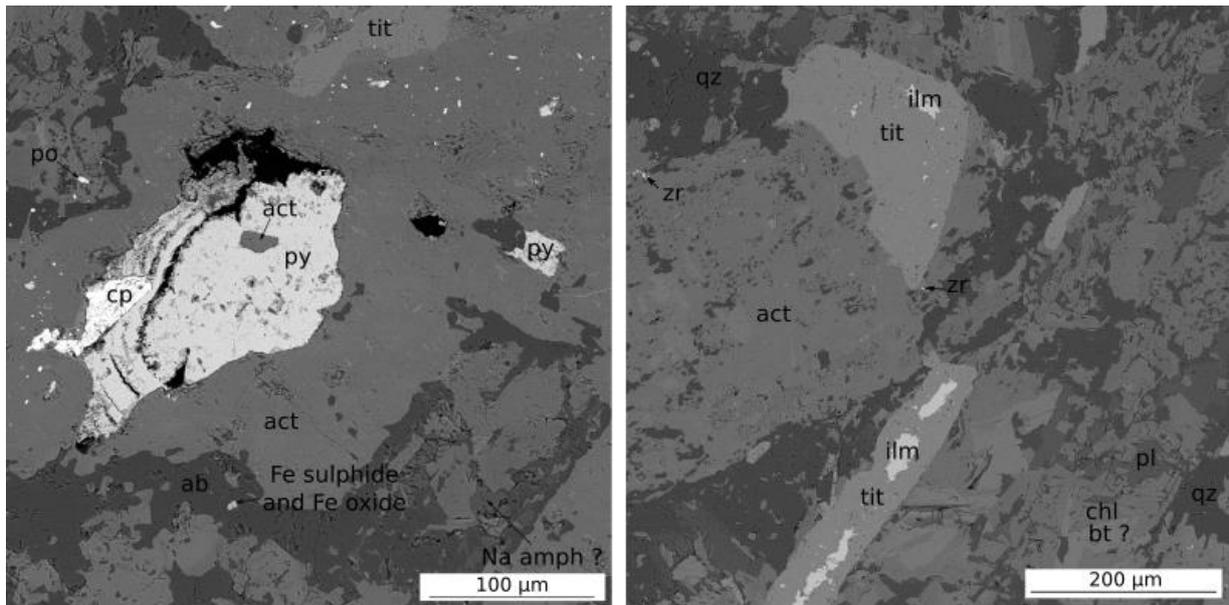


Figure 4.35 : Photographies MEB (électrons rétrodiffusés) d'une lame mince polie de l'échantillon 22SF-13bis. Les phases minérales légendées ont été identifiées grâce à l'EDS. tit : titanite ; act : actinolite ; py : pyrite ; po : pyrrhotite ; cp : chalcopyrite ; amph : amphibole ; ab : albite ; ilm : ilménite ; qz : quartz ; pl : plagioclase ; chl : chlorite ; bt : biotite.

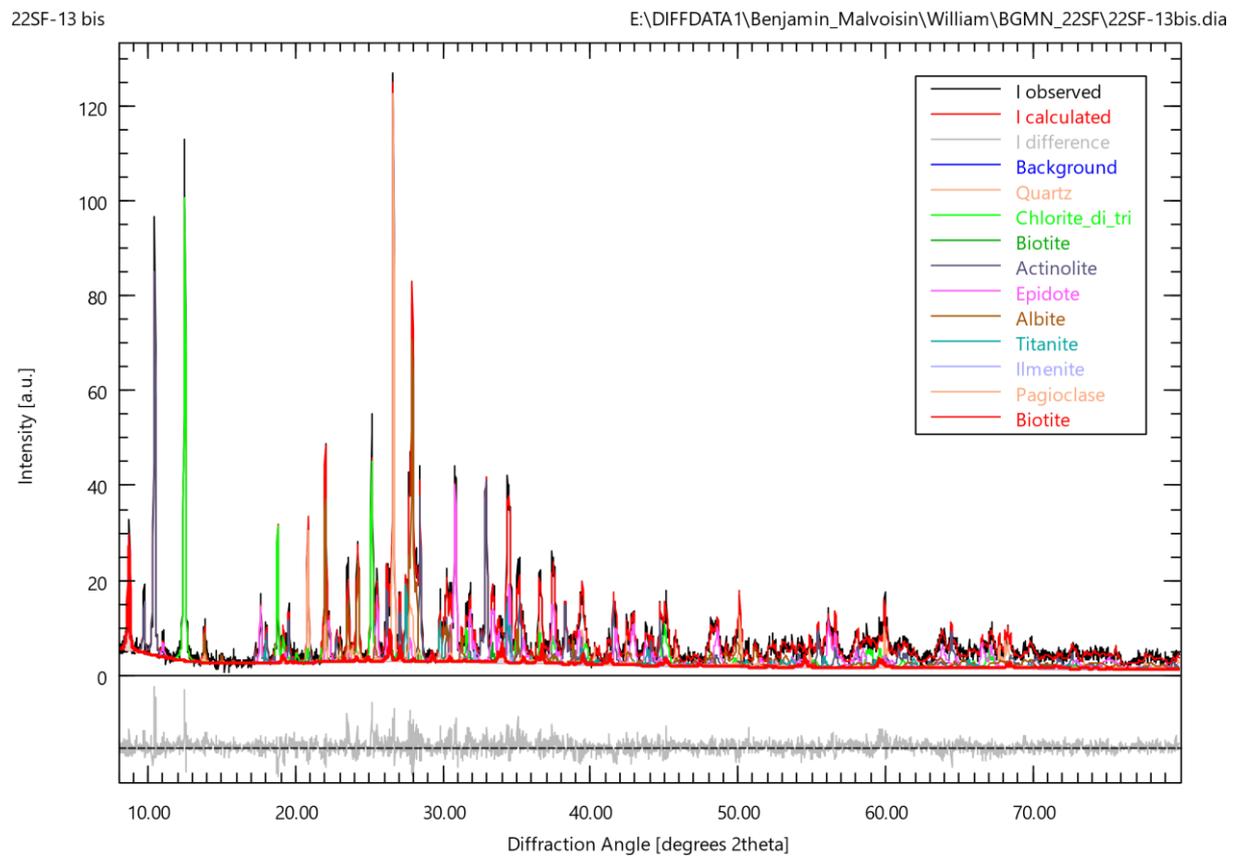


Figure 4.36 : Affinement de Rietveld sur le diffractogramme de l'échantillon 22SF-13bis à partir des structures des cristaux identifiés par les positions des différents pics.

Quantitative Rietveld refinement and bulk chemistry on 22SF-13bis

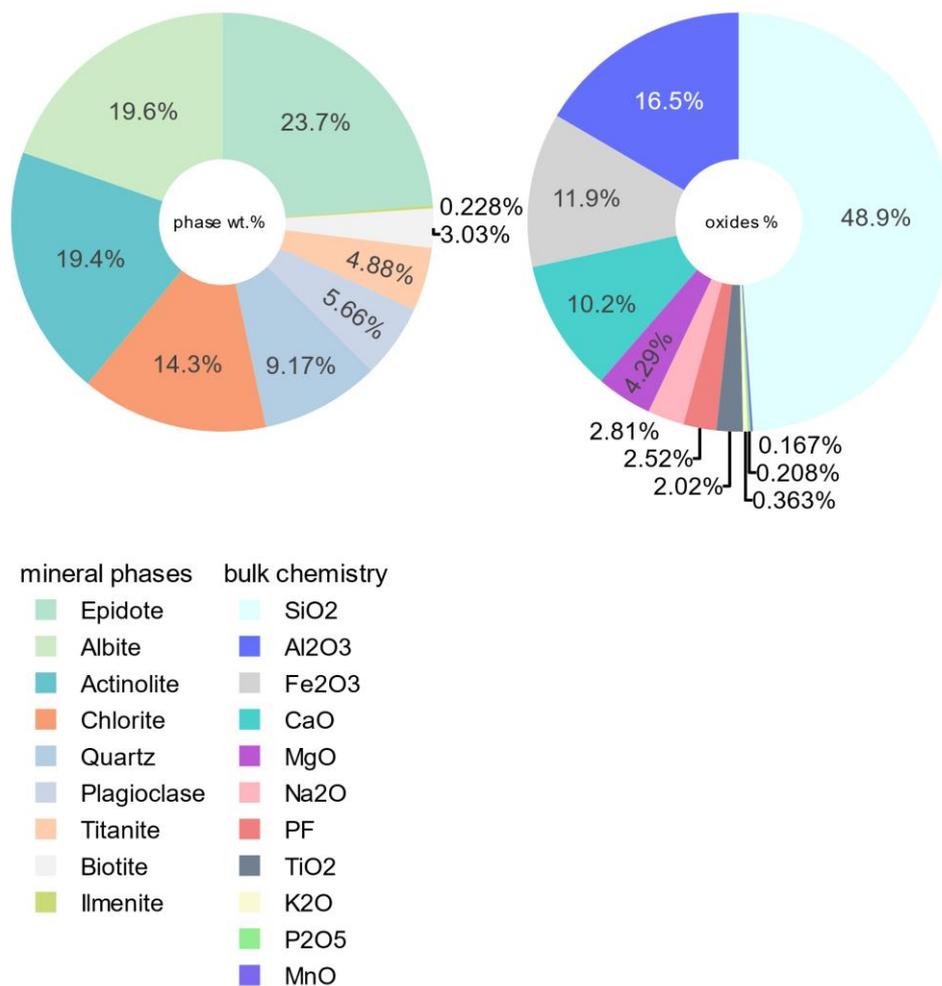


Figure 4.37 : Résultats quantitatifs de l'affinement de Rietveld (à gauche) et quantification des éléments majeurs (à droite) pour l'échantillon de roche 22SF-13bis.

Cet échantillon de dyke a été mis à réagir à différentes températures en présence d'eau ultrapure dégazée dans des capsules d'or. Les conditions des expériences et leurs résultats sont présentés en section 2.2 de cette Partie.

2.1.4 Carbonates ferreux

Les échantillons 22SF-6 et 22SF-7 (Fig. 4.38) ont été prélevés dans le groupe Nova Lima, au Sud de Belo Horizonte, dans la partie Nord du « Quadrilatero Ferrifero » (Fig. 4.24 et 4.25). Ces deux échantillons sont des représentants d'une lithologie locale fréquemment

retrouvées dans les gisements aurifères du Quadrilatéro Ferrífero appelée « Lapa Seca » (Vial et al., 2007). La roche 22SF-6 est consolidée et a une patine rouille/orange sur ses surfaces altérées, et est plutôt grise avec des grains de sulfure de fer visible à l'œil nu au niveau des zones moins altérées. La roche 22SF-7 est plus massive avec des grains plus fins, et présente une couleur grise sur les surfaces non altérées.



Figure 4.38 : Photos des roches 22SF-6 (gauche) et 22SF-7 (droite) lors de l'échantillonnage dans la zone du « Quadrilatéro Ferrífero ».

La roche 22SF-6 contient 8.1 wt.% de Fe₂O₃ tandis que la roche 22SF-7 n'en contient que 4 wt.% environ. En revanche la teneur en fer ferreux de l'échantillon 22SF-7 est supérieure à celle de l'échantillon 22SF-6, avec ~ 95% et ~ 72% de Fe(II) respectivement (Fig. 4.26). La teneur en Fe(II) significative dans ces échantillons en fait de bons candidats pour la production d'hydrogène naturel.

La roche 22SF-6 a une matrice carbonatée et silicatée (Fig. 4.39). La présence de pyrite (allant de quelques centaines de micromètre jusqu'au millimètre), chlorite (~ 100 µm), albite, muscovite, rutile, sphalérite et galène a également pu être identifiée (Fig. 4.39 C et D et Fig. 4.40). L'affinement de Rietveld permet de quantifier les proportions massiques de l'ankérite à hauteur de 42.9 wt.%, du quartz à 18.7 wt.%, de l'albite à 18.1 wt.%, de la muscovite à 9.7 wt.%, et des chlorites à 6.2 wt.% (Fig. 4.41).

La roche 22SF-7 contient en plus de l'ankérite, de la calcite, de la dolomite, de la muscovite et du quartz entrecoupés par des veines et zones remplies d'oxydes de fer dont la nature précise n'a pas pu être déterminée (Fig. 4.39 A et B). Si une majorité de ces oxydes s'avérait être des magnétites, alors cet assemblage minéralogique pourrait résulter de la réaction $3 \text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{CO}_2 + \text{H}_2$, où le FeCO_3 proviendrait du pôle ferreux de l'ankérite. La diffraction des rayons X révèle des proportions de phases de : 76.2 wt.% d'ankérite, 12.2 wt.% de muscovite, 9.8 wt.% de quartz (non identifié au MEB), 1.4 wt.% de calcite et des traces de rutile (Fig. 4.42 et 4.43).

Le fer ferreux est principalement contenu dans l'ankérite (un carbonate de fer de formule $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$), la chlorite et la pyrite pour l'échantillon 22SF-6, et dans l'ankérite seulement pour l'échantillon 22SF-7.

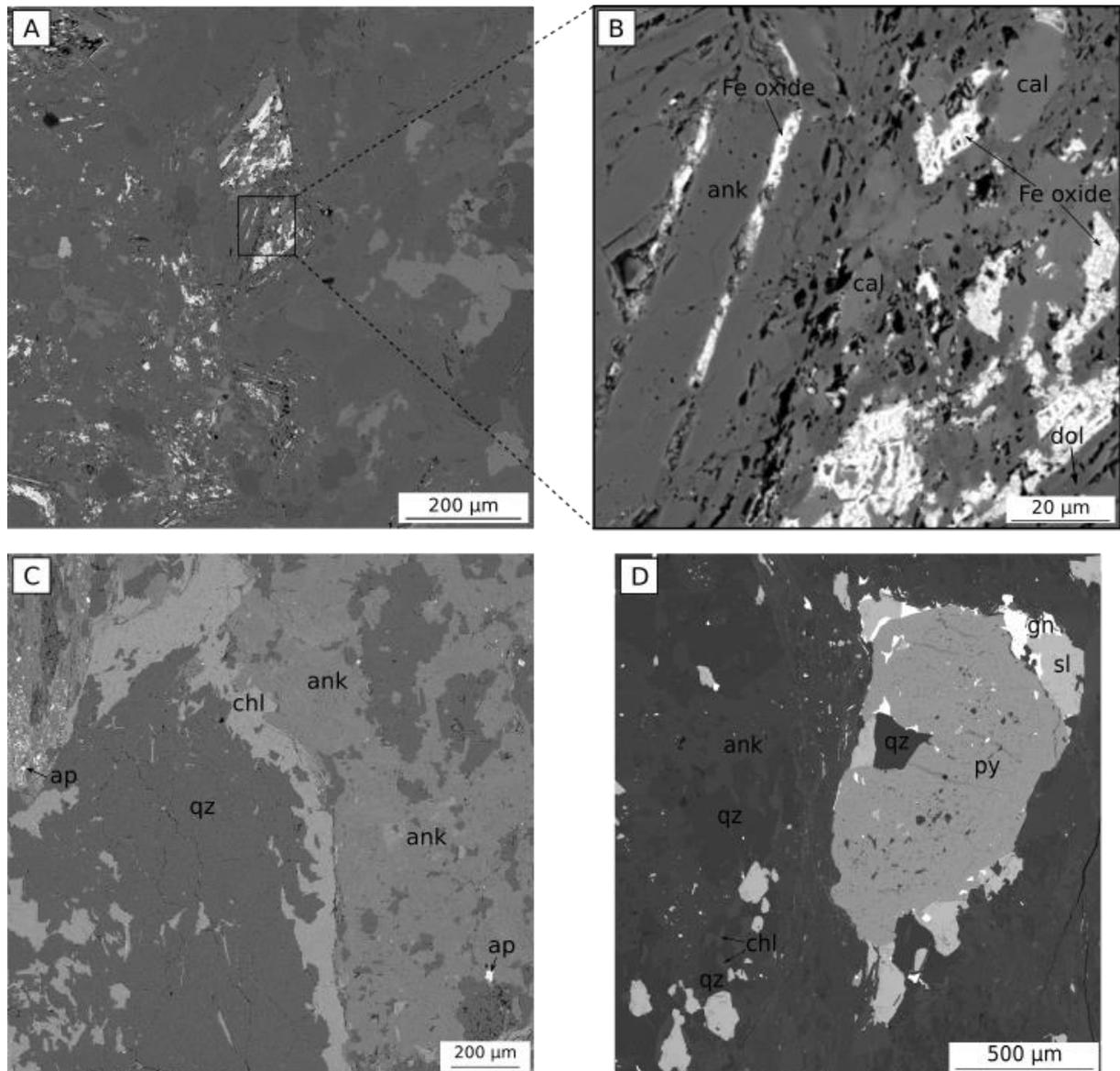


Figure 4.39 : Photographies MEB (électrons rétrodiffusés) des lames minces des échantillons 22SF-6 et 22SF-7. (A) Zone de 22SF-7 montrant des zones triangulaires semblant avoir subi des transformations minérales. (B) Zoom sur les minéraux de la zone encadré en noir de (A). (C) et (D) Minéraux identifiés dans l'échantillon 22SF-6. Les phases minérales légendées ont été identifiées grâce à l'EDS. gn : galène ; sl : sphalérite ; py : pyrite ; qz : quartz ; ank : ankérite ; chl : chlorite ; ap : apatite ; cal : calcite ; dol : dolomite.

L'analyse du diffractogramme de l'échantillon 22SF-6 permet d'ajouter aux phases précédemment identifiées au MEB, l'albite, la muscovite et éventuellement du rutile (Fig. 4.40). L'affinement de Rietveld permet de quantifier les proportions massiques de l'ankérite à hauteur de 42.9%, du quartz à 18.7%, de l'albite à 18.1%, de la muscovite à 9.7%, et des chlorites à 6.2% (Fig. 4.41).

Pour l'échantillon 22SF-7, la diffraction des rayons X révèle un assemblage minéral plus restreint avec : 76.2% d'ankérite, 12.2% de muscovite, 9.8% de quartz (non identifié au MEB), 1.4% de calcite et des traces de rutile (Fig. 4.42 et 4.43).

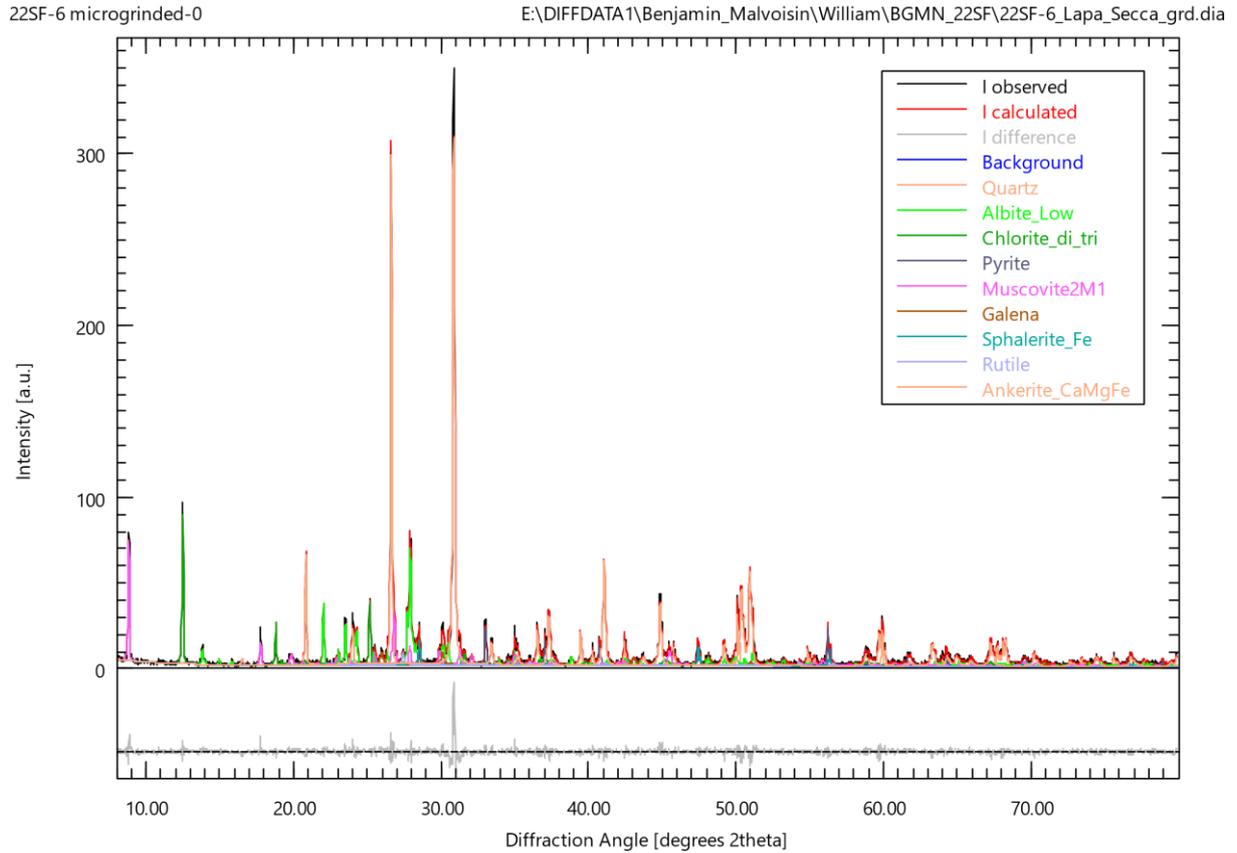


Figure 4.40 : Affinement de Rietveld sur le diffractogramme de l'échantillon 22SF-6 à partir des structures des cristaux identifiés par les positions des différents pics.

Quantitative Rietveld refinement and bulk chemistry on 22SF-6

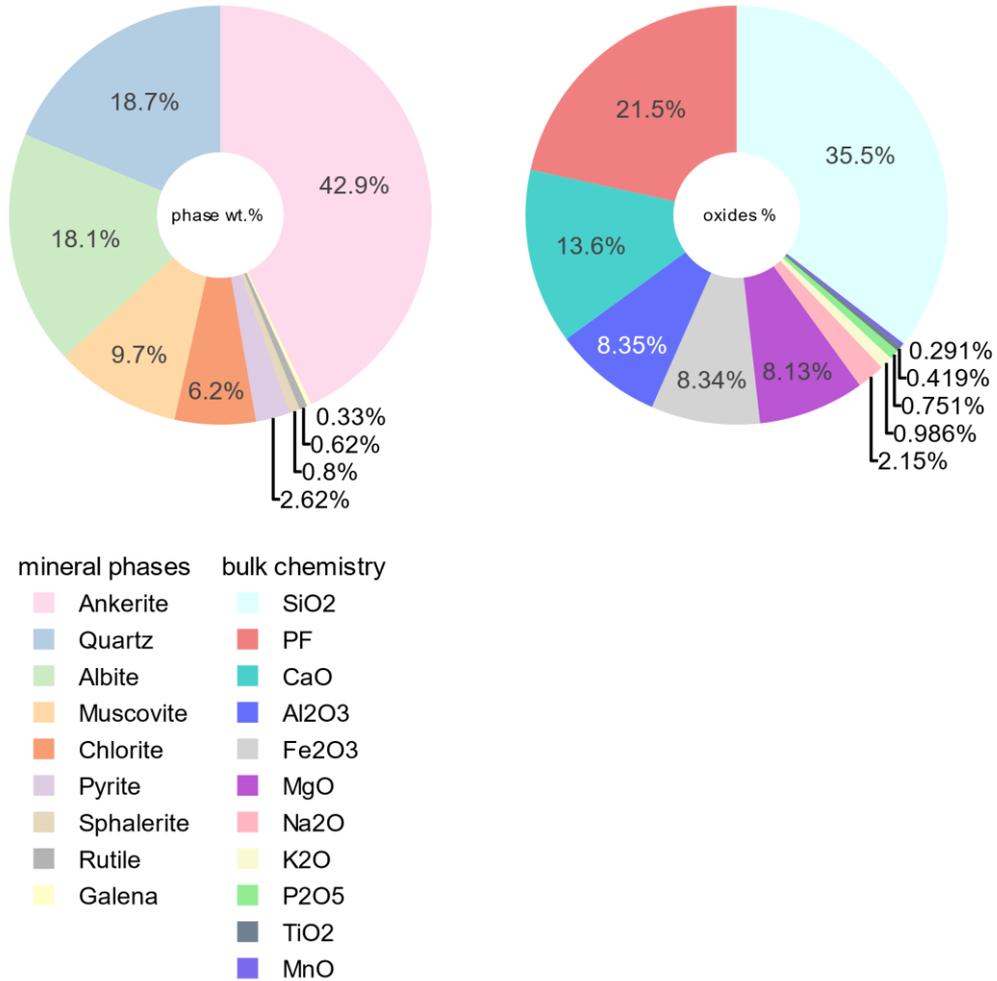


Figure 4.41 : Résultats quantitatifs de l'affinement de Rietveld (à gauche) et quantification des éléments majeurs (à droite) pour l'échantillon de roche 22SF-6.

2.1 Caractérisation des roches sources potentielles

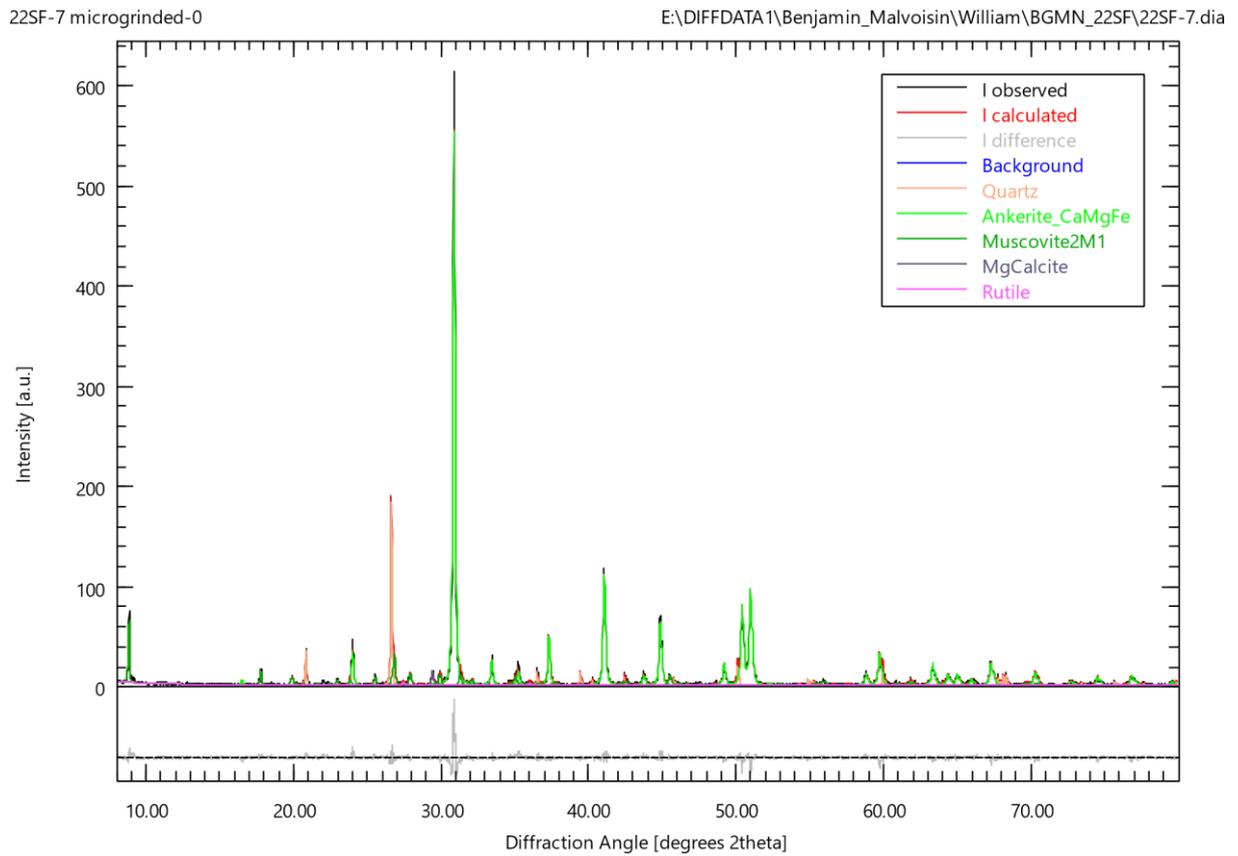


Figure 4.42 : Affinement de Rietveld sur le diffractogramme de l'échantillon 22SF-7 à partir des structures des cristaux identifiés par les positions des différents pics.

Quantitative Rietveld refinement and bulk chemistry on 22SF-7

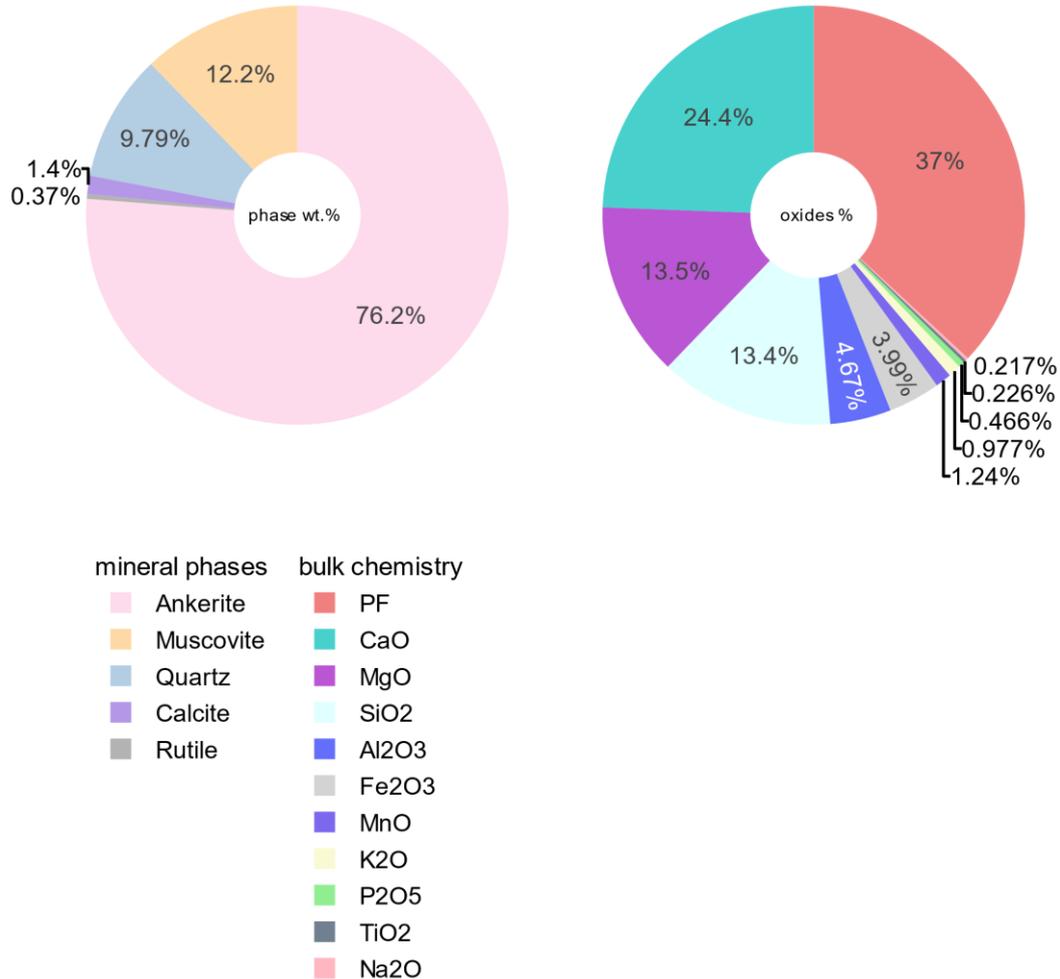


Figure 4.43 : Résultats quantitatifs de l'affinement de Rietveld (à gauche) et quantification des éléments majeurs (à droite) pour l'échantillon de roche 22SF-7.

Ces deux échantillons ont également été testés lors de réactions hydrothermales en conditions anoxiques, à différentes températures, dans des capsules en or. Les conditions de ces expériences et leurs résultats sont présentés dans la section qui suit.

2.2 Premières expériences sur les roches sources potentielles

Les roches analysées et présentées plus tôt, en section 2.1 de cette Partie, ont été broyées en poudre, soit avec un broyeur à main (taille de grains > 1 µm), soit à l'aide d'un broyeur à billes d'agate « McKron Mill » puis mises à sécher à l'air libre, sous une hotte (taille de grain

$\leq 1 \mu\text{m}$). Ces poudres ont ensuite été mises à réagir avec de l'eau dégazée ultrapure (i.e., en conditions anoxiques) dans des capsules en or, à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon. La gamme de température couverte lors de ces premières expériences s'étend de 105 à 300 °C, et la pression est fixée à 200 bars pour chaque expérience, à l'exception des 4 réactions ayant lieu à 300 °C pour lesquels la pression était de 260 bars. Les durées de réaction s'étendent de 11 à 87 jours et le rapport massique eau/roche des systèmes réactionnels varie peu (entre 0,57 et 0,79). Les conditions de ces expériences sont présentées en Table 4.5, et le montage expérimental utilisé est le même que celui présenté en section 1.1.1 de la Partie 3. Les phases gazeuses identifiées et quantifiées après l'arrêt des réactions sont regroupées dans la Table 4.6 ci-après. A partir de la réaction du fer ferreux contenu dans les différentes roches (R4.1), et de la réaction de dissolution des carbonates (R4.2) dans les roches concernées, les taux de réaction pour la production de l' H_2 et du CO_2 ont été établis (Table 4.6). Attention, ces taux de réaction théoriques ne tiennent pas compte de l'équilibre thermodynamique pouvant être atteint entre les réactifs et les produits, et ce pour des taux de réaction bien inférieurs à 1 (ξ = nombre de mole théorique si réaction totale/nombre de mole quantifié).

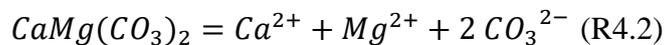


Table 4.5 : Conditions des expériences sur les échantillons naturels de SF. W/R : rapport massique eau/roche ; NM : Non Mesuré. Les expériences notées « grd » correspondent à des réactifs broyés avec le broyeur à billes (taille de grains $\leq 1 \mu\text{m}$).

nom de l'expérience	type de roche	lithologie	T (°C)	pression (bars)	durée (jours)	masse de solide initiale (mg)	masse d'eau initiale (mg)	W/R	remarques
D5_250deg_11.5d	BIF	itabirite à quartz	250	200	11.5	73.8	50	0.68	
22SF-4_grd_200deg_18d	roche ultramafique	peridotite serpentinisée	200	200	18	50 (entre 15 et 70 mg*)	100	NM	*: pesée imprécise
22SF-4_grd_300deg_87d	roche ultramafique	peridotite serpentinisée	300	260	87	65.45	50	0.76	percée
F4-2_250deg_11.5d	roche mafique	roche métamafique	250	200	11.5	66.4	50	0.75	
22SF-9ter_250deg_11d	roche mafique	peridotite métamorphisée	250	200	11	73.44	50	0.68	
22SF-9ter_250deg_14d	roche mafique	peridotite métamorphisée	250	200	14	75.4	50	0.66	
22SF-13bis_105deg_11d	dyke	dyke gabroïque	105	200	11	73.32	50	0.68	percée
22SF-13bis_250deg_14d	dyke	dyke gabroïque	250	200	14	73.7	50	0.68	
22SF-13bis_grd_300deg_87d	dyke	dyke gabroïque	300	260	87	69.99	50	0.71	
22SF-6_105deg_11d	carbonate ferreux	Lapa Seca	105	200	11	52.55	30	0.57	
22SF-6_250deg_11d	carbonate ferreux	Lapa Seca	250	200	11	46.81	30	0.64	
22SF-6_250deg_14d	carbonate ferreux	Lapa Seca	250	200	14	62.9	50	0.79	percée
22SF-6_grd_300deg_87d	carbonate ferreux	Lapa Seca	300	260	87	64.33	50	0.78	
22SF-7_250deg_14d	carbonate ferreux	Lapa Seca	250	200	14	64.7	50	0.77	
22SF-7_grd_300deg_87d	carbonate ferreux	Lapa Seca	300	260	87	68.8	50	0.73	
L1_250deg_11.5d	carbonate ferreux	calcaire du Bambui	250	200	11.5	67.6	50	0.74	

Table 4.6 : Résultats des expériences sur les échantillons naturels de SF. Les taux de réaction (ξ) sont calculés en divisant le nombre de mol d'H₂ ou de CO₂ produit par le nombre maximal de mol qui aurait pu être produit selon les réactions (R4.1) et (R4.2). LD : Limite de détection ; NM : Non Mesuré

nom de l'expérience	lithologie	H ₂ (mol)	prod. massique H ₂ (mol/kg)	CH ₄ (mol)	prod. massique CH ₄ (mol/kg)	CO ₂ (mol)	prod. massique CO ₂ (mol/kg)	ξ H ₂	ξ H ₂ (si CH ₄ formé à partir de H ₂)	ξ CO ₂
D5_250deg_11.5d	itabirite à quartz	<LD	NM	1.93E-09	2.62E-05	8.99E-07	1.22E-02	NM	NM	NM
22SF-4_grd_200deg_18d	peridotite serpentinisée	5.20 ± 1.50 E-09	1.73E-04	<LD	NM	<LD	NM	4.14E-04	NM	NM
22SF-4_grd_300deg_87d	peridotite serpentinisée	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
F4-2_250deg_11.5d	roche métamafique	1.77 ± 0.54 E-09	2.67E-05	1.06 ± 0.20 E-08	1.60E-04	9.07 ± 0.21 E-07	1.37E-02	6.33E-05	8.22E-04	NM
22SF-9ter_250deg_11d	peridotite métamorphisée	<LD	NM	<LD	NM	2.45 ± 0.48 E-07	3.34E-03	NM	NM	NM
22SF-9ter_250deg_14d	peridotite métamorphisée	<LD	NM	<LD	NM	<LD	NM	NM	NM	NM
22SF-13bis_105deg_11d	dyke gabroïque	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
22SF-13bis_250deg_14d	dyke gabroïque	2.74 ± 0.16 E-09	3.71E-05	<LD	NM	1.00 ± 0.07 E-06	1.36E-02	6.65E-05	NM	NM
22SF-13bis_grd_300deg_87d	dyke gabroïque	1.98 ± 0.18 E-08	2.83E-04	1.46 ± 0.05 E-07	2.09E-03	2.04 ± 0.66 E-06	2.91E-02	5.07E-04	7.98E-03	NM
22SF-6_105deg_11d	Lapa Seca	<LD	NM	<LD	NM	1.53 ± 0.42 E-07	2.92E-03	NM	NM	NM
22SF-6_250deg_11d	Lapa Seca	<LD	NM	<LD	NM	2.73 ± 0.24 E-06	5.83E-02	NM	NM	1.33E-02
22SF-6_250deg_14d	Lapa Seca	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
22SF-6_grd_300deg_87d	Lapa Seca	1.09 ± 0.06 E-08	1.69E-04	4.40 ± 0.005 E-08	6.84E-04	2.83 ± 0.05 E-05	4.40E-01	4.63E-04	4.21E-03	1.00E-01
22SF-7_250deg_14d	Lapa Seca	4.34 ± 0.41 E-09	6.71E-05	<LD	NM	1.17 ± 0.06 E-06	1.81E-02	2.87E-04	NM	2.30E-03
22SF-7_grd_300deg_87d	Lapa Seca	1.35E-08	1.96E-04	8.24 ± 4.86 E-09	1.20E-04	5.50 ± 2.38 E-06	7.99E-02	8.39E-04	1.86E-03	1.02E-02
L1_250deg_11.5d	calcaire du haut Espinhaço	2.90 ± 0.21 E-09	4.29E-05	7.56E-07	1.12E-02	2.63E-06	3.89E-02	2.94E-03	1.53E+00	3.63E-03

Parmi les deux expériences à 105 °C, seule 22SF-6_105deg_11d est exploitable et aucune production d'H₂ n'a été détectée. Le seuil de détection équivaut à une concentration d'environ 1.8×10^{-7} mol/L (soit 0.005 ppm) dans la seringue de 250 µL d'injection (cela correspond à $\sim 7 \times 10^{-10}$ mol d'H₂ dans un volume de 4 mL à l'ouverture de la capsule par exemple). Bien que les carbonates de fer semblent ne pas générer d'hydrogène à 105 °C, la présence de pic de CO₂ (proches de la limite de détection) semble, quant à elle, indiquer un début de réaction au cours duquel les carbonates se dissolvent.

A 200 °C et 200 bars, la péridotite serpentinisée du socle du bassin sédimentaire de SF (échantillon 22SF-4) a généré environ 1.73×10^{-4} moles d'H₂ par kilogramme de roche réagi. Aucun autre gaz n'a été identifié comme produit de réaction. Dans ce cas, la réaction la plus probable permettant de produire de l'hydrogène serait une réaction d'oxydoréduction impliquant le fer, et pouvant être généralisée sous la forme de la réaction R4.1 citée plus tôt. A titre de comparaison, pour des durées de réaction similaires, à 200 °C et 200 bars, la production de la brucite ferreuse est d'environ 2×10^{-2} moles d'H₂ par kilogramme de brucite réagi.

Au regard de la composition de l'échantillon 22SF-4, les principales sources de Fe(II) sont les olivines (19.3 wt.%), et les sources secondaires de Fe(II) seraient les clinochlores (30.9 wt.%), les magnétites (2.3 wt.%) et éventuellement les serpentines (11.5 wt.%) (Fig. 4.33).

Parmi les quatre types de roches testés à 250 °C, aucune production d'hydrogène n'a été détectée lors de la réaction de l'itabirite D5. En revanche, du méthane et du dioxyde de carbone ont été générés au cours de cette réaction (2.62×10^{-5} et 1.22×10^{-2} mol/kg de roche, respectivement), laissant supposer la présence de phases minérales non identifiées précédemment. En effet, la présence de quelques carbonates au sein de l'itabirite expliquerait cette production de CO₂. La formation de CH₄, quant à elle, pourrait être due à la présence de matière organique ou alors à une réduction du CO₂ par H₂ du type Fischer-Tropsch (R4.3). Cette dernière possibilité impliquerait une faible production d'hydrogène au cours de la réaction, qui serait rapidement consommé en réagissant avec le CO₂, expliquant l'absence d'H₂ et la présence de CH₄ lors des mesures (Table 4.6).



Parmi les roches mafiques et ultramafiques, seul l'échantillon F4-2, une roche métamorphique basique, a produit de l'hydrogène (2.67×10^{-5} mol/kg), ainsi que du méthane (1.60×10^{-4} mol/kg) et du dioxyde de carbone (1.37×10^{-2} mol/kg), lors d'une réaction

hydrothermale à 250 °C et 200 bars. Etant donné le manque d'analyses minéralogiques sur cet échantillon, il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats.

En ce qui concerne les intrusions de roche magmatique basique, l'échantillon 22SF-13 bis (un dyke gabbroïque) a produit 3.71×10^{-5} mol d'H₂ et 1.36×10^{-2} mol de CO₂ par kilogramme de roche réagi à 250 °C et 200 bars. Les principales sources de fer de cet échantillon sont l'épidote (23.7 wt. %, qui peut contenir du Fe³⁺), l'actinolite (19.4 wt. %), les chlorites (14.3 wt. %), la biotite (3 wt. %), l'ilménite (0.23 wt. %) et les sulfures de fer (<< 1 wt. % identifié au MEB seulement) pyrrhotite, pyrite et chalcopyrite. Le taux de réaction après deux semaines, calculé à partir de la réaction R4.1 pour la production d'H₂, est très faible (0.0067 %) comparé à celui de la brucite ferreuse pour des conditions expérimentales similaires (~ 70 %). En revanche la source de la production de CO₂ n'a pas été identifiée. Il se pourrait que ce dyke contienne quelques traces de minéraux carbonatés.

Parmi les roches contenant une quantité importante de carbonates (échantillons 22SF-6, 22SF-7 et L1), seules les roches 22SF-7 et L1 ont produit de l'H₂ (6.71×10^{-5} et 4.29×10^{-5} mol/kg, respectivement) en réagissant à 250 °C et 200 bars. En revanche, toutes ont produit du CO₂ à hauteur de 5.83×10^{-2} mol/kg pour 22SF-6, 1.81×10^{-2} mol/kg pour 22SF-7, et 3.89×10^{-2} mol/kg pour L1. Lors de la réaction hydrothermale de L1, une production de 1.12×10^{-2} mol/kg de méthane a également été identifiée. Au cours des réactions des échantillons 22SF-6 et 22SF-7, l'ankérite a pu se dissoudre et libérer du CO₃²⁻ et du Fe²⁺, qui ont donné lieu à la production de CO₂ (22SF-6 et 22SF-7) mais aussi d'H₂ (uniquement pour 22SF-7) via une réaction du type ankérite + H₂O = magnétite + H₂ + CO₂. Pour l'échantillon L1, les taux des réactions susceptibles de former l'hydrogène (R4.1) et le CO₂ (R4.2) sont semblables (~ 0.3 %), indiquant que l'H₂ et le CO₂ sont potentiellement formés par la même réaction. Pour finir, le taux de réaction calculé en tenant compte de l'hydrogène qui pourrait réagir avec le CO₂ pour former du CH₄ (réaction type Fischer-Tropsch) est supérieur à 100 % (i.e., supérieur à 1, Table 4.6), ce qui n'est pas possible par définition. Cela montre que la majeure partie du CH₄ produit à partir de l'échantillon L1 vient d'une autre réaction, par exemple à partir de traces de matière organique piégée dans les sédiments du Bambuí.

Enfin, à 300 °C, la capsule dans laquelle s'est produite la réaction hydrothermale de la périclase partiellement serpentinisée a fui. Il n'a alors pas été possible de mesurer les gaz produits. L'échantillon de dyke gabbroïque a également été mis à réagir à 300 °C et 260 bars. Après réaction, une production d'hydrogène (2.83×10^{-4} mol/kg) et de dioxyde de carbone (2.91×10^{-2} mol/kg) supérieures à celles mesurées lors de la réaction hydrothermale de cet

échantillon à 250 °C est observée. Cependant, à 300 °C, contrairement à l'expérience se à 250 °C, une production de méthane a lieu (Table 4.6). Le calcul du taux des réactions produisant l'hydrogène, en tenant compte de la réaction R4.3 présentée ci-dessus, donne un taux d'environ 0.8 % (< 100 %) ce qui ne permet pas d'exclure la formation du méthane par des réactions de type Fischer-Tropsch. Pour finir, les deux échantillons de Lapa Seca (22SF-6 et 22SF-7) ont également réagi à 300 °C et 260 bars, libérant chacun un mélange gazeux contenant H₂, CH₄ et CO₂ (voir Table 4.6). Si la quantité d'hydrogène produite et le taux de réaction associé sont proches (environ 0.05 % pour 22SF-6 et 0.08 % pour 22SF-7), la principale différence entre ces deux expériences concerne la production de CO₂ lors de la réaction de l'échantillon 22SF-6, qui est 10 fois supérieure à celle produite par l'échantillon 22SF-7. Pourtant, d'après les affinements de Rietveld, l'échantillon 22SF-7 contiendrait plus d'ankérite que l'échantillon 22SF-6 (~ 76 wt. % contre 43 wt. %, respectivement ; Fig 4.41 et 4.43), ce qui laisserait supposer une production de CO₂ plus importante pour l'échantillon 22SF-7.

Les principaux résultats concernant l'H₂ produit au cours de ces expériences sont illustrés en Figure 4.44.

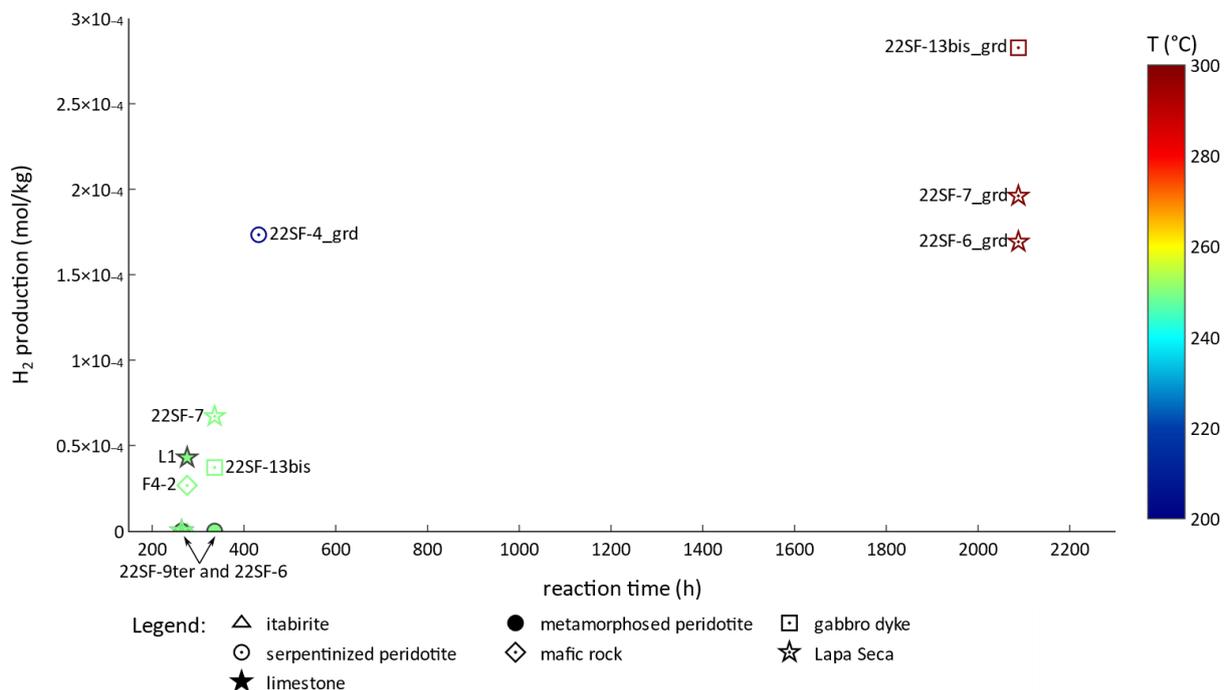


Figure 4.44 : Production massique d'hydrogène (en moles par kilogramme de roche) mesurée au cours des expériences sur les roches de SF en fonction de la durée (en heures) et de la température (en °C) de la réaction. La forme des symboles est liée à la lithologie, tandis que leur couleur est liée à la température de réaction (échelle de couleur).

2.3 Application : estimation des volumes de roches sources et quantités d'hydrogène susceptibles d'être produites

Ces expériences montrent que pour des températures inférieures à 200 °C il est difficile de déterminer expérimentalement des vitesses de production d'H₂ car les quantités produites sont sous les limites de détection du chromatographe. Si nous avons réussi à déterminer des vitesses de production pour la brucite ferreuse à T < 200 °C cela tient essentiellement à la taille de grain de ce minéral (~ 10 à 100 nm). Bien que cette étude ne soit pas systématique, nous observons que les taux de réaction (ξ) obtenus sont comparables d'une lithologie à l'autre, hormis pour l'échantillon d'itabirite qui n'a pas produit d'H₂ même à 250 °C (cf ξ_{H_2} en table 4.6). Sur cette base expérimentale, aucune lithologie ne peut être exclue comme source potentielle d'H₂ dans le bassin. Concernant les itabirites, l'absence d'hydrogène produit est en accord avec la seule présence de minéraux ferriques dans la roche. Du CO₂ est également détecté pour toutes les lithologies à l'exception de la serpentinite à olivine. Dans la plupart des cas du méthane est aussi détecté mais son origine reste à déterminer ($4 H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$?)

Afin de pouvoir contraindre les cinétiques réactionnelles, une étude paramétrique complémentaire est nécessaire. Celle-ci va notamment nécessiter une bonne caractérisation de la taille de grains des produits réactionnels. En effet les vitesses de réactions peuvent dépendre de la surface réactive (voir Partie 3). Ces derniers travaux n'ont pas pu être réalisés dans le cadre de cette thèse.

2.3 Application : estimation des volumes de roches sources et quantités d'hydrogène susceptibles d'être produites

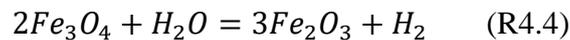
L'objectif de cette dernière section est d'aboutir à des estimations globales des quantités d'hydrogène pouvant être générées par les potentielles roches sources dans le bassin de São Francisco. Nous verrons comment en déduire des flux d'H₂ approximatifs en surface de telle sorte à pouvoir les comparer aux flux établis par Moretti et al. (2020), décrits précédemment en section 1.2.1 de cette Partie. Les hypothèses et approximation nécessaires à ces calculs à l'échelle du bassin impliquent que seuls les ordres de grandeurs de ces résultats doivent être considérés comme base de discussion.

Afin d'estimer ces flux globaux d'hydrogène, une première étape consiste à calculer une production massique maximale d'hydrogène (par exemple nombre de moles d'H₂ par kg de roche ayant réagi) en fonction du rapport masse d'eau/masse de FeO et de la lithologie du système considéré.

2.3.1 Modèles thermodynamiques

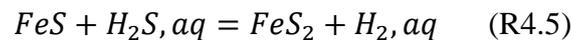
A la lumière de la composition minéralogique des roches sources potentielles pour l'hydrogène naturel, qui a été présentée précédemment en Section 2.1, les réactions dominantes de production d'H₂ au sein de ces roches ont été envisagées comme suit :

- Dans les BIF (ou itabirites), bien que la majorité du fer soit ferrique (Tables 4.3 et 4.4), du fer ferreux est présent sous forme de magnétite (oxyde de fer contenant du fer ferreux et ferrique) dans les bandes d'oxydes de fer. Aucune magnétite n'a été observée dans nos échantillons mais sa présence dans les BIF est hautement probable (voir Spier et al., 2006 ou Geymond et al., 2022 par exemple). Ainsi la production d'hydrogène au cours des interactions fluide – itabirite pourrait résulter de l'oxydation de la magnétite en hématite (R4.4).



magnétite + eau = hématite + dihydrogène

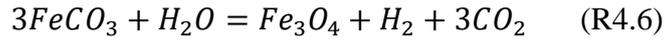
- Dans les roches ultramafiques, soit une réaction de serpentisation de l'olivine peut être considérée (voir plus loin R4.8), soit l'équilibre brucite ferreuse – magnétite étudié dans la Partie 3 (R3.1).
- Pour les intrusions basiques (dykes) et en suivant les conclusions des travaux de Wetzel et Shock (2000), la production d'H₂ par oxydation des sulfures de fer (identifiés au MEB, échantillon 22SF-13bis, Fig. 4.35) sera considérée en utilisant la réaction d'oxydoréduction (R4.5).



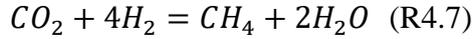
pyrrhotite + hydrogène sulfuré = pyrite + dihydrogène

- Pour les carbonates (échantillons 22SF-6 et 22SF-7), nous considérerons l'oxydation du composant FeCO₃ selon R4.6, que nous approximerons comme étant de la sidérite bien que le Fe puisse se trouver sous la forme d'ankérite (Fig. 4.41 et 4.43). Cette approximation est faite par soucis de simplification. Il faut noter que la réaction R4.6 génère également du CO₂ qui est susceptible de réagir avec l'H₂ pour former du méthane (R4.7). Du fait des questions qui subsistent sur les limitations cinétiques de la réaction R4.7 (e.g., McCollom, 2003 ; McCollom, 2013), nous considérerons les deux cas extrêmes où R4.6 atteint l'équilibre ou est totalement inhibée cinétiquement.

2.3 Application : estimation des volumes de roches sources et quantités d'hydrogène susceptibles d'être produites



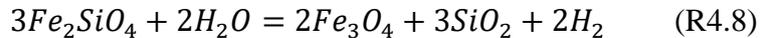
sidérite (représentant le pôle ferreux de l'ankérite) + eau = magnétite + dihydrogène +
dioxyde de carbone



dioxyde de carbone + dihydrogène = méthane + eau

Bien entendu, dans ces systèmes réactionnels naturels, de nombreuses autres réactions peuvent se produire en parallèle et affecter les produits ou les réactifs des réactions mentionnées ci-dessus.

Afin d'estimer une production massique maximale d'hydrogène par kilogramme de roche en fonction du rapport eau/roche et de la lithologie du système considéré, la première étape consiste à établir la quantité d'H₂ à l'équilibre pour les différentes réactions simplifiées décrites plus haut. Ce calcul est réalisé avec le logiciel PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013) et la base de données Ilnl.dat. La quantité d'H₂ à l'équilibre avec le tampon de fO₂, FMQ (Fayalite-Magnétite-Quartz ; R4.8), très utilisé en pétrologie, est aussi calculée de la même manière pour indication.



Chacun des équilibres fixe la concentration d'H₂ en solution que l'on multiplie par le volume d'eau (rapport eau/roche) pour obtenir la quantité d'H₂ produite par unité de roche (masse). Le calcul avec PHREEQC permet également de fixer le rapport eau-roche limite à partir duquel tout le fer ferreux est dissous et où la roche ne peut donc plus produire d'H₂.

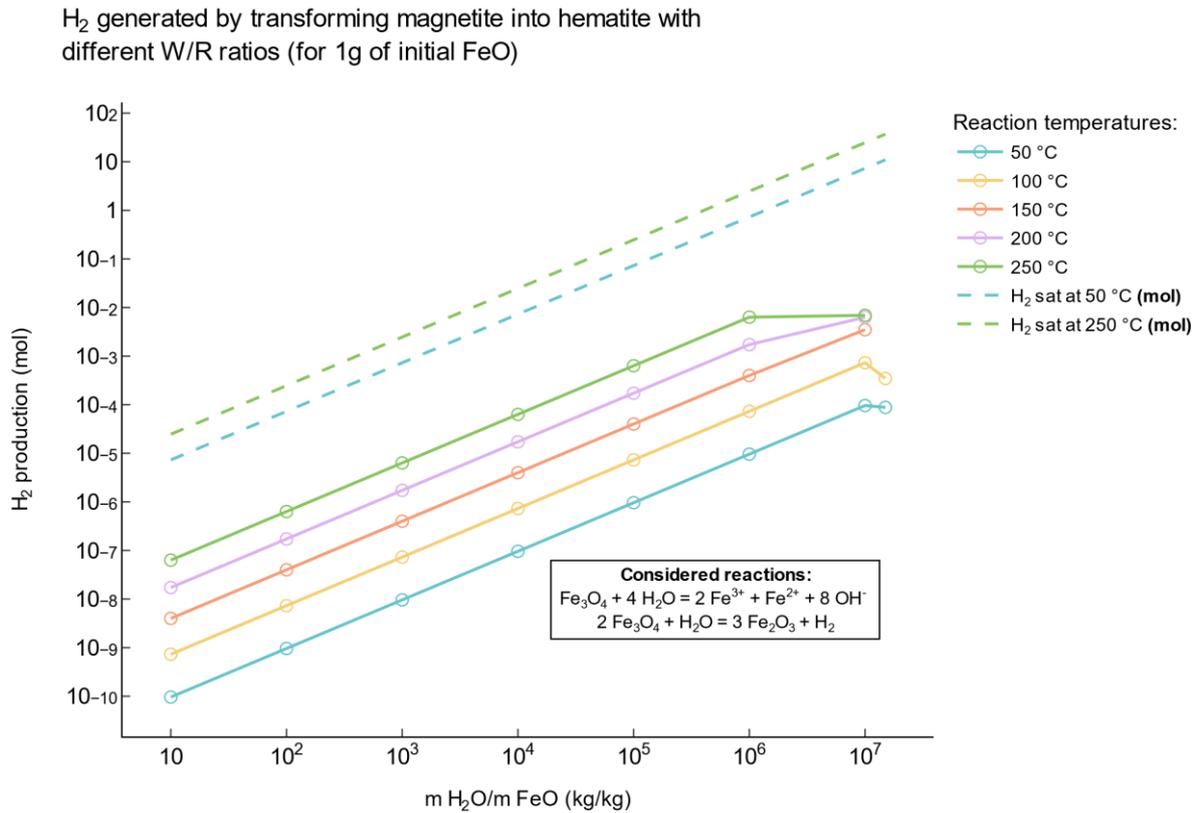


Figure 4.45 : Production maximale d'hydrogène (en moles) au cours de l'altération hydrothermale de la magnétite en hématite (application aux itabirites), pour des rapports massiques H₂O/FeO croissants à différentes températures. Deux réactions sont considérées, la solubilité de la magnétite et l'équilibre RedOx magnétite – hématite. Calculs thermodynamiques réalisés avec le programme PHREEQC. Les courbes tiretées indiquent les seuils de saturation de l'H₂ à 50 et 250 °C. Les ruptures de pente intervenant juste avant le dernier point des courbes indiquent les quantités d'eau pour lesquelles les magnétites sont totalement dissoutes. Les axes des abscisses et des ordonnées sont en logarithme base 10.

2.3 Application : estimation des volumes de roches sources et quantités d'hydrogène susceptibles d'être produites

H₂ generated by transforming siderite into magnetite with different W/R ratios (for 1g of initial FeO)

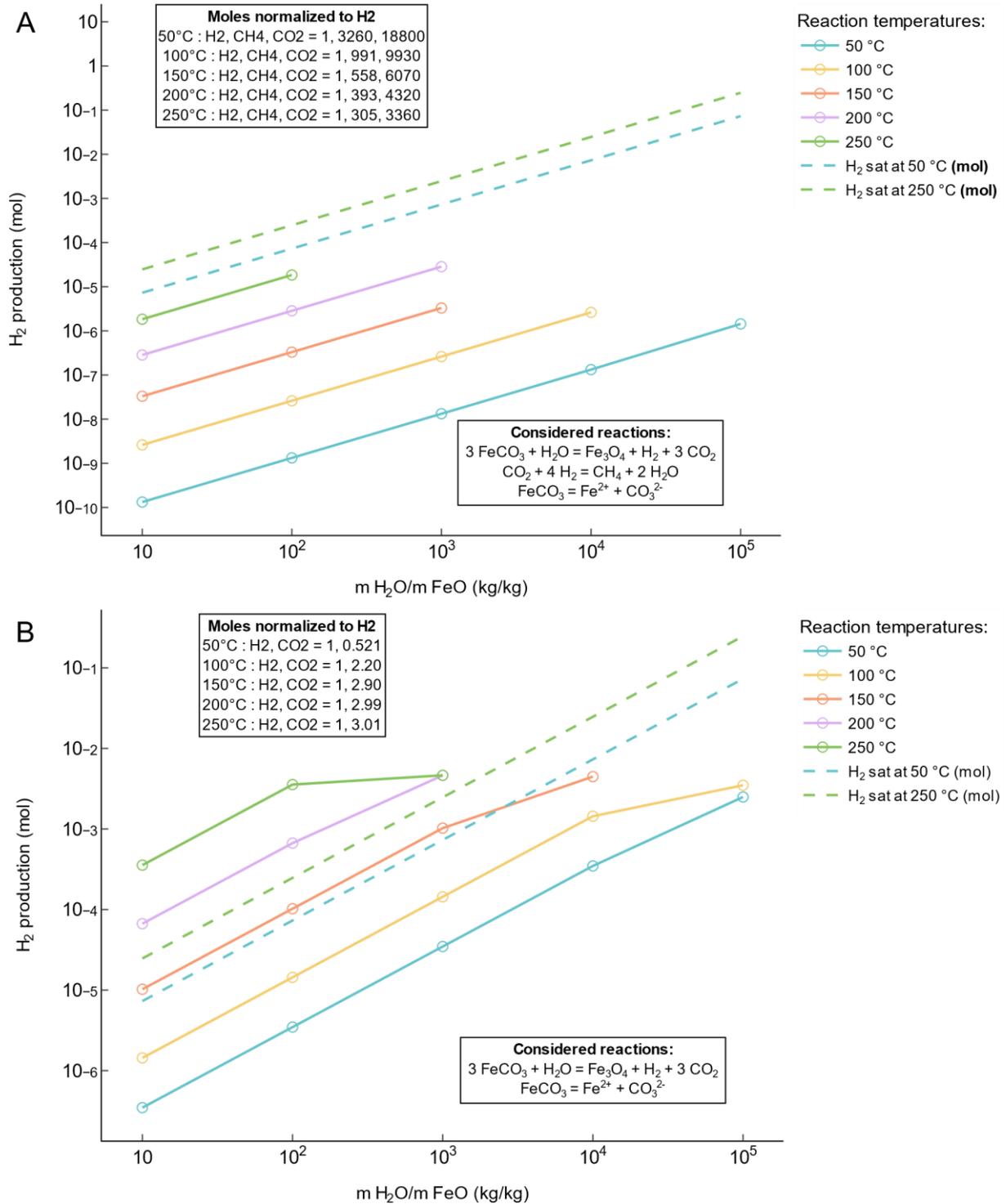


Figure 4.46 : Production maximale d'hydrogène (en mol) au cours de l'altération hydrothermale de la sidérite en magnétite (application aux carbonates contenant du Fe), pour des rapports massiques H₂O/FeO croissants et à différentes températures. Calculs thermodynamiques réalisés avec le programme PHREEQC. En (A) l'équilibre CO₂-H₂-CH₄ est considéré tandis qu'en (B) la production du CH₄ n'est pas permise (limitation cinétique). Les courbes tiretées indiquent les seuils de saturation de

l'H₂ à 50 et 250 °C. Les ruptures de pente intervenant juste avant le dernier point des courbes indiquent les quantités d'eau pour lesquelles les sidérites sont totalement dissoutes. Les axes des abscisses et des ordonnées sont en logarithme base 10.

Les simulations PHREEQC sont réalisées pour 1 g de FeO, et fournissent la molalité d'H₂ à l'équilibre thermodynamique (en mole par kilogramme d'eau) dans les systèmes considérés pour des températures de 50, 100, 150, 200 et 250 °C. Ces réactions sont simulées dans des quantités d'eau croissantes, allant de 0.01 kg d'eau jusqu'à une masse d'eau limite où la totalité du réactif initial est dissous. Cette masse d'eau correspond au dernier point de chaque courbe dans les modèles (Fig. 4.45, 4.46 B, et Annexes 4.5 et 4.6), juste après une rupture de pente. Dans le cas des BIF par exemple, le rapport massique H₂O/FeO correspondant à la dissolution totale du réactif est autour de 10⁷ à 50 °C (Fig. 4.45), tandis que pour les carbonates de fer, plus solubles, ce rapport ne dépasse pas 10⁵ à 50 °C (Fig. 4.46). Ensuite les molalités sont multipliées par la quantité d'eau correspondante pour obtenir le nombre de mole d'hydrogène produit à l'équilibre thermodynamique.

Le même type de calcul a été réalisé en considérant des péridotites partiellement serpentinisées contenant de la brucite ferreuse réagissant avec de l'eau en utilisant les paramètres thermodynamiques établis en Partie 3 pour la stabilité de la brucite ferreuse (Fig. 4.47). Il convient de noter cependant que dans le cas de la brucite ferreuse, les ruptures de pente ne correspondent pas à une dissolution totale de cette dernière, mais à une diminution progressive du contenu en fer de cette dernière, jusqu'à la dissolution totale de la solution solide pour des rapports massiques H₂O/FeO proches de 10⁷. Les modèles pour les péridotites et pour les dykes sont présentés en Annexe 4.5 et 4.6.

2.3 Application : estimation des volumes de roches sources et quantités d'hydrogène susceptibles d'être produites

H₂ generated by transforming ferroan brucite (20% Fe) into magnetite with different W/R ratios (for 1g of initial FeO)

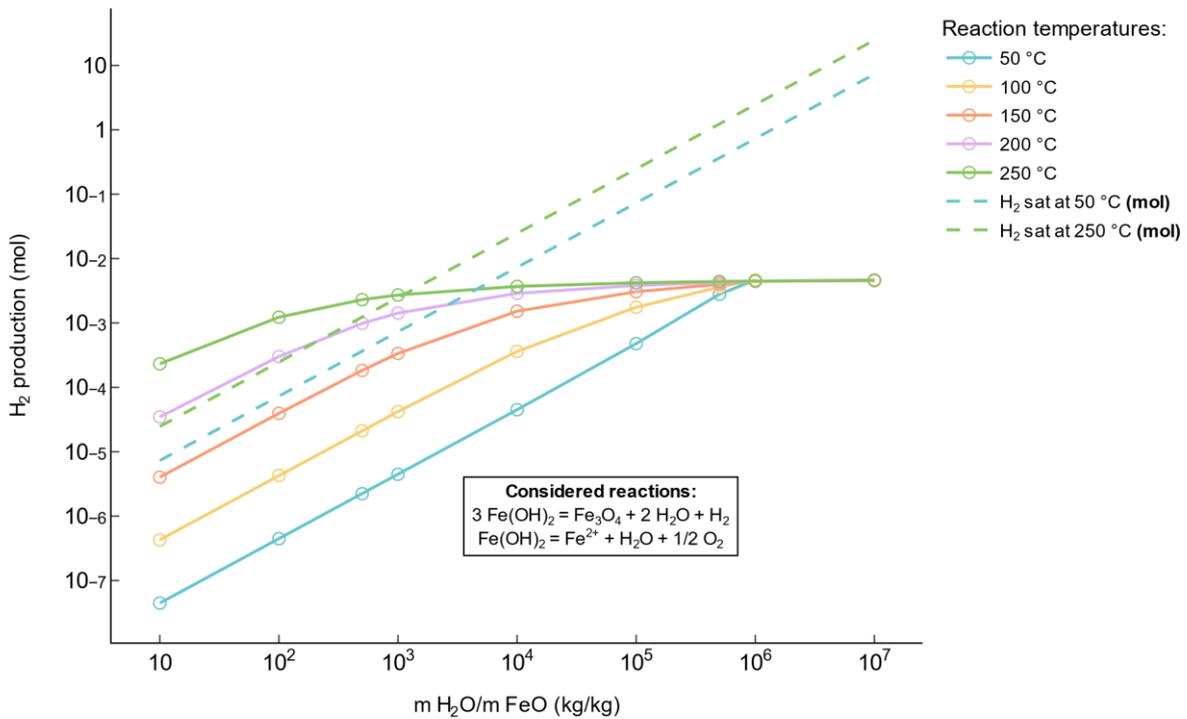


Figure 4.47 : Production maximale d'hydrogène (en mole) au cours de l'altération hydrothermale de la brucite ferreuse en magnétite (application aux serpentinites sans olivine résiduelle), pour des rapports massiques H₂O/FeO croissants à différentes températures. Calculs thermodynamiques réalisés avec le programme PHREEQC. Les ruptures de pentes ici reflètent l'appauvrissement en fer progressif de la solution solide de brucite, qui finit par être complètement dissoute pour des rapports H₂O/FeO de 10⁶ à 50°C, et pour des rapports proches de 10⁷ aux températures plus élevées. Les courbes tiretées indiquent les seuils de saturation de l'H₂ à 50 et 250 °C. Les axes des abscisses et des ordonnées sont en logarithme base 10.

Les modélisations étant réalisées pour différentes valeurs du rapport massique H₂O/FeO, l'application aux différentes lithologies considérées du bassin de São Francisco nécessite simplement de connaître la proportion massique de FeO dans chaque type de roche (Table 4.7).

Table 4.7 : Proportions massiques de FeO contenu dans les différentes lithologies. Les valeurs pour les BIF et les Lapa Seca (carbonates ferreux) proviennent des analyses chimiques sur roche totale réalisées au cours de cette thèse, et celles pour les basaltes de Wetzell and Shock (2000). Les valeurs pour les dunités sont calculées à partir des compositions chimiques de l'olivine de San Carlos et de la brucite ferreuse de composition Mg_{0.8}Fe_{0.2}(OH)₂.

lithologie	tampon	FeO (wt.%)
BIF	hématite-magnétite	0.40
Lapa Seca	sidérite-magnétite	4.31
basalte	pyrrhotite-pyrite-magnétite	9.89
Tampon de référence	fayalite-magnétite-quartz	9.7
dunite serpentinisée	brucite ferreuse-magnétite	7.1

Ainsi, pour chacune des courbes de réaction à 150 °C, on obtient une courbe de production d'H₂ par masse de roche en fonction, cette fois-ci, du rapport eau/roche, en multipliant le rapport massique H₂O/FeO par la teneur en FeO de la roche correspondante (Figure 4.48).

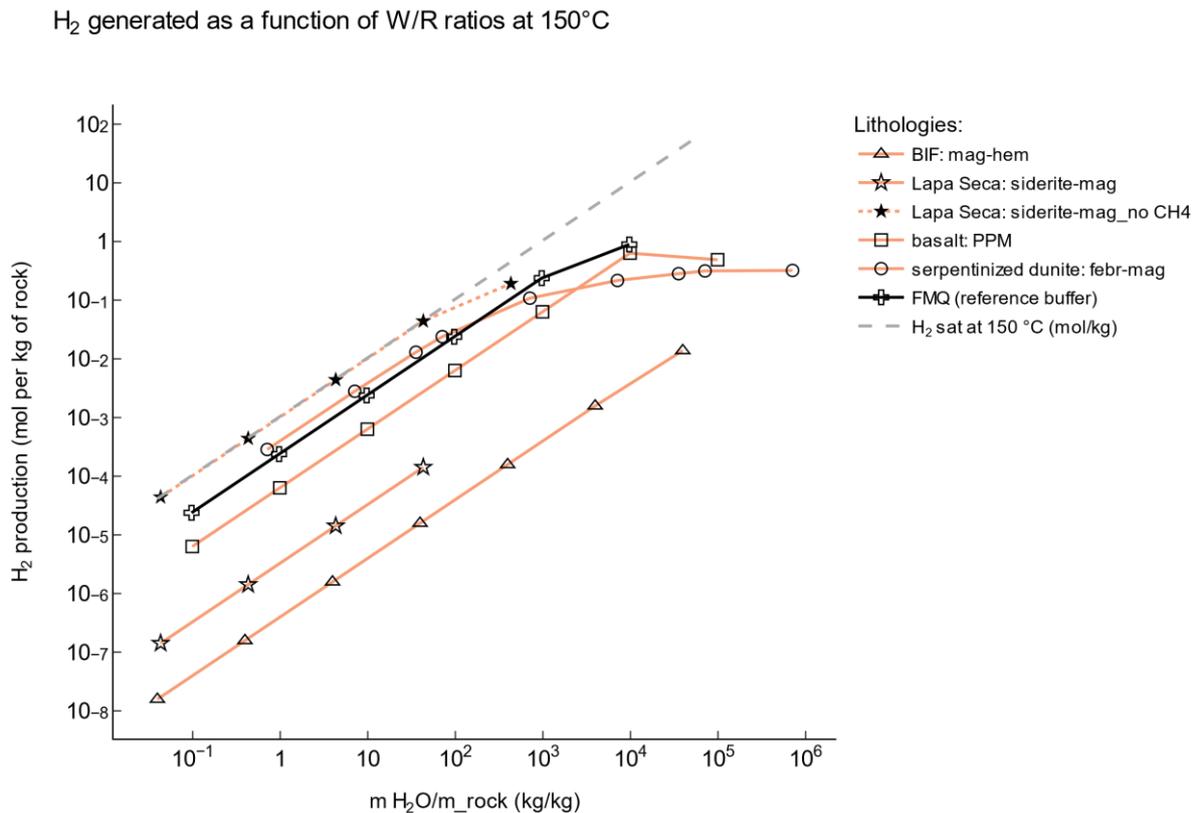


Figure 4.48 : Production massique d'hydrogène prédite par la thermodynamique en fonction du rapport eau/roche (W/R) et du type de roche réagissant en conditions hydrothermales à 150 °C. La courbe noire sert de repère (tampon fayalite-magnétite-quartz, couramment utilisé par les pétrologues). La courbe grise tiretée indique le seuil de saturation de l'H₂ dans ces conditions. Les axes des abscisses et des

2.3 Application : estimation des volumes de roches sources et quantités d'hydrogène susceptibles d'être produites

ordonnées sont en logarithme base 10. La production maximale pouvant être attendue à 150 °C semble comprise entre 0.1 et 1 moles d'H₂ par kilogramme de roche, pour des rapports eau/roche > 10³.

A 150 °C, une température pouvant raisonnablement être atteinte dans le bassin intracratonique de SF, en profondeur, les roches ayant la capacité de produire le plus d'hydrogène par unité de masse sont, en premier lieu, les serpentinites à brucite ferreuse (cercles ouverts en Fig. 4.48). Les brucites n'ont pas été observées lors de nos investigations préliminaires mais ce minéral est connu pour être très réactif en conditions superficielles (Mayhew et al., 2018 ; Ellison et al., 2021) et sa présence à plus grande profondeur dans le bassin ne peut être exclue. Par exemple, pour un rapport eau/roche de 10 (rapport faible mais pertinent dans un bassin où la circulation au sein des aquifères est limitée) et une température de 150 °C, la production d'H₂ de ces péridotites s'élève à environ 2×10⁻³ mol d'H₂ par kg de roche.

Ensuite viennent les intrusions de roches mafiques, représentées en Figure 4.48 par un tampon chimique où pyrrhotite, pyrite et magnétite coexistent. Pour un même rapport eau/roche de 10, ces roches peuvent produire jusqu'à ~ 6×10⁻⁴ mol d'H₂ par kg de roche à 150 °C.

A 150 °C et à l'équilibre chimique, les carbonates ferreux (~ 4 wt.% de FeO) produisent quant à eux globalement moins d'hydrogène que les deux lithologies précédentes. Ceci tient au fait que, dans le calcul, la plupart de l'hydrogène produit est converti en méthane en réagissant avec le CO₂ issu de la dissolution des carbonates (Fig. 4.46). Il en résulte une production d'hydrogène d'environ 5×10⁻⁵ mole d'H₂ par kg de carbonate. Cependant, si on considère le cas probable d'une limitation cinétique empêchant la formation de méthane, alors la production d'H₂ lors de l'altération des carbonates ferreux s'élèverait à ~ 10⁻² mol/kg, faisant de ces derniers les candidats avec le meilleur potentiel de production d'hydrogène naturel à basse température. Cette production est telle que la saturation en hydrogène gazeux peut être atteinte (Fig. 4.48).

Enfin, les BIF pourraient produire environ 2×10⁻⁶ moles d'hydrogène par kg de roche, à 150 °C avec un rapport eau/roche de 10, lors de l'oxydation de la magnétite qu'ils contiennent. Ce résultat était attendu du fait que la réaction R4.3 implique des conditions relativement oxydantes et donc de faibles pressions partielles d'H₂.

2.3.2 Calculs d'ordres de grandeur des volumes de roche

A ce stade, pour passer à une estimation de production d'H₂ à l'échelle du bassin, il est nécessaire d'estimer le volume occupé par les roches étudiées dans le bassin de SF. Pour cela, nous avons estimé la surface (en m²) de chaque formation géologique contenant la roche source, ainsi que son épaisseur (en m).

Les estimations ont été faites pour les lithologies suivantes : 1) les « Lapa Seca » du groupe Nova Lima, contenant de l'ankérite et correspondant aux échantillons 22SF-6 et 7, 2) les calcaires de la formation Sete Lagoas (base du groupe Bambuí), qui n'ont pas été analysés ici mais pour lesquels des données chimiques ont pu être trouvées dans la littérature, 3) les calcaires du sommet de l'Espinhaço (formation Rio Pardo Grande, issue d'une variation latérale de faciès à la frontière du bassin de SF et la ceinture Araçuaí à l'Est) qui correspondent aux échantillons L1 et 22SF-14 (Fig. 4.25), 4) les dunites serpentinisées dans le socle (groupe Nova Lima) qui correspondent aux échantillons 22SF-3 et 22SF-4 (Fig. 4.25), 5) les itabirites du socle correspondant aux échantillons A1 à A7, D5, et 22SF-1 et 2 (voir formations correspondantes en Fig. 4.25), et pour finir 6) les intrusions de roches basiques (sills et dykes) qui correspondent à l'échantillon 22SF-13bis. L'estimation des volumes est présentée dans la Table 4.8.

- 1) La surface considérée pour les « Lapa Seca » a été estimée à l'aide de l'article de Matos et al. (2022), en divisant par deux la surface du modèle 3D qu'ils présentent en figure 10 et 11, ce qui correspond grossièrement à la surface couverte par le groupe Nova Lima, à l'endroit où les échantillons 22SF-6 et 7 ont été prélevés (Fig. 4.24). L'épaisseur de cette couche a été estimée à 10 m selon les forages miniers présentés dans Vial et al. (2007). Le volume obtenu est alors de **$4.5 \times 10^{10} \text{ m}^3$** .
- 2) Nous faisons l'approximation que la formation Sete Lagoas s'étend sur tout le bassin (estimation haute), ce qui donne une surface de 350000 km² (Reis et al., 2017). Une épaisseur moyenne de 100 m a été estimée d'après les diagraphies des puits mentionnés en Section 1.2, et des colonnes stratigraphiques proposées par Santos et al. (2000) et Kuchenbecker et al. (2016). Le volume résultant est de **$3.5 \times 10^{13} \text{ m}^3$** .
- 3) La formation Rio Pardo Grande est un équivalent latéral des formations du sommet du super-groupe Espinhaço, présent en bordure Est du bassin au niveau de la ceinture Araçuaí. Pour cette raison, nous considérons une surface équivalente à la moitié de la surface du bassin de SF (estimation sûrement surévaluée) donnée par Reis et al. (2017). Avec une épaisseur de 50 m (Santos et al., 2004), le volume obtenu est de **$8.75 \times 10^{12} \text{ m}^3$** .

- 4) Les travaux de Matos et al. (2022) montrent qu'un volume important des « greenstones », au sein desquelles nous avons prélevé des péridotites serpentinisées à ~ 95% ou plus (échantillons 22SF-3 et 4), s'étend sous le bassin de SF vers le Nord-Ouest (vers les villes de Martinho Campos et Pompéu). En considérant une surface de $4.5 \times 10^9 \text{ m}^2$ nous devrions approximativement englober la surface qu'ils modélisent, ainsi que la partie du groupe Nova Lima où les échantillons ont été prélevés. A partir des profils gravimétriques présentés dans ces mêmes travaux, 300 m d'épaisseur de roches ultramafiques ont été estimés. Le volume considéré s'élève alors à $1.35 \times 10^{12} \text{ m}^3$.
- 5) Nous avons fait l'hypothèse que les formations Gandarela et Caué sont continues dans tout le « Quadrilatero ferrifero ». La surface considérée est donc celle de ce dernier ($3.84 \times 10^9 \text{ m}^2$), tandis que l'épaisseur prise en compte est de 30 m (Morgan et al., 2013). Cela donne un volume de $1.15 \times 10^{11} \text{ m}^3$.
- 6) Pour estimer le volume de dykes et de sills présents dans le bassin de SF, nous avons, dans un premier temps, estimé la surface de tous les dykes affleurant au niveau de l'anticlinal de la Serra do Cabral, à l'aide des cartes géologiques au 1/100000. Ensuite nous avons estimé la surface totale de la Serra do Cabral avec la carte géologique au 1/1000000 de Belo Horizonte. En divisant la surface des dykes par la surface de la Serra do Cabral, on obtient un rapport surfacique d'environ 0.24 %, que l'on multiplie par la surface du bassin de SF pour obtenir une estimation de la surface des dykes dans celui-ci. Une épaisseur moyenne de 100 m pour un sill a été estimée d'après Girardi et al. (2017) et les données des diagraphies. Enfin, nous savons qu'il y a eu au moins deux épisodes intrusifs dans le bassin d'après les données sismiques, ce qui implique de multiplier par deux le volume final, ce qui donne $1.69 \times 10^{11} \text{ m}^3$.

2.3.3 Estimation du rapport massique $\text{H}_2\text{O}/\text{FeO}$ et estimation de la quantité d' H_2 produite pour chaque lithologie étudiée

L'objectif est maintenant de parvenir à un rapport massique $\text{H}_2\text{O}/\text{FeO}$ pour chaque lithologie et, à partir de ce dernier, extrapoler le nombre maximal de moles d' H_2 pouvant être produit (ordres de grandeurs principalement au vu des incertitudes de nos calculs) en utilisant les modèles thermodynamiques présentés en Section 2.3.1. Pour cela, nous allons poser de nouvelles hypothèses valables pour chaque lithologie, avant de détailler certains aspects des

calculs au cas par cas (en suivant la même numérotation de 1) à 6) que précédemment). Les densités moyennes des roches utilisées sont présentées en Table 4.8.

Si aucune valeur de débit plus précise n'a été mentionnée dans la section 1.2.3, nous considérerons un débit moyen de 1m³/h (équivalent à un aquifère de classe 5, ce qui semble raisonnable au vu de la porosité extrêmement faible des roches du bassin de SF). De plus, pour estimer le volume d'eau total qui a été en contact avec la roche, nous prendrons un aquifère d'un âge de 540 Ma et de débit constant depuis cette période (à la fin de l'Ediacarien, âge des dépôts les plus récents du Bambuí). Finalement, les températures des réactions productrices d'hydrogène (i.e. celles utilisées pour les modèles thermodynamiques, présentées en section 2.3.1) sont définies en fonction de la profondeur des roches considérées et seront pour nos calculs, prises comme égales à 50 ou 100°C selon le modèle thermique du craton de SF proposé par Alexandrino et Hamza (2008).

Pour les roches carbonatées, le niveau d'interaction avec l'aquifère est quantifié en considérant une densité de karsts. Le volume de karst est alors équivalent à la quantité de roche ayant réagi. Ainsi, pour estimer la quantité de H₂ produite, nous prendrons la quantité maximale donnée par le modèle thermodynamique qui correspond à la dissolution totale du composant FeCO₃. La formation de CH₄ sera négligée (pour les raisons cinétiques invoquées plus haut pour des températures ≤ 100 °C) à la température estimée (Fig. 4.46 B). Il suffit alors de calculer le nombre de mole d'H₂ produit si la totalité du volume de roche est dissous, puis de le multiplier par la proportion de karst présente dans la formation géologiques (estimée de façon très approximative, et pouvant causer une erreur d'un ordre de grandeur). Les étapes de calculs spécifiques aux différentes roches calcaires sont présentées dans les trois paragraphes suivants :

- 1) Une fois la masse de Lapa Seca obtenue à partir du volume et de la densité moyenne de celle-ci, nous considérons que les carbonates contiennent 4 % de FeO en poids (voir section 2.1.4) pour obtenir la masse totale de FeO dans la roche (Table 4.8). Avec une réaction à 100 °C et ~ 1 vol.% de karst dans les Lapa Seca, on obtient une production d'hydrogène maximale de **3 × 10⁵ tonnes (T)** d'H₂. En première approximation, on peut estimer un taux de production en considérant que cet hydrogène a été produit à vitesse constante depuis 540 Ma, ce qui donne **2.8 × 10² mol/an**.
- 2) Même chose pour les calcaires du Sete Lagoas, pour lesquels on considère la proportion massique de FeO maximale (0.36 % en poids) donnée par Vieira et al.

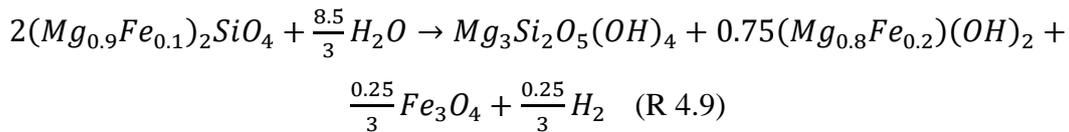
2.3 Application : estimation des volumes de roches sources et quantités d'hydrogène susceptibles d'être produites

(2015), une réaction des carbonates à 50 °C, et ~ 5 vol.% de karst. On obtient alors 3.7×10^7 T d'H₂ et un taux de production moyen de 3.4×10^4 mol/an.

- 3) Idem, avec 0.2 % en poids de FeO dans les dolomites des calcaires du sommet de l'Espinhaço (voir L1 et 22SF-14, Tables 4.3 et 4.4), une réaction à 50 °C, et ~ 1 vol.% de karst. Nous obtenons 9.94×10^5 T d'H₂ dans ce cas, représentant une production annuelle de 9.2×10^2 mol/an.

En revanche, pour les autres roches, nous utilisons une estimation de la porosité connectée égale à 1%, au vu des analyses effectuées sur les diagraphies (en section 1.2.2) qui montrent que les roches du bassin sont très peu poreuses. Cela permet d'estimer le volume d'eau pouvant être renouvelé en fonction du débit depuis 540 Ma (débit constant).

- 4) Pour les péridotites serpentinisées, le modèle a été complexifié en considérant, dans un premier temps, l'hydrogène produit par les olivines reliques selon la réaction irréversible R 4.9.



olivine + eau → serpentine + brucite ferreuse + magnétite + dihydrogène

Un taux de serpentinisation initial d'environ 95% a été estimé d'après l'apparence des échantillons collectés sur le terrain. Il y a une marge d'erreur importante sur cette valeur, nous y reviendrons dans la discussion (Section 2.3.4). Ainsi, à partir de la densité de l'olivine de San Carlos (~ 3350 kg/m³, Su et al., 2018) et de sa masse molaire (147 g/mol), nous pouvons calculer le nombre de moles d'olivine présent dans ces roches. Nous faisons l'hypothèse que l'olivine, même à 100 °C, est déstabilisée et réagi totalement selon la réaction R 4.9 pour produire 6.4×10^{13} moles d'H₂.

Il convient dans un second temps d'ajouter la quantité d'hydrogène produite par l'éventuelle brucite ferreuse issue de la serpentinisation primaire. Pour cela, nous considérons qu'après réaction totale de l'olivine, la roche est serpentinisée à 100 %. Il reste alors à estimer la masse de serpentinite à partir de sa densité et du volume estimé précédemment, puis d'estimer la proportion massique de brucite produite selon la réaction R 4.9 (~ 14%). Avec cela on obtient une masse de brucite, dans laquelle on estime une proportion massique de 22.4 % de FeO ce qui nous

permet d'aboutir à une masse de FeO de 1.1×10^{14} kg dans les brucites contenues dans les serpentinites considérées.

Pour l'estimation du volume d'eau traversant ces roches, une porosité connectée de 1 % donne un volume d'eau statique auquel nous ajoutons le volume d'eau dynamique en considérant un débit proche de 10^4 m³/an pendant 540 Ma. Nous obtenons un volume d'eau total dynamique d'environ 4.7×10^{12} m³. Finalement, à l'aide du modèle thermodynamique de la réaction de la brucite ferreuse à 100 °C (voir Fig. 4.47), pour un rapport massique H₂O/FeO proche de 40, on obtient une production d'hydrogène s'élevant à environ 2×10^{11} mol. La quantité totale d'hydrogène produit par l'olivine et la brucite ferreuse s'élève alors à 1.3×10^8 T, soit une production moyenne de 1.2×10^5 mol/an (toujours sur 540 Ma). Ces différentes étapes sont résumées en Figure 4.49.

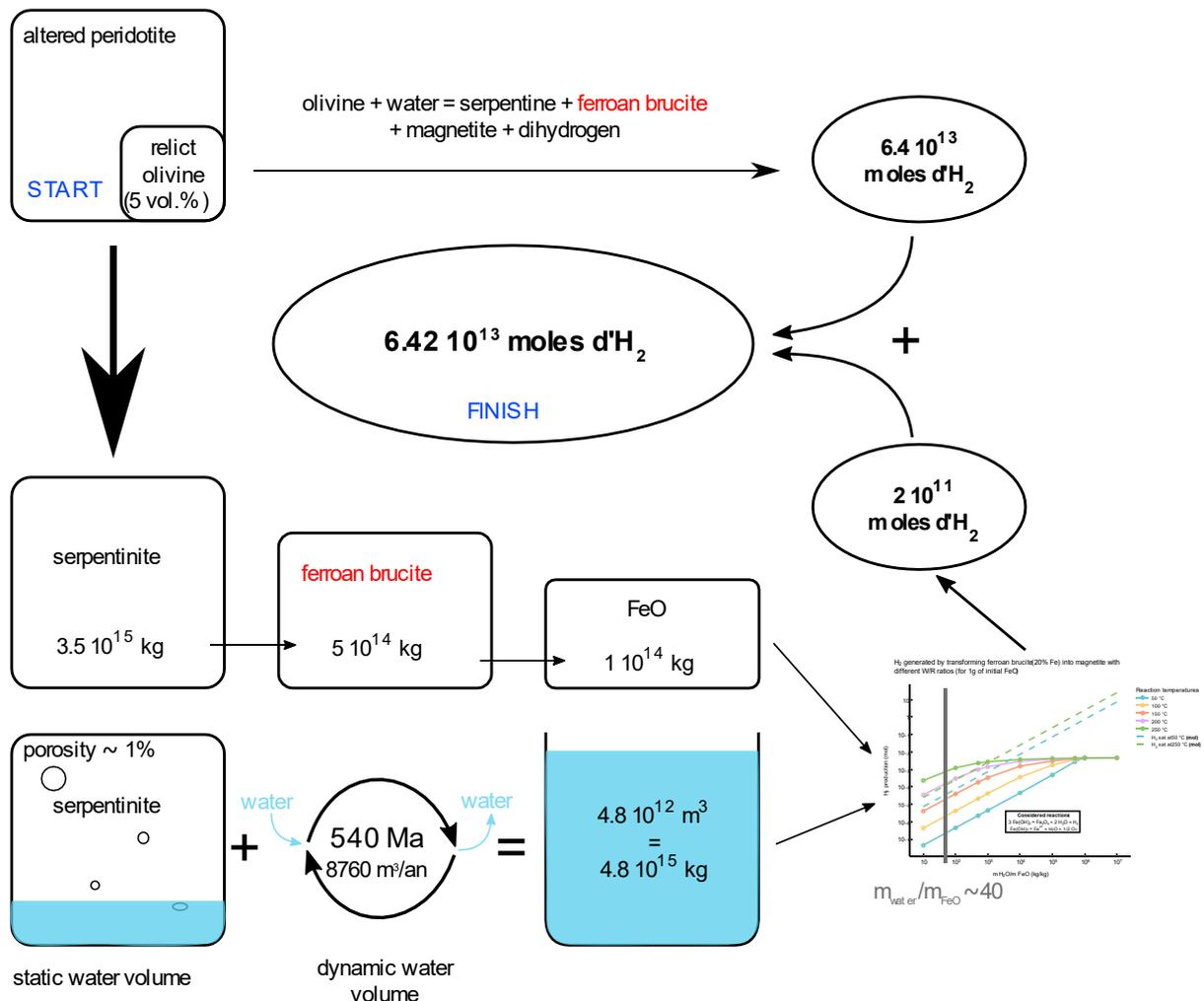
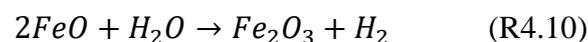


Figure 4.49 : Schéma récapitulatif des différentes étapes du calcul de la quantité d'hydrogène produite par les péridotites serpentinisées du bassin de SF.

2.3 Application : estimation des volumes de roches sources et quantités d'hydrogène susceptibles d'être produites

- 5) Pour les itabirites, nous avons calculé une densité de 3118 kg/m^3 à partir d'une roche composée à 70 % de quartz et 30 % d'hématite (proche de la composition de l'échantillon D5 présentée en Fig. 4.30). Nous avons considéré une proportion massique de 1.21 % en poids de FeO (valeur maximale parmi les échantillons d'itabirite récoltés au cours des deux missions de terrain ; Tables 4.3 et 4.4) dans la masse d'itabirite, ce qui donne une masse de FeO d'environ $4.35 \times 10^{12} \text{ kg}$. Pour le volume d'eau, nous considérons toujours 1 % de porosité connectée, mais cette fois-ci avec un débit de $438000 \text{ m}^3/\text{an}$, correspondant au débit moyen de l'aquifère Gandarela présenté en section 1.2.3. Il en résulte un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{FeO}$ d'environ 54000, qui équivaut à une production de $3.45 \times 10^4 \text{ T}$ d' H_2 , d'après le modèle présenté en Fig. 4.45. Le taux de production serait alors égal à **32 mol/an**.
- 6) Enfin, pour les dykes et sills de roches basiques, nous avons estimé une masse de dyke à partir d'une densité moyenne de 2900 kg/m^3 . La pyrrhotite observée au MEB dans l'échantillon de dyke 22SF-13bis n'est pas détectée en diffraction des rayons X sur poudre ce qui implique qu'elle représente $< 0.5 \%$ de la masse de l'échantillon. Pour avoir une estimation haute, nous avons défini sa proportion massique égale à 1%. Ensuite nous avons estimé la proportion de Fe dans FeS (pyrrhotite), et à partir de cette dernière une proportion massique « équivalente à celle de FeO » dans la pyrrhotite. Nous obtenons ainsi une masse de FeO dans les pyrrhotites des dykes d'environ $4 \times 10^{12} \text{ kg}$, et en calculant le volume d'eau dynamique à partir d'une porosité connectée à 1 % et un débit de $10^4 \text{ m}^3/\text{an}$, on obtient un rapport massique $\text{H}_2\text{O}/\text{FeO}$ de 1180. D'après le modèle thermodynamique de réaction hydrothermale de la pyrrhotite (voir Annexe 4.6), cela correspond à une formation d'approximativement $2 \times 10^5 \text{ T}$ d' H_2 , et d'un taux de production d'environ **$1.8 \times 10^2 \text{ mol/an}$** .

Pour finir, la quantité maximale d'hydrogène pouvant être générée à partir de ces mêmes roches, en considérant la réaction R 4.10 comme totale et en s'affranchissant des contraintes physiques, à savoir la dissolution totale pour les rapports eau-roche nécessaires, a également été calculée.



Dans ce cas, nous considérons que tout le fer ferreux présent dans la roche (peu importe le minéral hôte) est oxydé en fer ferrique et que la réaction est totale, c'est-à-dire formant une

Le système hydrogène du bassin de São Francisco : caractérisation et estimation des taux de production d'H₂

mole d'H₂ pour deux moles de FeO (R4.10). La proportion massique de FeO dans chaque roche, ainsi que les quantités d'hydrogène formées, sont reportées dans la Table 4.8.

2.3 Application : estimation des volumes de roches sources et quantités d'hydrogène susceptibles d'être produites

Table 4.8 : Résultats des estimations des volumes en place des roches étudiées et des productions d'hydrogène associées selon les équilibres thermodynamiques ou selon une réaction totale de l'ensemble du fer ferreux contenu dans les roches. Se référer au texte pour plus d'explication sur les hypothèses et méthodes de calcul.

lithologie	groupe ou formation	surface (m ²)	épaisseur (m)	volume (m ³)	densité moyenne (kg/m ³)	masse de FeO (kg)	débit (m ³ /an) ou proportion de karst (%)	masse eau dynamique/masse de FeO	température estimée (°C)	proportion massique de FeO dans la roche totale (%)	moles d'H ₂ (thermodynamique)	moles d'H ₂ (bilan de masse)
calcaires ferreux "Lapa Seca" (socle)	Nova Lima	4.50E+09	10	4.50E+10	2800	5.04E+12	1%		100	4	1.51E+11	3.51E+13
calcaires du Sete Lagoas	Sete Lagoas	3.50E+11	100	3.50E+13	2900	3.65E+14	5%		50	0.36	1.83E+13	2.54E+15
calcaires du top Espinhaço	Rio Pardo Grande	1.75E+11	50	8.75E+12	2840	4.97E+13	1%		50	0.2	4.97E+11	3.46E+14
dunites serpentinisée (socle)	Nova Lima	4.50E+09	300	1.35E+12	3350 (olivine de San Carlos); 2600 (serpentine)	1.03E+14	8760	46	100	6	6.43E+13	1.47E+15
itabirites (socle)	Gandarela et Caué	3.84E+09	30	1.15E+11	3118	4.35E+12	438000	54426	100	1.2	1.73E+10	3.03E+13
dykes		8.43E+08	200	1.69E+11	2900	3.99E+12	8760	1185	100	10	9.84E+10	3.40E+14
Total										mol	8.33E+13	4.76E+15
	On considère une circulation active des fluides depuis 540 Ma (fin de l'Ediacarien)									mol/an	1.54E+05	8.82E+06
										kg/an	309	17641

2.3.4 Discussion des résultats de production d'hydrogène dans le bassin de São Francisco : comparaison avec les flux d'H₂ mesurés ou estimés

La production d'H₂, associée aux réactions d'oxydoréduction impliquant le fer ferreux et l'eau, pour les différentes lithologies considérées dans cette étude, a été estimée en utilisant une approche thermodynamique simple. La quantité d'hydrogène (en tonne) attendue pour chacune des lithologies soumise à une interaction avec de l'eau (aux conditions de température indiquées dans la partie précédente) est présentée en Figure 4.50 avec la limite supérieure de production d'H₂ en considérant l'oxydation de la totalité du Fe(II) disponible en Fe(III) et que celle-ci s'accompagne de la formation d'H₂.

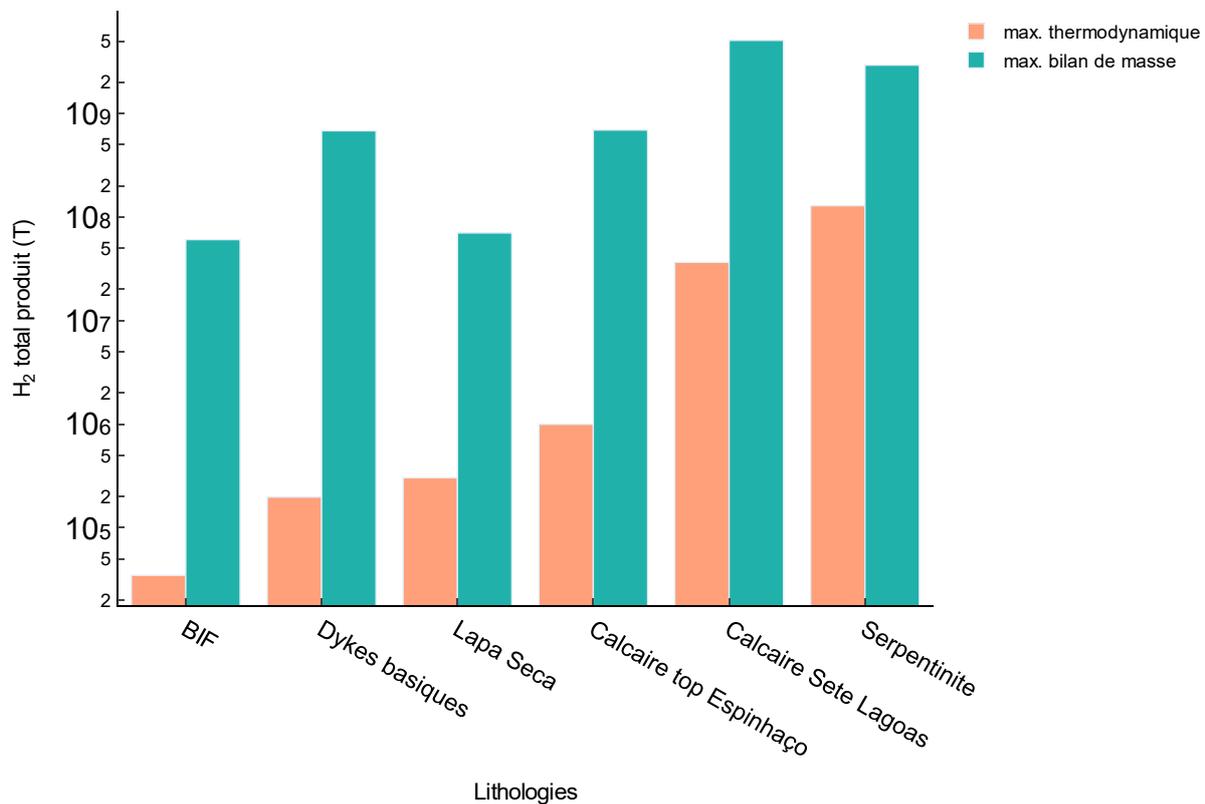


Figure 4.50 : Production d'H₂ (en T) associée aux réactions d'oxydoréduction ayant lieu lors de l'altération hydrothermale des principales roches sources étudiées dans le bassin de São Francisco. Voir texte du manuscrit pour la description des modèles considérés. L'axe des ordonnées est en échelle logarithmique.

2.3.4.1 Comparaison du potentiel de production d'H₂ des roches à basse température

2.3 Application : estimation des volumes de roches sources et quantités d'hydrogène susceptibles d'être produites

D'après nos estimations, les lithologies les moins productives sont les « BIF » (ou itabirites), puis, par ordre croissant de productivité, les intrusions mafiques, puis les roches contenant des carbonates ferreux, et enfin les péridotites serpentinisées à 95 % (Fig. 4.50). L'écart entre la quantité d'hydrogène estimée (barres oranges) et la quantité d'hydrogène maximale reposant sur la quantité de FeO consommée (barres bleues) avoisine 2 ordres de grandeur. Cet écart montre l'importance de considérer la réalité thermodynamique plutôt que les seuls bilans de masse. L'écart est seulement d'un ordre de grandeur pour les serpentinites car la serpentinisation de l'olivine est une réaction pour laquelle l'équilibre (R4.7) est atteint lorsque l'essentiel du Fe(II) est oxydé (ce n'est pas un tampon d'H₂).

2.3.4.2 Comparaison avec les précédentes estimations des quantités d'hydrogène abiotique profond dans le bassin de São Francisco

Dans un premier temps, comparons la production annuelle d'hydrogène au niveau du bassin de SF estimée dans ce manuscrit, avec celle estimée par Donzé et al. (2020), qui repose sur les travaux de Sherwood Lollar et al. (2014). Il convient alors d'expliquer brièvement la méthode de calcul adoptée dans leurs travaux.

Sherwood Lollar et al. (2014) basent leurs estimations sur une réaction générique de serpentinisation : $3 \text{ FeO (dans les silicates)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (magnétite)} + \text{H}_{2(\text{aq})}$, et ils considèrent que la surface des cratons exposés et de la croûte précambrienne recouverte de sédiments consolidés représente 72 % de la surface totale de la croûte continentale, soit $1.06 \times 10^8 \text{ km}^2$. Ils considèrent aussi que $9.12 \times 10^7 \text{ km}^2$ sont d'âge Protérozoïque, et les $1.48 \times 10^7 \text{ km}^2$ restant sont Archéen. Ensuite, en considérant 25 vol.% de roches mafiques/ultramafiques dans les couches protérozoïques, et ~50 vol.% dans les strates archéennes, et une épaisseur de 1 ou 5 km, ils obtiennent le volume de roches mafiques/ultramafiques dans chacun des deux compartiments de la croûte précambrienne. Pour estimer la production totale d'hydrogène, ils considèrent une densité moyenne de 3000 kg/m^3 et une proportion massique moyenne de **10% de FeO** dans les roches mafiques/ultramafiques. Selon la réaction précédente, 3 moles de FeO sont nécessaires pour former une mole d'H₂, ce qui donne une production de 1.4×10^3 moles d'H₂ par m³, avec un **taux de serpentinisation de 100%**. Pour ajouter la composante temporelle, Sherwood Lollar et al. (2014) considèrent, comme nous l'avons fait, une production constante depuis la mise en place de ces roches, c'est-à-dire environ 1 Ga pour les roches protérozoïques et 2.5 Ga pour les roches archéennes. Cette hypothèse est conservative car c'est l'âge maximal pouvant être considéré, et à partir de cette dernière, ils estiment la limite haute du **taux de production d'H₂ dans les 5 premiers kilomètres de la lithosphère**

précambrienne à 1.8×10^{11} mol/an. Pour estimer une limite basse du taux de production, ils ont considéré que le taux de serpentinisation était de 50 % dans le premier kilomètre, puis divisé par deux dans chacun des kilomètres suivants (50 %, 25 %, 12.5 % etc., jusqu'à 5 km de profondeur). Ils obtiennent alors une limite basse de **0.2×10^{11} moles d'H₂ par an.**

Finalement, Donzé et al. (2020) ont rapporté le taux de production d'H₂ estimé par Sherwood Lollar et al. (2014), calculé pour une surface de 1.06×10^8 km², à la surface du bassin de SF (~300000 km²), et ils obtiennent un taux de production de **0.5 à 5×10^8 mol/an** pour l'hydrogène associé aux réactions d'oxydoréduction.

Les résultats de cette thèse montrent qu'au total, un maximum d'environ **9×10^6 moles d'hydrogène pourraient être produites chaque année** dans le bassin de SF, selon les estimations à partir des **bilans de masses** (Table 4.8). Ce résultat est déjà un ou deux ordres de grandeur en deçà des taux de production proposés par Donzé et al. (2020). Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer ces différences.

Tout d'abord, Sherwood Lollar et al. (2014) utilisent une proportion massique moyenne de FeO de 10 % dans les roches précambriennes. L'utilisation de cette teneur peut conduire à de larges surestimations car elle provient d'une donnée en FeO_T (c'est-à-dire incluant du fer ferrique) de l'article de Rudnick et Fountain (1995). Toutefois, rien ne laisse penser que le fer correspondant était exclusivement sous la forme FeO initialement et encore moins qu'il a été transformé entièrement en Fe₃O₄ aujourd'hui, comme implicitement considéré par Sherwood Lollar et al. (2014). Finalement, l'estimation haute de Sherwood Lollar et al. (2014) revient à considérer la croûte précambrienne comme une roche ultrabasique qui s'est entièrement serpentinisée jusqu'à aujourd'hui. La moyenne pondérée (en fonction des volumes des roches) des valeurs de pds% de FeO utilisées dans cette thèse est de 0.54 %. Cela peut également expliquer un écart d'un ordre de grandeur environ.

En revanche, l'hypothèse sur l'âge de circulation des fluides utilisée dans ce manuscrit (540 Ma) est moins conservatrice que celle utilisée par Sherwood Lollar et al. (2014) qui considèrent des périodes de temps plus longues. Malgré cela, nos estimations de taux de production annuelle d'H₂ demeurent plus faibles que les leurs.

Maintenant, lorsque l'on considère que les réactions ne produisent plus d'H₂ une fois **l'équilibre thermodynamique** atteint, le total de la production annuelle d'hydrogène au niveau du bassin est estimé à **1.5×10^5 mol/an** (Table 4.8). Il y a un écart de plus de deux ordres de grandeurs entre cette estimation et le minimum proposé par Donzé et al. (2020), et trois ordres

2.3 Application : estimation des volumes de roches sources et quantités d'hydrogène susceptibles d'être produites

de grandeurs avec le maximum proposé. Comme décrit dans la section précédente (2.3.4.1), les ordres de grandeur d'écart sont principalement dus aux contraintes thermodynamiques considérées dans nos travaux.

Pour la borne supérieure des taux de production estimés par Donzé et al. (2020), la production d'hydrogène se fait à partir d'une péridotite fraîche qui sera complètement serpentinisée par la suite (Sherwood Lollar et al., 2014). Or, dans ce manuscrit, sur la base des observations de terrain, nous tenons compte de l'H₂ produit à partir d'une roche déjà serpentinisée à 95%. Cette valeur peut paraître conservative mais traduit le fait que la lithosphère océanique est souvent largement serpentinisée lorsqu'elle est accrétée à un craton (par exemple, Hong et al. (2022) donnent des taux de serpentinisation supérieurs à 70 % dans l'ophiolite d'Oman, laissant supposer que le taux de serpentinisation dans un craton peut être encore plus élevé). Si nous partions également d'une péridotite fraîche, notre taux de production totale d'H₂ augmenterait d'un ordre de grandeur. Nous avons toutefois considéré que la serpentinisation produisait de la brucite ferreuse et que celle-ci était susceptible de produire de l'H₂ lors de l'altération en conditions de sub-surface (voir modèle développé dans l'article présenté en Partie 3).

De plus, d'un point de vue cinétique, nos résultats expérimentaux montrent que l'olivine se serpentinise en quelques millions d'années (voir Fig. 3.11 en Partie 3). Augmenter la proportion d'olivine ne permet donc pas de rendre compte de la production actuelle d'hydrogène. Cependant, la vitesse de production d'H₂ à partir de la ferrobrucite dépend principalement de la vitesse d'extraction de l'H₂ (débit de la circulation d'eau, diffusion, fuite le long des failles etc.). La brucite ferreuse serait de ce fait le meilleur candidat pour expliquer une production actuelle d'hydrogène par réaction d'oxydo-réduction des roches ultramafiques dans le bassin de SF. Cependant, cette production serait faible, les carbonates deviendraient alors les principaux contributeurs.

2.3.4.3 Comparaison avec les quantités d'hydrogène émises en surface du bassin de São Francisco

Donzé et al. (2020) ont également estimé le taux de production d'H₂ liée à la radiolyse au niveau des complexes granitiques du socle du bassin de SF, en se basant encore une fois sur les estimations de Sherwood Lollar et al (2014).

Ces estimations sont faites à partir d'un modèle de porosité variant en fonction de la profondeur : $T = 1.6e^{-z/4.8}$, où T est la porosité liée aux fractures, et z la profondeur en

kilomètre. Ce modèle donne une moyenne de porosité de 0.96 % dans les dix premiers kilomètres de la croûte. Pour une porosité donnée, les taux de production d'H₂ et d'⁴He sont proportionnels à la concentration des éléments radioactifs dans la roche source (U, Th et K). Le rapport H₂/He, ainsi que la production d'H₂ de cette roche, augmentent lorsque la porosité augmente. Ainsi, à partir de calculs de rapport H₂/He, reprenant les hypothèses de Lin et al. (2005), et des taux de production d'⁴He au niveau de la croûte continentale ($\sim 1.7 \times 10^8$ mol/an) donnés par Ballentine et Burnard (2002), Sherwood Lollar et al. (2014) parviennent à un taux de production d'H₂ associé à la radiolyse de l'eau contenue dans les fractures de la croûte précambrienne de 1.6×10^{10} mol/an.

A nouveau, en rapportant ce taux de production à la surface du bassin de SF, Donzé et al. (2020) estiment un taux de production d'hydrogène radiolytique de **4.5×10^7 mol/an**. Si ce taux de production est ajouté à celui qu'ils ont estimé pour les réactions d'oxydoréduction, la production d'H₂ dans le bassin de SF pourrait s'élever à **1×10^8 mol/an** (limite basse). Cette dernière estimation est du même ordre de grandeur que le flux calculé en surface par Cathles et Prinzhofer (2020), au niveau d'une seule dépression circulaire dans le bassin de SF ($0.1 - 3.7 \times 10^9$ moles d'H₂ par an). Donzé et al. (2020) montrent ainsi que leurs estimations ne sont pas compatibles avec les quantités d'hydrogène mesurées en surface. En faisant l'hypothèse que les taux de production d'H₂ que Donzé et al. (2020) estiment soient réalistes, alors l'hydrogène mesuré en surface ne peut pas être issu uniquement des phénomènes de radiolyse et d'oxydoréduction, sans avoir été accumulé au préalable dans un réservoir qui serait aujourd'hui connecté à la dépression circulaire de surface.

En parallèle, Moretti et al. (2020) ont estimé que $3.5 \pm 0.7 \times 10^5$ moles d'H₂ s'échappent quotidiennement de la dépression circulaire de Campinas, à partir de nouvelles mesures d'H₂ acquises en surface, sur le même site que celui étudié par Cathles et Prinzhofer (2020). Ces estimations reposent principalement sur les volumes de gaz pompés par chaque détecteur, et sur la concentration maximale en H₂ mesurée. Ensuite à l'aide d'une porosité moyenne de 50 % dans le sol, ils calculent la surface de drainage pour chaque détecteur (environ 10 cm²). Ainsi, ils calculent un flux d'hydrogène d'environ 0.035 m³/jour/m². Cela équivaut à **$\sim 1.3 \pm 0.3 \times 10^8$ moles d'hydrogène par an** si les émissions restent constantes, uniquement sur les 220 000 m² d'une seule dépression circulaire (ce qui est compatible avec la limite basse des estimations de Cathles et Prinzhofer, 2020).

Si l'on ramène les 8.33×10^{13} moles d'H₂ générées en 540 Ma par les réactions d'hydratation et d'oxydoréduction au sein des roches du bassin de SF selon les estimations de

2.3 Application : estimation des volumes de roches sources et quantités d'hydrogène susceptibles d'être produites

cette thèse, à une production moyenne annuelle, on obtient une production de 1.54×10^5 **mol/an**, sur la totalité du bassin. Déjà à ce stade, alors que les surfaces ne sont pas du tout comparables, les estimations faites en surface sont 2 à 3 ordres de grandeurs supérieures à celles obtenues pour cette thèse.

Admettons maintenant que les réserves estimées dans ces travaux de thèse, s'échappent uniquement par la dépression circulaire de Campinas (hypothèse largement invraisemblable) selon les flux estimés par Moretti et al. (2020). Dans ce cas, il faudrait environ 0.5 Ma pour évacuer tout l' H_2 produit pendant 540 Ma. Si maintenant on considère qu'environ une centaine (voire un millier ; hypothèse plus vraisemblable) de structures similaires à celle de Campinas existent dans le bassin de SF, alors la quantité totale d'hydrogène (produite par réactions d'oxydo-réduction) que nous avons estimé dans le bassin serait évacuée en 5×10^3 ans seulement (voire en 500 ans ; avec 1000 structures).

De plus, nous avons vu plus haut que même en tenant compte de la production d'hydrogène par radiolyse, estimée par Donzé et al. (2020) pour le bassin de SF, nos estimations ne seraient toujours pas compatibles avec une production dynamique d'hydrogène s'accompagnant d'une fuite continue en proche surface.

Finalement, les ordres de grandeurs estimés dans cette thèse pour la production d'hydrogène naturel dans le bassin de SF, i.e., en contexte continental intracratonique, ne permettent pas d'envisager une production de cette ressource à l'échelle industrielle (les débits de production typiques pour les puits de gaz sont de l'ordre de 10^5 m^3 /jours), sans une accumulation préalable de l'hydrogène dans un réservoir, durant plusieurs millions, voire centaines de millions, d'années. En effet, supposons par exemple qu'un puits traverse une accumulation d'hydrogène qui se serait formée à partir de 1% de la production totale d' H_2 du bassin de SF. Si ce dernier produit 100000 m^3 /j, au bout d'un an de production nous aurions récupéré une quantité d'hydrogène ayant mis 1 Ma à s'accumuler. La recherche de réservoirs se poursuit au niveau du bassin de SF et de nouveaux forages devraient permettre de confirmer ou non l'existence de telles structures.

Les seuls mécanismes proposés dans notre travail (oxydo-réduction et radiolyse) ne permettent pas pour l'instant d'expliquer les estimations de production en surface (émanations mesurées dans les ronds de sorcière). Expliquer cette contradiction nécessitera des travaux supplémentaires, comme par exemple mieux estimer et contraindre les vitesses d'émanation d' H_2 en surface, essayer d'identifier clairement l'origine (i.e., les mécanismes responsable de

sa formation) de l'hydrogène émis au niveau des dépressions circulaires, ou encore mieux sonder le bassin par des méthodes indirectes (géophysique) et directes (forages) afin d'identifier précisément les éventuels réservoirs et les volumes des lithologies pouvant produire de l'hydrogène (oxydo-réduction et radiolyse principalement). A ce stade, nous pensons bien sûr, d'une part, que notre estimation des quantités émises n'est qu'indicative ; certaines roches ou certaines réactions susceptibles de produire de l'hydrogène n'ont peut-être pas été identifiées dans notre travail. Enfin, il serait également intéressant d'évaluer les incertitudes liées à la quantification des émanations de surface et de mieux décrire les interactions et les réactions très proche surface dans le sol (par exemple, il y a-t-il une production en proche surface d'origine biologique qui biaise les mesures de surface ?).

Conclusions et perspectives

L'hydrogène naturel est aujourd'hui un sujet qui suscite l'intérêt de start-ups et de groupes industriels du secteur énergétique. De plus en plus de permis sont acquis, notamment en Australie pour l'exploration liée à l'hydrogène et à l'hélium (e.g., Boreham et al., 2021 ; Frery et al., 2021). C'est sous l'angle de la compréhension d'un possible « système hydrogène » (par analogie avec les systèmes pétroliers), étayé par des mesures de flux en surface, que nous avons étudié le bassin de São Francisco au Brésil, pour lequel des données de puits issues de la prospection pétrolière sont disponibles.

Cette thèse avait un double objectif, (1) établir expérimentalement que l'H₂ pouvait être produit à basse température ($T < 150^{\circ}\text{C}$) par réaction d'oxydo-réduction abiotique impliquant des minéraux naturels pertinents, (2) déterminer si une telle production pouvait conduire à la formation d'un « système hydrogène » dans le cas du bassin intra-cratonique de São Francisco au Brésil.

Ce travail a d'une part apporté la preuve expérimentale qu'une production d'H₂ était possible à des températures proches de 100 °C à partir de brucite ferreuse, un minéral constitutif de la lithosphère océanique serpentinisée. D'autre part, nous avons estimé le potentiel de production d'H₂ du bassin de São Francisco sur la base de lithologie-types et nous montrons que la production abiotique associée à l'oxydation du fer en système fermé à l'O₂ ne dépasse pas quelques centaines de kg d'H₂ par an à l'échelle du bassin. Comme pour les hydrocarbures, une production industrielle semble a priori nécessiter la présence d'un réservoir d'H₂, créer par une longue phase d'accumulation dans une structure géologique.

La stratégie expérimentale ayant consisté à étudier la brucite ferreuse a été motivée par plusieurs éléments : i) étudier un minéral plutôt qu'une roche (composées de plusieurs minéraux différents) simplifie le système chimique ; ii) la brucite ferreuse peut être synthétisée en laboratoire (Carlin et al., 2023), ce qui permet également de pouvoir contrôler sa composition chimique, et d'éviter une phase difficile techniquement de séparation de grains de brucite dans des échantillons naturels ; iii) la brucite ferreuse est pertinente pour transposer notre étude aux systèmes naturels, et de plus, la brucite ferreuse a déjà été envisagée comme réactive en contexte ophiolitique de proche surface (donc pour des températures relativement basses, Mayhew et al., 2018 ; Ellison et al., 2021).

Au cours de notre étude expérimentale sur l'altération hydrothermale de la brucite ferreuse, nous avons montré que celle-ci est effectivement très réactive en conditions

Conclusions et perspectives

hydrothermales pour des températures proches de 100 °C. Nous avons montré que des structures de types LDH pouvaient être obtenues à partir de la brucite ferreuse selon les conditions de fO_2 et fCO_2 . Notamment, nous avons synthétisé une nouvelle phase, la brucite ferrique (Carlin et al., 2023), dont la formation même à $T < 150^\circ C$ s'opère en une semaine environ.

Cette réactivité est liée aux mécanismes de compensation de charge qui ne nécessitent pas de restructuration des feuillets brucitiques. En effet, celle-ci s'opère en conservant la structure de la brucite avec une déprotonation partielle du feuillet couplée à l'oxydation de fer octaédrique.

Ces résultats sont pertinents pour les systèmes naturels où un certain nombre de LDH sont connus, en particulier comme produits d'altération de la brucite ferreuse (pyroaurite : $Mg_6Fe_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4.5H_2O$; iowaite : $Mg_6Fe^{III}_2Cl_2(OH)_{16} \cdot 4H_2O$; hydrotalcite : $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$, etc.). Toutefois, la question de savoir si les réactions produisant des LDH de Fe(III) à partir de brucite ferreuse, peuvent également produire de l' H_2 reste entière. D'ailleurs, de nouveaux projets de recherches articulés autour de cette question se développent actuellement.

En système fermé, nous montrons que l'oxydation de la brucite ferreuse à 105 °C, couplée à la précipitation de magnétite, produit entre 2×10^{-7} et 3×10^{-6} moles d'hydrogène par gramme de brucite pour des durées de réaction comprises entre 3 et 70 jours (Carlin et al., *in prep*). Les nombreuses expériences réalisées sur une gamme de température allant de 75 à 300 °C, nous ont également permis de définir une loi cinétique pour la réaction simplifiée : $3 Fe(OH)_2 = Fe_3O_4 + H_2 + 2 H_2O$. L'énergie d'activation de cette réaction a été déterminée expérimentalement et est égale à 145 kJ/mol environ, tandis que la constante de vitesse apparente ($k_0 \times S$, voir Partie 3) est d'environ 1×10^8 mol/s/g.

A partir de ces données cinétiques nous avons établi une nouvelle approche de la vitesse de production d' H_2 par les péridotites partiellement serpentinisées en contexte ophiolitique. Cette approche consiste à gérer numériquement et de manière dépendante, les cinétiques de production d' H_2 d'une réaction irréversible (serpentinisation de l'olivine) et d'une réaction d'équilibre (oxydation de la brucite ferreuse avec la cinétique déterminée ici). Cette approche doit permettre de contraindre les flux d' H_2 en contexte ophiolitique où ils ont été mesurés (comme en Oman et en Turquie).

La comparaison des résultats de nos expériences et des résultats obtenus lors des simulations de ces dernières (PHREEQC, Parkhurst et Appelo, 2013) avec la base de données Inl.dat, complétée par les données thermodynamiques pour le pôle ferreux de la brucite proposées par Klein et al. (2009), nous a conduit à proposer une correction pour les valeurs de l'enthalpie standard de formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ainsi que pour son entropie standard. Ces paramètres valent respectivement -578649 J/mol et 92.17 J/K/mol . Il sera intéressant de reprendre les travaux antérieurs sur la production d' H_2 océanique avec ces nouvelles données thermochimiques.

Les expériences en conditions hydrothermales réalisées sur des échantillons prélevés dans le bassin de SF ont montré que le potentiel de production des carbonates contenant du Fe est relativement important du fait (1) du volume conséquent de carbonates dans le bassin, et (2) de la réactivité des carbonates à basse température. Ces travaux méritent d'être poursuivis et approfondis dans le futur, et rejoignent les conclusions de travaux récents, qui montrent comment les niveaux de sidérite dans les gisements d'or orogéniques sont souvent associés à des manifestations de la présence d' H_2 (Malvoisin et Brunet, 2023).

Notre étude de la production d' H_2 dans le bassin de São Francisco montre que les vitesses estimées de production par oxydo-réduction (abiotique) ne peuvent pas expliquer les flux estimés en surface ; ce désaccord plaide en faveur de la présence d'une accumulation. Même si les roches susceptibles de constituer un tel réservoir ont de faibles porosités de matrice dans ce bassin, c'est vers leur identification que les recherches devraient s'orienter. Nous avons montré avec cette thèse que la production d' H_2 par oxydo-réduction impliquant des minéraux ferreux est possible à basse température ($T \sim 100^\circ\text{C}$), au même titre que la radiolyse. Cependant, les quantités d'hydrogène produites restent relativement faibles. Aussi, l'énorme potentiel des micro-organismes du sol à consommer l' H_2 , mais également à en produire, pose une question fondamentale quant à l'interprétation des mesures de surface. En revanche, l'étude qui a été menée sur le bassin de São Francisco mérite amplement d'être réalisée sur d'autres bassins intracratoniques présentant un potentiel pour l'existence d'une accumulation souterraine plus élevé. Ces futures études renforceraient la compréhension de ces systèmes favorables à la production d'hydrogène, et permettraient de préciser les estimations des réserves d'hydrogène naturel globales.

Références

- Abrajano, T.A., Sturchio, N.C., Bohlke, J.K., Lyon, G.L., Poreda, R.J., Stevens, C.M., 1988. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? *Chemical Geology* 71, 211–222. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90116-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90116-7)
- Abrajano, T.A., Sturchio, N.C., Kennedy, B.M., Lyon, G.L., Muehlenbachs, K., Bohlke, J.K., 1990. Geochemistry of reduced gas related to serpentinization of the Zambales ophiolite, Philippines. *Appl Geochem* 5, 625–630. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(90\)90060-I](https://doi.org/10.1016/0883-2927(90)90060-I)
- Acar, C., Dincer, I., 2014. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.060>
- Adessi, A., De Philippis, R., 2014. Photobioreactor design and illumination systems for H₂ production with anoxygenic photosynthetic bacteria: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 3127–3141. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.084>
- Aiuppa, A., Shinohara, H., Tamburello, G., Giudice, G., Liuzzo, M., Moretti, R., 2011. Hydrogen in the gas plume of an open-vent volcano, Mount Etna, Italy. *J. Geophys. Res.* 116, B10204. <https://doi.org/10.1029/2011JB008461>
- Albers, E., Bach, W., Pérez-Gussinyé, M., McCammon, C., Frederichs, T., 2021. Serpentinization-Driven H₂ Production From Continental Break-Up to Mid-Ocean Ridge Spreading: Unexpected High Rates at the West Iberia Margin. *Front. Earth Sci.* 9, 673063. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.673063>
- Albers, E., Kahl, W.-A., Beyer, L., Bach, W., 2020. Variant across-forearc compositions of slab-fluids recorded by serpentinites: Implications on the mobilization of FMEs from an active subduction zone (Mariana forearc). *Lithos* 364–365, 105525. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105525>
- Alexandrino, C.H., Hamza, V.M., 2008. Estimates of heat flow and heat production and a thermal model of the São Francisco craton. *Int J Earth Sci (Geol Rundsch)* 97, 289–306. <https://doi.org/10.1007/s00531-007-0291-y>
- Alkmim, F.F., Kuchenbecker, M., Reis, H.L.S., Pedrosa-Soares, A.C., 2017. The Araçuaí Belt, in: Heilbron, M., Cordani, U.G., Alkmim, F.F. (Eds.), *São Francisco Craton, Eastern Brazil*,

- Regional Geology Reviews. Springer International Publishing, Cham, pp. 255–276.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-01715-0_14
- Alkmim, F.F., Marshak, S., Pedrosa-Soares, A.C., Peres, G.G., Cruz, S.C.P., Whittington, A., 2006. Kinematic evolution of the Araçuaí-West Congo orogen in Brazil and Africa: Nutcracker tectonics during the Neoproterozoic assembly of Gondwana. *Precambrian Research* 149, 43–64. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2006.06.007>
- Alkmim, F.F., Martins-Neto, M.A., 2012. Proterozoic first-order sedimentary sequences of the São Francisco craton, eastern Brazil. *Marine and Petroleum Geology* 33, 127–139. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2011.08.011>
- Alkmim, F.F., Martins-Neto, M.A., 2001. A bacia intracratônica do São Francisco: arcabouço estrutural e cenários evolutivos, in: *A Bacia Do São Francisco Geologia e Recursos Naturais*. SBG, Belo Horizonte. pp. 9–30.
- Alkmim, F.F., Pedrosa-Soares, A.C., Cruz, S.C.P., Silva, C.M.T., 2011. Map-view curves of the Brasiliano/PanAfrican Araçuaí and west Congolian belts: products of craton orogen interactions during the assembly of West Gondwana. *Gondwana Research*, 14, Abstracts. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro.
- Allmann, R., 1968. The crystal structure of pyroaurite. *Acta Crystallogr B Struct Sci* 24, 972–977. <https://doi.org/10.1107/S0567740868003511>
- Almeida, F.F.M. de, 1977. O cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de geociências* 7, 349–364.
- Almeida, F.F.M. de, Brito Neves, B.B. de, Dal Ré Carneiro, C., 2000. The origin and evolution of the South American Platform. *Earth-Science Reviews* 50, 77–111. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(99\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(99)00072-0)
- Aminoff, G., 1921. XXV. Über die Struktur des Magnesiumhydroxydes. *Z Krist-Cryst Mater* 56, 506–509. <https://doi.org/10.1524/zkri.1921.56.1.506>
- Andreani, M., Daniel, I., Pollet-Villard, M., 2013a. Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. *American Mineralogist* 98, 1738–1744. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4469>
- 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>

Références

- Assima, G.P., Larachi, F., Molson, J., Beaudoin, G., 2014. Comparative study of five Québec ultramafic mining residues for use in direct ambient carbon dioxide mineral sequestration. *Chem Eng J* 245, 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.010>
- Auzende, A.-L., Daniel, I., Reynard, B., Lemaire, C., Guyot, F., 2004. High-pressure behaviour of serpentine minerals: a Raman spectroscopic study. *Physics and Chemistry of Minerals* 31, 269–277. <https://doi.org/10.1007/s00269-004-0384-0>
- Babinski, M., Pedrosa-Soares, A.C., Trindade, R.I.F., Martins, M., Noce, C.M., Liu, D., 2012. Neoproterozoic glacial deposits from the Araçuaí orogen, Brazil: Age, provenance and correlations with the São Francisco craton and West Congo belt. *Gondwana Research* 21, 451–465. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2011.04.008>
- Babinski, M., Vieira, L.C., Trindade, R.I.F., 2007. Direct dating of the Sete Lagoas cap carbonate (Bambuí Group, Brazil) and implications for the Neoproterozoic glacial events. *Terra Nova* 19, 401–406. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2007.00764.x>
- Bach, W., Edwards, K.J., 2003. Iron and sulfide oxidation within the basaltic ocean crust: implications for chemolithoautotrophic microbial biomass production. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3871–3887. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00304-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00304-1)
- Bach, W., Garrido, C.J., Paulick, H., Harvey, J., Rosner, M., 2004. Seawater-peridotite interactions: First insights from ODP Leg 209, MAR 15°N. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 5. <https://doi.org/10.1029/2004GC000744>
- Bach, W., Klein, F., 2009. The petrology of seafloor rodingites: Insights from geochemical reaction path modeling. *Lithos* 112, 103–117. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2008.10.022>
- Bach, W., Paulick, H., Garrido, C.J., Ildefonse, B., Meurer, W.P., Humphris, S.E., 2006. Unraveling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophys. Res. Lett.* 33, L13306. <https://doi.org/10.1029/2006GL025681>
- Bagnoud, A., Chourey, K., Hettich, R.L., de Bruijn, I., Andersson, A.F., Leupin, O.X., Schwyn, B., Bernier-Latmani, R., 2016. Reconstructing a hydrogen-driven microbial metabolic network in Opalinus Clay rock. *Nat Commun* 7, 12770. <https://doi.org/10.1038/ncomms12770>

- Ballentine, C.J., Burnard, P.G., 2002. Production, Release and Transport of Noble Gases in the Continental Crust. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 47, 481–538. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.12>
- Baltazar, O.F., Zucchetti, M., 2007. Lithofacies associations and structural evolution of the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero, Brazil: A review of the setting of gold deposits. *Ore Geology Reviews* 32, 471–499. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.03.021>
- Barbosa, J.S.F., Sabaté, P., 2004. Archean and Paleoproterozoic crust of the São Francisco Craton, Bahia, Brazil: geodynamic features. *Precambrian Research* 133, 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2004.03.001>
- Baross, J.A., Hoffman, S.E., 1985. Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life. *Origins Life Evol Biosphere* 15, 327–345. <https://doi.org/10.1007/BF01808177>
- Beard, J.S., Frost, B.R., 2016. The stoichiometric effects of ferric iron substitutions in serpentine from microprobe data. *Int Geol Rev* 59, 541–547. <https://doi.org/10.1080/00206814.2016.1197803>
- 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.* 105, 16527–16539. <https://doi.org/10.1029/2000JB900073>
- Bekker, A., Slack, J.F., Planavsky, N., Krapez, B., Hofmann, A., Konhauser, K.O., Rouxel, O.J., 2010. Iron Formation: The Sedimentary Product of a Complex Interplay among Mantle, Tectonic, Oceanic, and Biospheric Processes. *Economic Geology* 105, 467–508. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.467>
- Bense, V.F., Gleeson, T., Loveless, S.E., Bour, O., Scibek, J., 2013. Fault zone hydrogeology. *Earth-Science Reviews* 127, 171–192. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.09.008>

Références

- Berndt, M.E., Allen, D.E., Seyfried, W.E., 1996. Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300 °C and 500 bar. *Geology* 24, 351. [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)
- Blank, J.G., Green, S.J., Blake, D., Valley, J.W., Kita, N.T., Treiman, A., Dobson, P.F., 2009. An alkaline spring system within the Del Puerto Ophiolite (California, USA): A Mars analog site. *Planetary and Space Science* 57, 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2008.11.018>
- Bonifacie, M., Busigny, V., Mével, C., Philippot, P., Agrinier, P., Jendrzejewski, N., Scambelluri, M., Javoy, M., 2008. Chlorine isotopic composition in seafloor serpentinites and high-pressure metaperidotites. Insights into oceanic serpentinization and subduction processes. *Geochim Cosmochim Acta* 72, 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.010>
- Bonnemains, D., Carlut, J., Escartín, J., Mével, C., Andreani, M., Debret, B., 2016. Magnetic signatures of serpentinization at ophiolite complexes. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 17, 2969–2986. <https://doi.org/10.1002/2016GC006321>
- Boreham, C.J., Edwards, D.S., Czado, K., Rollet, N., Wang, L., van der Wielen, S., Champion, D., Blewett, R., Feitz, A., Henson, P.A., 2021. Hydrogen in Australian natural gas: occurrences, sources and resources. *The APPEA Journal* 61, 163. <https://doi.org/10.1071/AJ20044>
- Borges, A.J., Drews, M.G.P., 2001. Características magnetométricas da bacia do São Francisco em Minas Gerais, in: *A Bacia Do São Francisco. Geologia e Recursos Naturais*, SBG/Núcleo MG. pp. 55–66.
- Boschetti, T., Toscani, L., 2008. Springs and streams of the Taro–Ceno Valleys (Northern Apennine, Italy): Reaction path modeling of waters interacting with serpentinized ultramafic rocks. *Chemical Geology* 257, 76–91. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.017>
- Boschi, C., Dini, A., Baneschi, I., Bedini, F., Perchiazzi, N., Cavallo, A., 2017. Brucite-driven CO₂ uptake in serpentinized dunites (Ligurian Ophiolites, Montecastelli, Tuscany). *Lithos* 288–289, 264–281. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2017.07.005>
- Boschi, C., Dini, A., Früh-Green, G.L., Kelley, D.S., 2008. Isotopic and element exchange during serpentinization and metasomatism at the Atlantis Massif (MAR 30°N): Insights from B and Sr isotope data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1801–1823. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.01.013>

- Brantley, S.L., Mellott, N.P., 2000. Surface area and porosity of primary silicate minerals. *American Mineralogist* 85, 1767–1783. <https://doi.org/10.2138/am-2000-11-1220>
- Brindley, G.W., Kao, C.-C., 1984. Structural and IR relations among brucite-like divalent metal hydroxides. *Phys Chem Minerals* 10, 187–191. <https://doi.org/10.1007/BF00311476>
- Brito Neves, B.B. de, 1993. Craton: evolucao de um conceito, in: *Craton Do Sao Francisco: Trabalhos Apresentados Na Reuniao Preparatoria Do Segundo Simposio Sobre o Craton Do Sao Francisco*. Sbg/Sgm/Cnpq.
- Brito Neves, B.B. de, Neto, M. da C.C., Fuck, R.A., 1999. From Rodinia to Western Gondwana: An approach to the Brasiliano-Pan African Cycle and orogenic collage. *Episodes* 22, 155–166. <https://doi.org/10.18814/epiiugs/1999/v22i3/002>
- Brown, D., 2016. US and World Hydrogen Production — 2014.
- Brown, I.D., 2009. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 109, 6858–6919. <https://doi.org/10.1021/cr900053k>
- Brown, I.D., Altermatt, D., 1985. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr B Struct Sci* 41, 244–247. <https://doi.org/10.1107/S0108768185002063>
- 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. <https://doi.org/10.3389/feart.2019.00017>
- Brunet, F., Chopin, C., 1995. Bearthite, Ca₂Al(PO₄)₂OH: stability, thermodynamic properties and phase relations. *Contr. Mineral. and Petrol.* 121, 258–266. <https://doi.org/10.1007/BF02688241>
- Caine, J.S., Bruhn, R.L., Forster, C.B., 2010. Internal structure, fault rocks, and inferences regarding deformation, fluid flow, and mineralization in the seismogenic Stillwater normal fault, Dixie Valley, Nevada. *Journal of Structural Geology* 32, 1576–1589. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2010.03.004>
- Campos, J.E.G., Dardenne, M.A., 1997a. Estratigrafia e sedimentação da bacia Sanfranciscana: Uma revisão. *RBG* 27, 269–282. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.1997269282>
- Campos, J.E.G., Dardenne, M.A., 1997b. Origem e evolução tectônica da bacia Sanfranciscana. *RBG* 27, 283–264. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.1997283294>

Références

- Cannat, M., 1993. Emplacement of mantle rocks in the seafloor at mid-ocean ridges. *J. Geophys. Res.* 98, 4163–4172. <https://doi.org/10.1029/92JB02221>
- Cannat, M., Bideau, D., Bougault, H., 1992. Serpentinized peridotites and gabbros in the Mid-Atlantic Ridge axial valley at 15°37'N and 16°52'N. *Earth and Planetary Science Letters* 109, 87–106. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90076-8](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90076-8)
- Carlin, W., Malvoisin, B., Lanson, B., Brunet, F., Findling, N., Lanson, M., Magnin, V., Fargetton, T., Jeannin, L., Lhote, O., 2023. FeIII-substituted brucite: Hydrothermal synthesis from (Mg_{0.8}Fe_{II}_{0.2})-brucite, crystal chemistry and relevance to the alteration of ultramafic rocks. *Applied Clay Science* 234, 106845. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106845>
- Castro, P. de T.A., Dardenne, M.A., 2000. The sedimentology, stratigraphy and tectonic context of the São Francisco Supergroup at the southwest boundary of the São Francisco Craton, Brazil.
- Cathles, L., Prinzhofer, A., 2020. What Pulsating H₂ Emissions Suggest about the H₂ Resource in the Sao Francisco Basin of Brazil. *Geosciences* 10, 149. <https://doi.org/10.3390/geosciences10040149>
- Catuneanu, O., Martins-Neto, M.A., Eriksson, P.G., 2012. Sequence stratigraphic framework and application to the Precambrian. *Marine and Petroleum Geology* 33, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2010.10.002>
- Catuneanu, O., Martins-Neto, M.A., Eriksson, P.G., 2005. Precambrian sequence stratigraphy. *Sedimentary Geology* 176, 67–95. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2004.12.009>
- Chakoumakos, B.C., Loong, C.-K., Schultz, A.J., 1997. Low-Temperature Structure and Dynamics of Brucite. *J. Phys. Chem. B* 101, 9458–9462. <https://doi.org/10.1021/jp972225a>
- 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 (36j14VN, MAR). *Chemical Geology* 15.
- 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: Mineral Precipitate at Alkaline Springs. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 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: Hyperalkaline Waters in Oman and Liguria. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 14, 2496–2522. <https://doi.org/10.1002/ggge.20147>
- Chemale, F., Dussin, I.A., Alkmim, F.F., Martins, M.S., Queiroga, G., Armstrong, R., Santos, M.N., 2012. Unravelling a Proterozoic basin history through detrital zircon geochronology: The case of the Espinhaço Supergroup, Minas Gerais, Brazil. *Gondwana Research* 22, 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2011.08.016>
- Chou, I.-M., 1986. Permeability of precious metals to hydrogen at 2kb total pressure and elevated temperatures. *Am J Sci* 286, 638–658.
- Conrad, R., 1999. Contribution of hydrogen to methane production and control of hydrogen concentrations in methanogenic soils and sediments. *FEMS Microbiology Ecology* 28, 193–202. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.1999.tb00575.x>
- Conrad, R., 1996. Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H₂, CO, CH₄, OCS, N₂O, and NO). *Microbiol. Rev.* 60.
- Conrad, R., Seiler, W., 1985. Influence of temperature, moisture, and organic carbon on the flux of H₂ and CO between soil and atmosphere: Field studies in subtropical regions. *J. Geophys. Res.* 90, 5699. <https://doi.org/10.1029/JD090iD03p05699>
- Conrad, R., Seiler, W., 1981. Decomposition of atmospheric hydrogen by soil microorganisms and soil enzymes. *Soil Biology and Biochemistry* 13, 43–49. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(81\)90101-2](https://doi.org/10.1016/0038-0717(81)90101-2)
- Corliss, J.B., Dymond, J., Gordon, L.I., Edmond, J.M., von Herzen, R.P., Ballard, R.D., Green, K., Williams, D., Bainbridge, A., Crane, K., van Andel, T.H., 1979. Submarine Thermal Springs on the Galápagos Rift. *Science* 203, 1073–1083. <https://doi.org/10.1126/science.203.4385.1073>
- Coveney, R., Goebel, E., Zeller, E., Dreschhoff, G., Angino, E., 1987. Serpentinization and the origin of hydrogen gas in Kansas. *AAPG Bull* 71, 39–48. <https://doi.org/10.1306/94886D3F-1704-11D7-8645000102C1865D>
- Cruikshank, D.P., Morrison, D., Lennon, K., 1973. Volcanic Gases: Hydrogen Burning at Kilauea Volcano, Hawaii. *Science* 182, 277–279. <https://doi.org/10.1126/science.182.4109.277>
- da Silva, L.C., Pedrosa-Soares, A.C., Teixeira, L.R., Armstrong, R., 2008. Tonian rift-related, A-type continental plutonism in the Araçuaí Orogen, eastern Brazil: New evidence for the breakup

Références

- stage of the São Francisco–Congo Palecontinent. *Gondwana Research* 13, 527–537.
<https://doi.org/10.1016/j.gr.2007.06.002>
- D’Antonio, M., Kristensen, M.B., 2004. Serpentine and brucite of ultramafic clasts from the South Chamorro Seamount (Ocean Drilling Program Leg 195, Site 1200): inferences for the serpentinization of the Mariana forearc mantle. *Mineral. mag.* 68, 887–904.
<https://doi.org/10.1180/0026461046860229>
- Dardenne, M.A., 2000. The Brasília fold belt, in: *Tectonic Evolution of South America*. CRPM Rio de Janeiro, pp. 231–263.
- Dardenne, M.A., 1981. Os grupos Paranoá e Bambuí na faixa dobrada Brasília, in: *Proceedings of the 1st Simpósio Sobre o Cráton Do São Francisco*. pp. 140–157.
- Dardenne, M.A., 1978. Síntese sobre a estratigrafia do Grupo Bambuí no Brasil Central, in: *Congresso Brasileiro de Geologia*. pp. 597–610.
- Dardenne, M.A., Pimentel, M.M., Alvarenga, C.J.S., 2003. Provenance of conglomerates of the Bambuí, Jequitaiá, Vazante and Ibiá groups: Implications for the evolution of The Brasília Belt. *Boletim de Resumos, IX Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos* 47–49.
- DaSilva, L.G., Pufahl, P.K., James, N.P., Guimaraes, E.M., Reis, C., 2022. Sequence stratigraphy and paleoenvironmental significance of the Neoproterozoic Bambui Group, Central Brazil. *Precambrian Research* 379, 106710. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2022.106710>
- de Alvarenga, C.J.S., Dardenne, M.A., Vieira, L.C., Martinho, C.T., Guimarães, E.M., Santos, R.V., Santana, R.O., 2012. Estratigrafia da borda ocidental da Bacia do São Francisco.
- de Obeso, J.C., Kelemen, P.B., 2020. Major element mobility during serpentinization, oxidation and weathering of mantle peridotite at low temperatures. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 378, 20180433.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0433>
- de Oliveira, N.V., Endo, I., Shukowsky, W., 2012. Interpretation of the geomagnetic anomalies in the São Francisco Craton region based on CHAMP mission data 30, 9.
- Début de l’exploration-production d’hydrogène naturel : une nouvelle ère pour l’hydrogène ? | *Connaissances des énergies* [WWW Document], 2022. URL <https://www.connaissancesdesenergies.org/tribune-actualite-energies/debut-de-lexploration-production-dhydrogene-naturel-une-nouvelle-ere-pour-lhydrogene> (accessed 3.31.23).

- Delacour, A., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Kelley, D.S., 2008. Sulfur in peridotites and gabbros at Lost City (30°N, MAR): Implications for hydrothermal alteration and microbial activity during serpentinization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 5090–5110. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.017>
- Deville, E., Prinzhofer, A., 2016. The origin of N₂-H₂-CH₄-rich natural gas seepages in ophiolitic context: A major and noble gases study of fluid seepages in New Caledonia. *Chemical Geology* 440, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.011>
- 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>
- Dias, Á.S., Barriga, F.J.A.S., 2006. Mineralogy and geochemistry of hydrothermal sediments from the serpentinite-hosted Saldanha hydrothermal field (36°34'N; 33°26'W) at MAR. *Marine Geology* 225, 157–175. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2005.07.013>
- Dick, H.J.B., Lin, J., Schouten, H., 2003. An ultraslow-spreading class of ocean ridge. *Nature* 426, 405–412. <https://doi.org/10.1038/nature02128>
- Diniz, J.A.O., Monteiro, A.B., Feitosa, F.A.C., de Freitas, M.A., Peixinho, F.C., 2012. Metodologia para elaboração de mapas hidrogeológicos.
- Doebelin, N., Kleeberg, R., 2015. *Profex*: a graphical user interface for the Rietveld refinement program *BGMN*. *J Appl Crystallogr* 48, 1573–1580. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>
- Dong, Z., Layzell, D.B., 2001. H₂ oxidation, O₂ uptake and CO₂ fixation in hydrogen treated soils. *Plant and Soil* 229, 1–12. <https://doi.org/10.1023/A:1004810017490>
- Donzé, F.-V., Truche, L., Shekari Namin, P., Lefeuvre, N., Bazarkina, E.F., 2020. Migration of Natural Hydrogen from Deep-Seated Sources in the São Francisco Basin, Brazil. *Geosciences* 10, 346. <https://doi.org/10.3390/geosciences10090346>
- Dorr, J.V.N., 1969. Physiographic, stratigraphic, and structural development of the Quadrilatero Ferrifero, Minas Gerais, Brazil (USGS Numbered Series No. 641- A), Physiographic, stratigraphic, and structural development of the Quadrilatero Ferrifero, Minas Gerais, Brazil,

Références

Professional Paper. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
<https://doi.org/10.3133/pp641A>

Douville, E., Charlou, J.L., Oelkers, E.H., Bienvenu, P., Colon, C.F.J., Donval, J.P., Fouquet, Y., Prieur, D., Appriou, P., 2002. The rainbow vent fluids (36°14VN, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology* 12.

Drits, V.A., Manceau, A., 2000. A model for the mechanism of Fe³⁺ to Fe²⁺ reduction in dioctahedral smectites. *Clay Clay Miner* 48, 185–195.

Dupont, H., 1995. O Grupo Conselheiro Mata no seu quadro paleogeográfico e estratigráfico. *Boletim Sociedade Bras Geologia-SBG/MG* 13, 9–10.

Duque, T.R.F., Alkmim, F.F., Lana, C.D.C., 2020. Grãos detríticos de zircão do Grupo Itacolomi em sua área tipo, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais: idades, proveniência e significado tectônico. *Geol. USP. Sér. Cient.* 20, 101–123. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v20-151397>

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.* 7. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00076>

Ehhalt, D.H., Rohrer, F., 2009. The tropospheric cycle of H₂: a critical review. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 61, 500–535. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2009.00416.x>

Ellison, E.T., Templeton, A.S., Zeigler, S.D., Mayhew, L.E., Kelemen, P.B., Matter, J.M., The Oman Drilling Project Science Party, 2021. Low-temperature hydrogen formation during aqueous alteration of serpentized peridotite in the Samail ophiolite. *J Geophys Res Solid Earth* 126. <https://doi.org/10.1029/2021JB021981>

Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Elhalil, A., Tounsadi, H., Abdennouri, M., Sadiq, M., Qourzal, S., Zouhri, A., Barka, N., 2017. Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: preparation, characterization and application on textile dyes removal. *Journal of Materials Research and Technology* 6, 271–283. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.09.007>

Ershov, B.G., Gordeev, A.V., 2008. A model for radiolysis of water and aqueous solutions of H₂, H₂O₂ and O₂. *Radiation Physics and Chemistry* 77, 928–935. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.12.005>

- Etioppe, G., Samardžić, N., Grassa, F., Hrvatović, H., Miošić, N., Skopljak, F., 2017. Methane and hydrogen in hyperalkaline groundwaters of the serpentized Dinaride ophiolite belt, Bosnia and Herzegovina. *Applied Geochemistry* 84, 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.006>
- Etioppe, 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 and Planetary Science Letters* 310, 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.08.001>
- Faulkner, D.R., Jackson, C.A.L., Lunn, R.J., Schlische, R.W., Shipton, Z.K., Wibberley, C.A.J., Withjack, M.O., 2010. A review of recent developments concerning the structure, mechanics and fluid flow properties of fault zones. *Journal of Structural Geology* 32, 1557–1575. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2010.06.009>
- Flude, S., Warr, O., Magalhães, N., Bordmann, V., Fleury, J.M., Reis, H.L.S., Trindade, R.I., Hillegonds, D., Sherwood Lollar, B., Ballentine, C.J., 2019. Deep crustal source for hydrogen and helium gases in the São Francisco Basin, Minas Gerais, Brazil 2019, EP51D-2111.
- Forte, A.M., Claire Perry, H.K., 2000. Geodynamic evidence for a chemically depleted continental tectosphere. *Science* 290, 1940–1944. <https://doi.org/10.1126/science.290.5498.1940>
- Fragoso, D.G.C., 2011. Geologia da região de Presidente Olegário e evolução tectono- sedimentar do grupo Areado, eocretáceo da bacia Sanfranciscana, Minas Gerais 183.
- Frery, E., Langhi, L., Maison, M., Moretti, I., 2021. Natural hydrogen seeps identified in the North Perth Basin, Western Australia. *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 31158–31173. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.023>
- Frost, B.R., Evans, K.A., Swapp, S.M., Beard, J.S., Mothersole, F.E., 2013. The process of serpentinization in dunite from New Caledonia. *Lithos* 178, 24–39. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.02.002>
- 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* 301, 495–498. <https://doi.org/10.1126/science.1085582>

Références

- Gagné, O.C., Hawthorne, F.C., 2015. Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater* 71, 562–578. <https://doi.org/10.1107/S2052520615016297>
- Gaillard, F., Scaillet, B., Arndt, N.T., 2011. Atmospheric oxygenation caused by a change in volcanic degassing pressure. *Nature* 478, 229–232. <https://doi.org/10.1038/nature10460>
- Galvão, P., Halihan, T., Hirata, R., 2016. The karst permeability scale effect of Sete Lagoas, MG, Brazil. *Journal of Hydrology* 532, 149–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.11.026>
- Génin, J.-M.R., Ruby, C., Géhin, A., Refait, P., 2006a. Synthesis of green rusts by oxidation of Fe(OH)₂, their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; –pH Pourbaix diagrams. *C R Geosci* 338, 433–446. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2006.04.004>
- Génin, J.-M.R., Ruby, C., Upadhyay, C., 2006b. Structure and thermodynamics of ferrous, stoichiometric and ferric oxyhydroxycarbonate green rusts; redox flexibility and fougérite mineral. *Solid State Sci* 8, 1330–1343. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.05.010>
- Getzin, S., Yizhaq, H., Tschinkel, W.R., 2021. Definition of “fairy circles” and how they differ from other common vegetation gaps and plant rings. *J Vegetation Science* 32. <https://doi.org/10.1111/jvs.13092>
- Geymond, U., Briolet, T., Combaudon, V., Sissmann, O., Martinez, I., Duttine, M., Moretti, I., 2023. Reassessing the role of magnetite during natural hydrogen generation. *Front. Earth Sci.* 11, 1169356. <https://doi.org/10.3389/feart.2023.1169356>
- Geymond, U., Ramanaidou, E., Lévy, D., Ouaya, A., Moretti, I., 2022. Can Weathering of Banded Iron Formations Generate Natural Hydrogen? Evidence from Australia, Brazil and South Africa. *Minerals* 12, 163. <https://doi.org/10.3390/min12020163>
- Giggenbach, W.F., 1987. Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. *Applied Geochemistry* 2, 143–161. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(87\)90030-8](https://doi.org/10.1016/0883-2927(87)90030-8)
- Giggenbach, W.F., Guern, F.L., 1976. The chemistry of magmatic gases from Erta’Ale, Ethiopia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 25–30. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90190-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90190-3)
- Gilbert, F., Refait, P., Lévêque, F., Remazeilles, C., Conforto, E., 2008. Synthesis of goethite from Fe(OH)₂ precipitates: Influence of Fe(II) concentration and stirring speed. *J Phys Chem Solids* 69, 2124–2130. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2008.03.010>

- Girardi, V.A.V., Teixeira, W., Mazzucchelli, M., de Oliveira, E.P., da Costa, P.C.C., 2017. Mafic Dykes: Petrogenesis and Tectonic Inferences, in: Heilbron, M., Cordani, U.G., Alkmim, F.F. (Eds.), São Francisco Craton, Eastern Brazil, Regional Geology Reviews. Springer International Publishing, Cham, pp. 145–169. https://doi.org/10.1007/978-3-319-01715-0_8
- Gregory, S., Barnett, M., Field, L., Milodowski, A., 2019. Subsurface Microbial Hydrogen Cycling: Natural Occurrence and Implications for Industry. *Microorganisms* 7, 53. <https://doi.org/10.3390/microorganisms7020053>
- Guelard, J., 2016. Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique: exemple d'une interaction gaz/eau/roche au Kansas.
- Hackspacher, P.C., Godoy, D.F. de, Ribeiro, L.F.B., Hadler Neto, J.C., Franco, A.O.B., 2007. Modelagem térmica e geomorfologia da borda sul do Cráton do São Francisco: termocronologia por traços de fissão em apatita. *RBG* 37, 76–86. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.200737S47686>
- Halas, P., Dupuy, A., Franceschi, M., Bordmann, V., Fleury, J.-M., Duclerc, D., 2021. Hydrogen gas in circular depressions in South Gironde, France: Flux, stock, or artefact? *Applied Geochemistry* 127, 104928. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104928>
- Halihan, T., Sharp, J., Mace, R., 2000. Flow in the San Antonio segment of the Edwards aquifer: matrix, fractures, or conduits?, in: *Groundwater Flow and Contaminant Transport in Carbonate Aquifers*. pp. 129–146.
- Hamill, W.H., 1969. A Model for the Radiolysis of Water. *The Journal of Physical Chemistry* 7.
- Harris, R.A., 2017. Large earthquakes and creeping faults. *Rev. Geophys.* 55, 169–198. <https://doi.org/10.1002/2016RG000539>
- Heilbron, M., Cordani, U.G., Alkmim, F.F., 2017. The São Francisco Craton and Its Margins, in: Heilbron, M., Cordani, U.G., Alkmim, F.F. (Eds.), São Francisco Craton, Eastern Brazil. Springer International Publishing, Cham, pp. 3–13. https://doi.org/10.1007/978-3-319-01715-0_1
- Heling, D., Schwarz, A., 1992. Iowaite in serpentinite muds at Sites 778, 779, 780, and 784: a possible cause for the low chlorinity of pore waters, in: *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results*. pp. 313–323.

Références

- Hemme, C., van Berk, W., 2018. Hydrogeochemical Modeling to Identify Potential Risks of Underground Hydrogen Storage in Depleted Gas Fields. *Applied Sciences* 8, 2282. <https://doi.org/10.3390/app8112282>
- Herrera, L., Ruiz, P., Aguillon, J.C., Fehrmann, A., 2007. A new spectrophotometric method for the determination of ferrous iron in the presence of ferric iron. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 44, 171–181. <https://doi.org/10.1002/jctb.280440302>
- Hilairret, N., Daniel, I., Reynard, B., 2006. Equation of state of antigorite, stability field of serpentines, and seismicity in subduction zones. *Geophysical Research Letters* 33. <https://doi.org/10.1029/2005GL024728>
- Hirose, T., Kawagucci, S., Suzuki, K., 2011. Mechanoradical H₂ generation during simulated faulting: Implications for an earthquake-driven subsurface biosphere: H₂ generation during earthquakes. *Geophys. Res. Lett.* 38. <https://doi.org/10.1029/2011GL048850>
- Hong, G., Till, J.L., Greve, A., Lee, S.-M., Party, the O.D.P.P. 2 S., 2022. New Rock Magnetic Analysis of Ultramafic Cores From the Oman Drilling Project and Its Implications for Alteration of Lower Crust and Upper Mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 127, e2022JB024379. <https://doi.org/10.1029/2022JB024379>
- International Energy Agency, 2022. Global Hydrogen Review 2022.
- Ishaq, H., Dincer, I., 2021. Comparative assessment of renewable energy-based hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 135, 110192. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110192>
- Ji, L., Zhang, T., Milliken, K.L., Qu, J., Zhang, X., 2012. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks. *Applied Geochemistry* 27, 2533–2545. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.08.027>
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., 1992. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Computers & Geosciences* 18, 899–947. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(92\)90029-Q](https://doi.org/10.1016/0098-3004(92)90029-Q)
- 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: SERPENTINIZATION AND

CARBONATE CHEMISTRY. Geophys. Res. Lett. 37, n/a-n/a.
<https://doi.org/10.1029/2010GL043769>

- Jöns, N., Kahl, W.-A., Bach, W., 2017. Reaction-induced porosity and onset of low-temperature carbonation in abyssal peridotites: Insights from 3D high-resolution microtomography. *Lithos* 268–271, 274–284. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.11.014>
- Jovan, D.J., Dolanc, G., 2020. Can green hydrogen production be economically viable under current market conditions. *Energies* 13, 6599. <https://doi.org/10.3390/en13246599>
- Karfunkel, J., Hoppe, A., 1988. Late Proterozoic glaciation in central-eastern Brazil: Synthesis and model. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 65, 1–21. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(88\)90108-3](https://doi.org/10.1016/0031-0182(88)90108-3)
- Kelemen, P.B., Kikawa, E., Miller, D.J. (Eds.), 2007. Proceedings of the Ocean Drilling Program, 209 Scientific Results, Proceedings of the Ocean Drilling Program. Ocean Drilling Program. https://doi.org/10.2973/odp_proc.sr.209.2007
- Kelemen, P.B., McQueen, N., Wilcox, J., Renforth, P., Dipple, G., Vankeuren, A.P., 2020. Engineered carbon mineralization in ultramafic rocks for CO₂ removal from air: Review and new insights. *Chem Geol* 550, 119628. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119628>
- Kelley, D.S., Karson, J.A., Blackman, D.K., Früh-Green, G.L., Butterfield, D.A., Lilley, M.D., Olson, E.J., Schrenk, M.O., Roe, K.K., Lebon, G.T., Rivizzigno, P., 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30° N. *Nature* 412, 145–149. <https://doi.org/10.1038/35084000>
- Király, L., 1975. Rapport sur l'état actuel des connaissances dans le domaine des caractères physiques des roches karstiques:(annotations par l'auteur). Hydrogeology of karstic terrains (Hydrogéologie des terrains karstiques) International Union of geological sciences 53–67.
- Kita, I., Matsuo, S., Wakita, H., 1982. H₂ generation by reaction between H₂O and crushed rock: An experimental study on H₂ degassing from the active fault zone. *J. Geophys. Res.* 87, 10789–10795. <https://doi.org/10.1029/JB087iB13p10789>
- Klein, F., Bach, W., Humphris, S.E., Kahl, W.-A., Jöns, N., Moskowitz, B., Berquo, T.S., 2014. Magnetite in seafloor serpentinite--Some like it hot. *Geology* 42, 135–138. <https://doi.org/10.1130/G35068.1>

Références

- 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., Humphris, S.E., Bach, W., 2020a. Brucite formation and dissolution in oceanic serpentinite. *Geochem. Persp. Lett.* 1–5. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2035>
- Klein, F., McCollom, T.M., 2013. From serpentinization to carbonation: New insights from a CO₂ injection experiment. *Earth and Planetary Science Letters* 379, 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.08.017>
- Klein, F., Tarnas, J.D., Bach, W., 2020b. Abiotic Sources of Molecular Hydrogen on Earth. *Elements* 16, 19–24. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.19>
- Kodolányi, J., Pettke, T., 2011. Loss of trace elements from serpentinites during fluid-assisted transformation of chrysotile to antigorite — An example from Guatemala. *Chem Geol* 284, 351–362. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.03.016>
- Kodolányi, J., Pettke, T., Spandler, C., Kamber, B.S., Gméling, K., 2012. Geochemistry of ocean floor and fore-arc serpentinites: constraints on the ultramafic input to subduction zones. *J Petrol* 53, 235–270. <https://doi.org/10.1093/petrology/egr058>
- Kohls, D.W., Rodda, J.L., 1967. Iowaite, a new hydrous magnesium hydroxide-ferric oxychloride from the Pmrecambrian of Iowa. *Am Mineral* 52, 1261–1271.
- Kuchenbecker, M., Reis, H.L.S., Silva, L.C. da, Costa, R.D. da, Fragoso, D.G.C., Knauer, L.G., Dussin, I.A., Soares, A.C.P., 2015. Age constraints for deposition and sedimentary provenance of Espinhaço supergroup and Bambuí group in eastern São Francisco craton. *RG*. <https://doi.org/10.18285/geonomos.v23i2.708>
- La Favre, J.S., Focht, D.D., 1983. Conservation in Soil of H₂ Liberated from N₂ Fixation by Hup⁻ Nodules. *Appl Environ Microbiol* 46, 304–311. <https://doi.org/10.1128/aem.46.2.304-311.1983>

- 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. *Journal of Crystal Growth* 347, 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.02.040>
- Lamadrid, H.M., Rimstidt, J.D., Schwarzenbach, E.M., Klein, F., Ulrich, S., Dolocan, A., Bodnar, R.J., 2017. Effect of water activity on rates of serpentinization of olivine. *Nat Commun* 8, 16107. <https://doi.org/10.1038/ncomms16107>
- 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>
- Larin, N., 1993. *Hydridic Earth the New Geology of Our Primordially Hydrogen-Rich Planet Translation*. Polar Publishing: Maple Ridge, BC, Canada.
- 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>
- Lasaga, A.C., 1998. *Kinetic Theory in the Earth Sciences*. Princeton University Press.
- LaVerne, J.A., Tandon, L., 2005. H₂ and Cl₂ Production in the Radiolysis of Calcium and Magnesium Chlorides and Hydroxides. *J. Phys. Chem. A* 109, 2861–2865. <https://doi.org/10.1021/jp044166o>
- Lefevre, N., 2022. *Nouvelles méthodes d’exploration des ressources en hydrogène naturel (H₂) : Le cas d’école du piémont Pyrénéen occidental (These de doctorat)*. Université Grenoble Alpes.
- 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>
- Lima, S.A. de A., Martins Neto, M.A., Pedrosa Soares, A.C., Cordani, U.G., Nutman, A., 2002. The Salinas formation in the type-area, Northeastern Minas Gerais: a proposal to review the stratigraphy of the Aracuai belt on sedimentary, metamorphic and U-Pb SHRIMP evidences. *Revista Brasileira de Geociencias* 32, 491–500.
- Lin, L.-H., Hall, J., Lippmann-Pipke, J., Ward, J.A., Sherwood Lollar, B., DeFlaun, M., Rothmel, R., Moser, D., Gihring, T.M., Mislouck, B., Onstott, T.C., 2005a. Radiolytic H₂ in continental

Références

- crust: Nuclear power for deep subsurface microbial communities. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 6. <https://doi.org/10.1029/2004GC000907>
- Lin, L.-H., Slater, G.F., Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G., Onstott, T.C., 2005b. The yield and isotopic composition of radiolytic H₂, a potential energy source for the deep subsurface biosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 893–903. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.032>
- Liu, J., Neretnieks, I., 1996. A model for radiation energy deposition in natural uranium-bearing systems and its consequences to water radiolysis. *Journal of Nuclear Materials* 231, 103–112. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(96\)00348-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(96)00348-0)
- Lopes, T.C., 2012. O Supergrupo Espinhaço na Serra do Cabral, Minas Gerais: contribuição ao estudo de proveniência sedimentar.
- Lopez-Lazaro, C., Bachaud, P., Moretti, I., Ferrando, N., 2019. Predicting the phase behavior of hydrogen in NaCl brines by molecular simulation for geological applications. *BSGF - Earth Sci. Bull.* 190, 7. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2019008>
- Louthan, M.R., Derrick, R.G., 1975. Hydrogen transport in austenitic stainless steel. *Corrosion Science* 15, 565–577. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(75\)90022-0](https://doi.org/10.1016/0010-938X(75)90022-0)
- Machado, N., Valladares, C., Heilbron, M., Valeriano, C., 1996. U-Pb geochronology of the central Ribeira belt (Brazil) and implications for the evolution of the Brazilian Orogeny. *Precambrian Research* 79, 347–361. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(95\)00103-4](https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00103-4)
- Malvoisin, B., 2015. Mass transfer in the oceanic lithosphere: Serpentinization is not isochemical. *Earth Planet Sc Lett* 430, 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.07.043>
- Malvoisin, B., Auzende, A.-L., Kelemen, P.B., 2021. Nanostructure of serpentinisation products: Importance for water transport and low-temperature alteration. *Earth Planet Sc Lett* 576, 117212. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117212>
- Malvoisin, B., Brantut, N., Kaczmarek, M.-A., 2017. Control of serpentinisation rate by reaction-induced cracking. *Earth and Planetary Science Letters* 476, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.07.042>
- Malvoisin, B., Brunet, F., 2023. Barren ground depressions, natural H₂ and orogenic gold deposits: Spatial link and geochemical model. *Science of The Total Environment* 856, 158969. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158969>

- Malvoisin, B., Brunet, F., Carlut, J., Montes-Hernandez, G., Findling, N., Lanson, M., Vidal, O., Bottero, J.-Y., Goffé, B., 2013. High-purity hydrogen gas from the reaction between BOF steel slag and water in the 473–673 K range. *Int J Hydrogen Energ* 38, 7382–7393. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.163>
- 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.* 117. <https://doi.org/10.1029/2011JB008842>
- Malvoisin, B., Podladchikov, Y.Yu., Vrijmoed, J.C., 2015. Coupling changes in densities and porosity to fluid pressure variations in reactive porous fluid flow: Local thermodynamic equilibrium. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 16, 4362–4387. <https://doi.org/10.1002/2015GC006019>
- Malvoisin, B., Zhang, C., Müntener, O., Baumgartner, L.P., Kelemen, P.B., Oman Drilling Project Science Party, 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>
- Manceau, A., Lanson, B., Drits, V.A., Chateigner, D., Gates, W.P., Wu, J., Huo, D., Stucki, J.W., 2000. Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: I. Crystal chemistry of oxidized reference nontronites. *Am Mineral* 85, 133–152. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0114>
- Martin, B., Fyfe, W.S., 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chemical Geology* 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., Baross, J., Kelley, D., Russell, M.J., 2008. Hydrothermal vents and the origin of life. *Nat Rev Microbiol* 6, 805–814. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1991>
- Martins-Neto, M.A., 2009. Sequence stratigraphic framework of Proterozoic successions in eastern Brazil. *Marine and Petroleum Geology* 26, 163–176. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2007.10.001>
- Martins-Neto, M.A., 2007. Proterozoic first-order sedimentary successions of the Sao Francisco Basin in eastern Brazil. *zdgg* 158, 31–43. <https://doi.org/10.1127/1860-1804/2007/0158-0031>

Références

- Martins-Neto, M.A., Hercos, C.M., 2002. Sedimentation and Tectonic Setting of Early Neoproterozoic Glacial Deposits in South-Eastern Brazil, in: Altermann, W., Corcoran, P.L. (Eds.), *Precambrian Sedimentary Environments*. Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, pp. 383–403. <https://doi.org/10.1002/9781444304312.ch18>
- Martins-Neto, M.A., Pedrosa-Soares, A.C., Lima, S.A.A., 2001. Tectono-sedimentary evolution of sedimentary basins from Late Paleoproterozoic to Late Neoproterozoic in the São Francisco craton and Araçuaí fold belt, eastern Brazil. *Sedimentary Geology*.
- Masters, C., 1979. The Fischer-Tropsch Reaction, in: *Advances in Organometallic Chemistry*. Elsevier, pp. 61–103. [https://doi.org/10.1016/S0065-3055\(08\)60321-4](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(08)60321-4)
- Mateus, A., Figueiras, J., Gonçalves, M., Fonseca, P., n.d. Evolving fluid circulation within the Variscan Beja-Acebuches ophiolite complex (SE, Portugal) 14.
- Matos, C.A. de, Amorim, P.H., Marinho, M. de S., Marangoni, Y.R., Araújo, J.C.S., Oliveira, R.G. de, Lombello, J.C., 2022. Gravity surveys and 3D integrated model with magnetic and geological data of the granite-greenstone terrane in Pitangui Synclinorium, NW of the Quadrilátero Ferrífero (MG, Brazil). *Journal of South American Earth Sciences* 116, 103828. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2022.103828>
- Matteini, M., Dantas, E.L., Pimentel, M.M., de Alvarenga, C.J.S., Dardenne, M.A., 2012. U–Pb and Hf isotope study on detrital zircons from the Paranoá Group, Brasília Belt Brazil: Constraints on depositional age at Mesoproterozoic – Neoproterozoic transition and tectono-magmatic events in the São Francisco craton. *Precambrian Research* 206–207, 168–181. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2012.03.007>
- Mayhew, L.E., Ellison, E.T., McCollom, T.M., Trainor, T.P., Templeton, A.S., 2013. Hydrogen generation from low-temperature water–rock reactions. *Nature Geosci* 6, 478–484. <https://doi.org/10.1038/ngeo1825>
- Mayhew, L.E., Ellison, E.T., Miller, H.M., Kelemen, P.B., Templeton, A.S., 2018. Iron transformations during low temperature alteration of variably serpentinized rocks from the Samail ophiolite, Oman. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 222, 704–728. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.11.023>
- 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. *Reviews in Mineralogy and 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). *Geochimica et Cosmochimica 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. *Geochimica et Cosmochimica 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. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 378, 20180428. <https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0428>
- McCollom, T.M., 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, 3769–3778. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00655-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00655-X)
- McKenzie, D., Daly, M.C., Priestley, K., 2015. The lithospheric structure of Pangea. *Geology* 43, 783–786. <https://doi.org/10.1130/G36819.1>
- Mével, C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 825–852. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2003.08.006>

Références

- Miller, H.M., Matter, J.M., Kelemen, P., Ellison, E.T., Conrad, M.E., Fierer, N., Ruchala, T., Tominaga, M., Templeton, A.S., 2016. Modern water/rock reactions in Oman hyperalkaline peridotite aquifers and implications for microbial habitability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 179, 217–241. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.033>
- 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>
- Misi, A., 2001. Estratigrafia isotópica das seqüências do Supergrupo São Francisco, coberturas neoproterozóicas do Cráton do São Francisco. Idade e correlações. *Bacia do São Francisco. Geologia e Recursos Naturais. SBG, Núcleo de Minas Gerais* 67, 92.
- Mohriak, W.U., Leroy, S., 2013. Architecture of rifted continental margins and break-up evolution: insights from the South Atlantic, North Atlantic and Red Sea–Gulf of Aden conjugate margins. *SP 369*, 497–535. <https://doi.org/10.1144/SP369.17>
- Moody, J.B., 1976. Serpentinization: a review. *Lithos* 9, 125–138. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(76\)90030-X](https://doi.org/10.1016/0024-4937(76)90030-X)
- Moretti, I., Geymond, U., Pasquet, G., Aimar, L., Rabaute, A., 2022. Natural hydrogen emanations in Namibia: Field acquisition and vegetation indexes from multispectral satellite image analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 47, 35588–35607. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.135>
- Moretti, I., Prinzhofer, A., Françolin, J., Pacheco, C., Rosanne, M., Rupin, F., Mertens, J., 2020. Long-term monitoring of natural hydrogen superficial emissions in a brazilian cratonic environment. Sporadic large pulses versus daily periodic emissions. *International Journal of Hydrogen Energy* S0360319920341987. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.026>
- Mourão, M.A.A., Loureiro, C. de O., Alkmim, F.F., 2008. O aquífero cauê e unidades hidrogeológicas associadas: principais características hidroquímicas, porção ocidental do Quadrilátero Ferrífero, MG. *R. Águas Subter.* 0.
- Moussallam, Y., Oppenheimer, C., Aiuppa, A., Giudice, G., Moussallam, M., Kyle, P., 2012. Hydrogen emissions from Erebus volcano, Antarctica. *Bull Volcanol* 74, 2109–2120. <https://doi.org/10.1007/s00445-012-0649-2>

- Muller, O., Wilson, R., Krakow, W., 1979. δ -FeO(OH) and its solid solutions: Part 1 Preparation and crystal chemistry. *J Mater Sci* 14, 2929–2936. <https://doi.org/10.1007/BF00611477>
- Murphy, C.A., 2016. Hydrogen in the Earth's Core: Review of the Structural, Elastic, and Thermodynamic Properties of Iron-Hydrogen Alloys. *Deep Earth: Physics and Chemistry of the Lower Mantle and Core* 253–264.
- Myagkiy, A., Brunet, F., Popov, C., Krüger, R., Guimarães, H., Sousa, R.S., Charlet, L., Moretti, I., 2019. H₂ dynamics in the soil of a H₂-emitting zone (São Francisco Basin, Brazil): Microbial uptake quantification and reactive transport modelling. *Applied Geochemistry* 112, 104474. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104474>
- Myagkiy, A., Moretti, I., Brunet, F., 2020. Space and time distribution of subsurface H₂ concentration in so-called “fairy circles”: Insight from a conceptual 2-D transport model. *Bulletin de la Société Géologique de France* 191, 13. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2020010>
- Nance, R.D., Murphy, J.B., Santosh, M., 2014. The supercontinent cycle: A retrospective essay. *Gondwana Research* 25, 4–29. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2012.12.026>
- Neal, C., Stanger, G., 1985. Past And Present Serpentinisation of Ultramafic Rocks; An Example from the Semail Ophiolite Nappe of Northern Oman, in: Drever, J.I. (Ed.), *The Chemistry of Weathering*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 249–275. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5333-8_15
- Neal, C., Stanger, G., 1983. Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth Planet Sc Lett* 66, 315–320. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90144-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90144-9)
- 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. *Planetary and Space Science* 96, 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2014.02.014>
- Newell, K.D., Doveton, J.H., Merriam, D.F., Lollar, B.S., Waggoner, W.M., Magnuson, L.M., 2007. H₂-rich and Hydrocarbon Gas Recovered in a Deep Precambrian Well in Northeastern Kansas. *Nat Resour Res* 16, 277–292. <https://doi.org/10.1007/s11053-007-9052-7>
- Niu, Y., 2004. Bulk-rock Major and Trace Element Compositions of Abyssal Peridotites: Implications for Mantle Melting, Melt Extraction and Post-melting Processes Beneath Mid-Ocean Ridges 45, 36.

Références

- Nivin, V.A., 2016. Free hydrogen-hydrocarbon gases from the Lovozero loperite deposit (Kola Peninsula, NW Russia). *Applied Geochemistry* 74, 44–55. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.09.003>
- Novelli, P.C., Lang, P.M., Masarie, K.A., Hurst, D.F., Myers, R., Elkins, J.W., 1999. Molecular hydrogen in the troposphere: Global distribution and budget. *J. Geophys. Res.* 104, 30427–30444. <https://doi.org/10.1029/1999JD900788>
- Ogasawara, Y., Okamoto, A., Hirano, N., Tsuchiya, N., 2013. Coupled reactions and silica diffusion during serpentinization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 119, 212–230. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.06.001>
- Oliveira, J.R.P., 1989. Comportamento estrutural dos grupos Macaúbas e Bambuí na porção centro-norte de Minas Gerais. Dissertation, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).
- Olowe, A.A., Génin, J.M.R., 1991. The mechanism of oxidation of ferrous hydroxide in sulphated aqueous media: Importance of the initial ratio of the reactants. *Corros Sci* 32, 965–984. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90016-I](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90016-I)
- Omran, A., Pasek, M., 2020. A Constructive Way to Think about Different Hydrothermal Environments for the Origins of Life. *Life* 10, 36. <https://doi.org/10.3390/life10040036>
- Palmer, D., 2008. Hydrogen in the Universe. NASA. Retrieved 5.
- Pan, Z., Bártoová, B., LaGrange, T., Butorin, S.M., Hyatt, N.C., Stennett, M.C., Kvashnina, K.O., Bernier-Latmani, R., 2020. Nanoscale mechanism of UO₂ formation through uranium reduction by magnetite. *Nat Commun* 11, 4001. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17795-0>
- Panfilov, M., Reitenbach, V., Ganzer, L., 2016. Self-organization and shock waves in underground methanation reactors and hydrogen storages. *Environ Earth Sci* 75, 313. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5048-5>
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Modeling techniques, USGS Techniques and Methods. U.S. Geological Survey, Denver, CO.
- Pedrosa-Soares, A.C., Noce, C.M., Alkmim, F.F. de, Silva, L.C. da, Babinski, M., Cordani, U., Castañeda, C., 2007. Orógeno Araçuaí: Síntese do conhecimento 30 anos após Almeida 1977. *RG*. <https://doi.org/10.18285/geonomos.v15i1.103>

- Pedrosa-Soares, A.C., Noce, C.M., Wiedemann, C.M., Pinto, C.P., 2001. The Araçuaí-West-Congo Orogen in Brazil: an overview of a confined orogen formed during Gondwanaland assembly. *Precambrian Research* 17.
- Petersen, J.M., Zielinski, F.U., Pape, T., Seifert, R., Moraru, C., Amann, R., Hourdez, S., Girguis, P.R., Wankel, S.D., Barbe, V., Pelletier, E., Fink, D., Borowski, C., Bach, W., Dubilier, N., 2011. Hydrogen is an energy source for hydrothermal vent symbioses. *Nature* 476, 176–180. <https://doi.org/10.1038/nature10325>
- Pimentel, M.M., Rodrigues, J.B., DellaGiustina, M.E.S., Junges, S., Matteini, M., Armstrong, R., 2011. The tectonic evolution of the Neoproterozoic Brasília Belt, central Brazil, based on SHRIMP and LA-ICPMS U–Pb sedimentary provenance data: A review. *Journal of South American Earth Sciences* 31, 345–357. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2011.02.011>
- Pinho, J.M.M., 2008. Mapa Geológico da Folha Belo Horizonte, Escala 1: 100.000. CPRM-Serviço Geológico do Brasil, Belo Horizonte.
- 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. *International Journal of 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). *International Journal of Hydrogen Energy* 43, 19315–19326. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.193>
- Putnis, A., 2002. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineral Mag* 66, 689–708. <https://doi.org/10.1180/0026461026650056>
- Reis, H., 2016. Neoproterozoic evolution of the São Francisco basin, SE Brazil: effects of tectonic inheritance on foreland sedimentation and deformation. Thesis.
- Reis, H.L.S., Alkmim, F.F., 2015. Anatomy of a basin-controlled foreland fold-thrust belt curve: The Três Marias salient, São Francisco basin, Brazil. *Marine and Petroleum Geology* 66, 711–731. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.07.013>
- Reis, H.L.S., Alkmim, F.F., Fonseca, R.C.S., Nascimento, T.C., Suss, J.F., Prevatti, L.D., 2017. The São Francisco Basin, in: Heilbron, M., Cordani, U.G., Alkmim, F.F. (Eds.), São Francisco

Références

- Craton, Eastern Brazil. Springer International Publishing, Cham, pp. 117–143. https://doi.org/10.1007/978-3-319-01715-0_7
- Reysenbach, A.-L., Cady, S.L., 2001. Microbiology of ancient and modern hydrothermal systems. *Trends in Microbiology* 9, 79–86. [https://doi.org/10.1016/S0966-842X\(00\)01921-1](https://doi.org/10.1016/S0966-842X(00)01921-1)
- Rezaee, R., 2021. Assessment of natural hydrogen systems in Western Australia. *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 33068–33077. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.149>
- Rocha, M.P., Schimmel, M., Assumpção, M., 2011. Upper-mantle seismic structure beneath SE and Central Brazil from P- and S-wave regional traveltimes tomography: Upper-mantle seismic structure beneath Brazil. *Geophysical Journal International* 184, 268–286. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2010.04831.x>
- Rodrigues, J.B., Pimentel, M.M., Buhn, B., Matteini, M., Dardenne, M.A., Alvarenga, C.J.S., Armstrong, R.A., 2012. Provenance of the Vazante Group: New U–Pb, Sm–Nd, Lu–Hf isotopic data and implications for the tectonic evolution of the Neoproterozoic Brasília Belt. *Gondwana Research* 21, 439–450. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2011.07.017>
- Rodrigues, J.B., Pimentel, M.M., Dardenne, M.A., Armstrong, R.A., 2010. Age, provenance and tectonic setting of the Canastra and Ibiá Groups (Brasília Belt, Brazil): Implications for the age of a Neoproterozoic glacial event in central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 29, 512–521. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2009.08.008>
- Romano, R., Lana, C., Alkmim, F.F., Stevens, G., Armstrong, R., 2013. Stabilization of the southern portion of the São Francisco craton, SE Brazil, through a long-lived period of potassic magmatism. *Precambrian Research* 224, 143–159. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2012.09.002>
- Rona, P.A., Bougault, H., Charlou, J.L., Appriou, P., Nelsen, T.A., Trefry, J.H., Eberhart, G.L., Barone, A., Needham, H.D., 1992. Hydrothermal circulation, serpentinization, and degassing at a rift valley-fracture zone intersection: Mid-Atlantic Ridge near 15°N, 45°W. *Geol* 20, 783. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1992\)020<0783:HCSADA>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1992)020<0783:HCSADA>2.3.CO;2)
- Ruby, C., Abdelmoula, M., Naille, S., Renard, A., Khare, V., Ona-Nguema, G., Morin, G., Génin, J.-M.R., 2010. Oxidation modes and thermodynamics of FeII–III oxyhydroxycarbonate green rust: Dissolution–precipitation versus in situ deprotonation. *Geochim Cosmochim Acta* 74, 953–966. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.10.030>

- Rudnick, R.L., Fountain, D.M., 1995. Nature and composition of the continental crust: A lower crustal perspective. *Rev. Geophys.* 33, 267. <https://doi.org/10.1029/95RG01302>
- Rüpke, L.H., Hasenclever, J., 2017. Global rates of mantle serpentinization and H₂ production at oceanic transform faults in 3-D geodynamic models: Serpentinization at Transform Faults. *Geophys. Res. Lett.* 44, 6726–6734. <https://doi.org/10.1002/2017GL072893>
- Sander, R., 2015. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 4399–4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>
- Santos, R.V., de Alvarenga, C.J.S., Dardenne, M.A., Sial, A.N., Ferreira, V.P., 2000. Carbon and oxygen isotope profiles across Meso-Neoproterozoic limestones from central Brazil: Bambuí and Paranoá groups. *Precambrian Research* 104, 107–122. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(00\)00082-6](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(00)00082-6)
- Santos, R.V., Souza de Alvarenga, C.J., Babinski, M., Ramos, M.L.S., Cukrov, N., Fonseca, M.A., Sial, A. da N., Dardenne, M.A., Noce, C.M., 2004. Carbon isotopes of Mesoproterozoic–Neoproterozoic sequences from Southern São Francisco craton and Araçuaí Belt, Brazil: Paleographic implications. *Journal of South American Earth Sciences* 18, 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2004.08.009>
- Satake, H., Ohashi, M., Hayashi, Y., 1985. Discharge of H₂ from the Atotsugawa and Ushikubi Faults, Japan, and its relation to earthquakes. *PAGEOPH* 122, 185–193. <https://doi.org/10.1007/BF00874592>
- Sato, M., Sutton, A.J., McGee, K.A., 1985. Anomalous hydrogen emissions from the San Andreas fault observed at the Cienega Winery, central California. *PAGEOPH* 122, 376–391. <https://doi.org/10.1007/BF00874606>
- Schwarzenbach, E.M., Caddick, M.J., Beard, J.S., Bodnar, R.J., 2016. Serpentinization, element transfer, and the progressive development of zoning in veins: evidence from a partially serpentinized harzburgite. *Contrib Mineral Petrol* 171, 5. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1219-3>
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q., 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500bar 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>

Références

- Seyler, M., Cannat, M., Mével, C., 2003. Evidence for major-element heterogeneity in the mantle source of abyssal peridotites from the Southwest Indian Ridge (52° to 68°E): MAJOR-ELEMENT HETEROGENEITY. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 4. <https://doi.org/10.1029/2002GC000305>
- Sgarbi, G.N.C., Sgarbi, P. de A., Campos, J.E.G., Dardenne, M.A., Penha, U.C., 2001. Bacia Sanfranciscana: o registro fanerozóico da Bacia do São Francisco, in: *Bacia Do São Francisco: Geologia e Recursos Naturais*. Belo Horizonte, SBG/MG. pp. 93–138.
- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A* 32, 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Sharp, Z.D., Barnes, J.D., 2004. Water-soluble chlorides in massive seafloor serpentinites: a source of chloride in subduction zones. *Earth Planet Sc Lett* 226, 243–254. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.06.016>
- 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>
- Sibson, R.H., 1977. Fault rocks and fault mechanisms. *JGS* 133, 191–213. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.133.3.0191>
- Singla, M.K., Nijhawan, P., Oberoi, A.S., 2021. Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review. *Environ Sci Pollut Res* 28, 15607–15626. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12231-8>
- Sleep, N.H., Zoback, M.D., 2007. Did Earthquakes Keep the Early Crust Habitable? *Astrobiology* 7, 1023–1032. <https://doi.org/10.1089/ast.2006.0091>
- Snow, J.E., Dick, H.J.B., 1995. Pervasive magnesium loss by marine weathering of peridotite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 4219–4235. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00239-V](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00239-V)
- Snow, J.E., Reisberg, L., 1995. Os isotopic systematics of the MORB mantle: results from altered abyssal peridotites. *Earth and Planetary Science Letters* 133, 411–421. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(95\)00099-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(95)00099-X)

- 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. Chem. Int. Ed.* <https://doi.org/10.1002/anie.202110653>
- Søreide, I., Whitson, C.H., 1992. Peng-Robinson predictions for hydrocarbons, CO₂, N₂, and H₂S with pure water and NaCl brine. *Fluid Phase Equilibria* 77, 217–240. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(92\)85105-H](https://doi.org/10.1016/0378-3812(92)85105-H)
- Souza Filho, R.G., 1995. O Arcabouço Estrutural da porção externa da Faixa Aracuaí na Serra do Cabral (MG) eo contraste de estilos deformacionais entre os supergrupos Espinhaço e São Francisco. Dissertation, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).
- Spier, C., Deoliveira, S., Sial, A., Rios, F., 2007. Geochemistry and genesis of the banded iron formations of the Cauê Formation, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research* 152, 170–206. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2006.10.003>
- Su, C., Liu, Y., Song, W., Fan, D., Wang, Z., Tang, H., 2018. Thermodynamic properties of San Carlos olivine at high temperature and high pressure. *Acta Geochim* 37, 171–179. <https://doi.org/10.1007/s11631-018-0261-z>
- Takai, K., Gamo, T., Tsunogai, U., Nakayama, N., Hirayama, H., Nealson, K.H., Horikoshi, K., 2004. Geochemical and microbiological evidence for a hydrogen-based, hyperthermophilic subsurface lithoautotrophic microbial ecosystem (HyperSLiME) beneath an active deep-sea hydrothermal field. *Extremophiles* 8, 269–282. <https://doi.org/10.1007/s00792-004-0386-3>
- Teixeira, C.D., Chemale, F., Giannoccaro Von Huelsen, M., 2021. Integrated geophysics analysis of crustal structure in the NE Pirapora aulacogen, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 112, 103585. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103585>
- Teixeira Palla Braga, L., Nunes Menegasse Velásquez, L., Marshall Fleming, P., 2020. Groundwater recharge through the dolines in the semi-arid climate in Minas Gerais State, Brazil. *Environ Earth Sci* 79, 36. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8778-y>
- Teixeira, W., Sabate, P., Barbosa, J., Noce, C.M., Carneiro, M.A., 2000. Archean and paleoproterozoic tectonic evolution of the São Francisco craton, Brazil, in: *Tectonic Evolution of South America*.

Références

- Templeton, A.S., Ellison, E.T., 2020. Formation and loss of metastable brucite: does Fe(II)-bearing brucite support microbial activity in serpentinizing ecosystems? *Phil. Trans. R. Soc. A.* 378, 20180423. <https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0423>
- Tichadou, C., Godard, M., Muñoz, M., Labaume, P., Vauchez, A., Gaucher, E.C., Calassou, S., 2021. Mineralogical and geochemical study of serpentinized peridotites from the North-Western Pyrenees: New insights on serpentinization along magma-poor continental passive margins. *Lithos* 406–407, 106521. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106521>
- Torsvik, T.H., Cocks, L.R.M., 2013. Gondwana from top to base in space and time. *Gondwana Research* 24, 999–1030. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.06.012>
- Tosca, N.J., Ahmed, I.A.M., Tutolo, B.M., Ashpitel, A., Hurowitz, J.A., 2018. Magnetite authigenesis and the warming of early Mars. *Nature Geosci* 11, 635–639. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0203-8>
- Toulhoat, H., Zgonnik, V., 2022. Chemical Differentiation of Planets: A Core Issue. *ApJ* 924, 83. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac300b>
- Trolard, F., Bourrié, G., Abdelmoula, M., Refait, P., Feder, F., 2007. Fougerite, a new mineral of the pyroaurite-iowaite group: description and crystal structure. *Clay Clay Miner* 55, 323–334. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2007.0550308>
- Truche, L., Berger, G., Destrigneville, C., Pages, A., Guillaume, D., Giffaut, E., Jacquot, E., 2009. Experimental reduction of aqueous sulphate by hydrogen under hydrothermal conditions: Implication for the nuclear waste storage. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4824–4835. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.043>
- Truche, L., Joubert, G., Dargent, M., Martz, P., Cathelineau, M., Rigaudier, T., Quirt, D., 2018. Clay minerals trap hydrogen in the Earth's crust: Evidence from the Cigar Lake uranium deposit, Athabasca. *Earth and Planetary Science Letters* 493, 186–197. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.038>
- Turner, R.C., Hoffman, I., Chen, D., 1963. Thermogravimetry of the dehydration of Mg(OH)₂. *Can. J. Chem.* 41, 243–251. <https://doi.org/10.1139/v63-039>
- Turvey, C.C., Wilson, S.A., Hamilton, J.L., Tait, A.W., McCutcheon, J., Beinlich, A., Fallon, S.J., Dipple, G.M., Southam, G., 2018. Hydrotalcites and hydrated Mg-carbonates as carbon sinks in serpentinite mineral wastes from the Woodsreef chrysotile mine, New South Wales,

- Australia: Controls on carbonate mineralogy and efficiency of CO₂ air capture in mine tailings. *Int J Greenh Gas Con* 79, 38–60. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.09.015>
- Tutolo, B.M., Luhmann, A.J., Tosca, N.J., Seyfried, W.E., 2018. Serpentinization as a reactive transport process: The brucite silicification reaction. *Earth and Planetary Science Letters* 484, 385–395. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.12.029>
- Uhlein, A., Alvarenga, C.J.S. de, Trompette, R., Dupont, H.S.J.B., Egydio-Silva, M., Cukrov, N., Lima, O.N.B. de, 2004. Glaciação neoproterozóica sobre o Cráton do São Francisco e faixas dobradas adjacentes, in: *Geologia Do Continente Sul-Americano: Evolução Da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Beca, p. ca 30.
- Uhlein, A., Baptista, M.C., Seer, H.J., Caxito, F. de A., Uhlein, G.J., Dardenne, M.A., 2013. A formação Lagoa Formosa, grupo Bambuí (MG): Sistema deposicional de leque submarino em bacia de ante-país. *RG*. <https://doi.org/10.18285/geonomos.v19i2.51>
- Uhlein, A., Trompette, R.R., Alvarenga, C.J.S., 1999. Neoproterozoic glacial and gravitational sedimentation on a continental rifted margin: The Jequitaí-Macaúbas sequence (Minas Gerais, Brazil). *Journal of South American Earth Sciences* 17.
- Vacher, L.G., Truche, L., Faure, F., Tissandier, L., Mosser-Ruck, R., Marrocchi, Y., 2019. Deciphering the conditions of tochilinite and cronstedtite formation in CM chondrites from low temperature hydrothermal experiments. *Meteorit Planet Sci* 54, 1870–1889. <https://doi.org/10.1111/maps.13317>
- Vacquand, C., 2011. Genèse et mobilité de l'hydrogène naturel : source d'énergie ou vecteur énergétique stockable ?
- Vacquand, C., Deville, E., Beaumont, V., Guyot, F., Sissmann, O., Pillot, D., Arcilla, C., Prinzhofer, A., 2018. Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 223, 437–461. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.12.018>
- Vairavamurthy, M.A., Schoonen, M.A.A., Eglinton, T.I., Luther, G.W., Manowitz, B. (Eds.), 1995. *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, DC. <https://doi.org/10.1021/bk-1995-0612>
- Valeriano, C.M., Machado, N., Simonetti, A., Valladares, C.S., Seer, H.J., Simões, L.S.A., 2004. U–Pb geochronology of the southern Brasília belt (SE-Brazil): sedimentary provenance,

Références

- Neoproterozoic orogeny and assembly of West Gondwana. *Precambrian Research* 130, 27–55. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2003.10.014>
- Vesely, F.F., Assine, M.L., 2006. Deglaciation sequences in the Permo-Carboniferous Itararé Group, Paraná Basin, southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 22, 156–168. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2006.09.006>
- Vial, D.S., DeWitt, E., Lobato, L.M., Thorman, C.H., 2007. The geology of the Morro Velho gold deposit in the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Ore Geology Reviews* 32, 511–542. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2004.12.008>
- Vidal-Iglesias, F.J., Solla-Gullón, J., Rodes, A., Herrero, E., Aldaz, A., 2012. Understanding the Nernst Equation and Other Electrochemical Concepts: An Easy Experimental Approach for Students. *J. Chem. Educ.* 89, 936–939. <https://doi.org/10.1021/ed2007179>
- Vieira, L.C., Almeida, R.P., Trindade, R.I.F., Nogueira, A.C.R., Janikian, L., 2007. A Formação Sete Lagoas em sua área-tipo: fácies, estratigrafia e sistemas deposicionais. *RBG* 37, 1–14. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.200737S4114>
- Walls, J.D., 1982. Tight Gas Sands-Permeability, Pore Structure, and Clay. *Journal of Petroleum Technology* 34, 2708–2714. <https://doi.org/10.2118/9871-PA>
- Wang, G., Olszta, M.J., Saslow, S.A., Kim, D.-S., Bowden, M.E., Um, W., Wang, J., Kruger, A.A., 2021. A Focused Ion Beam-Scanning Transmission Electron Microscopy with Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Study on Technetium Incorporation within Iron Oxides through Fe(OH)₂ (s) Mineral Transformation. *ACS Earth Space Chem.* 5, 525–534. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00305>
- Warneck, P., 1988. Chapter 6 Volatile Hydrocarbons and Halocarbons, in: *International Geophysics*. Elsevier, pp. 223–277. [https://doi.org/10.1016/S0074-6142\(08\)60633-6](https://doi.org/10.1016/S0074-6142(08)60633-6)
- Warren, L.V., Quaglio, F., Riccomini, C., Simões, M.G., Poiré, D.G., Strikis, N.M., Anelli, L.E., Strikis, P.C., 2014. The puzzle assembled: Ediacaran guide fossil Cloudina reveals an old proto-Gondwana seaway. *Geology* 42, 391–394. <https://doi.org/10.1130/G35304.1>
- Wegner, W.W., Ernst, W.G., 1983. Experimentally determined hydration and dehydration reaction rates in the system MgO-SiO₂-H₂O. *American Journal of Science* 283, 151–180.

- Wetzel, L.R., Shock, E.L., 2000. Distinguishing ultramafic-from basalt-hosted submarine hydrothermal systems by comparing calculated vent fluid compositions. *J. Geophys. Res.* 105, 8319–8340. <https://doi.org/10.1029/1999JB900382>
- Worman, S.L., 2015. Global Rates of Free Hydrogen (H₂) Production by Serpentinization and other Abiogenic Processes within Young Ocean Crust. Duke University.
- Wyckoff, R.W.G., 1963. Crystal structures. Interscience publishers New York.
- Yoo, M., Han, S.-J., Wee, J.-H., 2013. Carbon dioxide capture capacity of sodium hydroxide aqueous solution. *J Environ Manage* 114. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.10.061>
- Zalán, P.V., Romeiro-Silva, P.C., 2007. Bacia do São Francisco. *Boletim de Geociencias da PETROBRAS* 15, 561–571.
- Zgonnik, V., 2020. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Reviews* 203, 103140. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103140>
- Zgonnik, V., Beaumont, V., Deville, E., Larin, N., Pillot, D., Farrell, K.M., 2015. Evidence for natural molecular hydrogen seepage associated with Carolina bays (surficial, ovoid depressions on the Atlantic Coastal Plain, Province of the USA). *Prog. in Earth and Planet. Sci.* 2, 31. <https://doi.org/10.1186/s40645-015-0062-5>
- Zhao, G., Sun, M., Wilde, S.A., Li, S., 2004. A Paleo-Mesoproterozoic supercontinent: assembly, growth and breakup. *Earth-Science Reviews* 67, 91–123. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2004.02.003>
- Zheng, Y.-F., Chen, Y.-X., 2016. Continental versus oceanic subduction zones. *National Science Review* 3, 495–519. <https://doi.org/10.1093/nsr/nww049>

Annexes

1 Annexes de la Partie 1

Database file: D:\Logiciels\Phreeqc\database\llnl.dat

Reading data base.

LLNL_AQUEOUS_MODEL_PARAMETERS
NAMED_EXPRESSIONS
SOLUTION_MASTER_SPECIES
SOLUTION_SPECIES
PHASES
EXCHANGE_MASTER_SPECIES
EXCHANGE_SPECIES
SURFACE_MASTER_SPECIES
SURFACE_SPECIES
RATES
END

Reading input data for simulation 1.

DATABASE D:\Logiciels\Phreeqc\database\llnl.dat
SOLUTION 1
temp 25
pH 7 charge
redox pe
units mol/kgw
density 1
Na 0.375 as NaOH # solution de 100 ml de soude mélangée à la
solution de 100 ml de Fe+Mg
water 0.2 # kg
SOLID_SOLUTIONS 1
Brucite_SS
component Brucite 0
component Fe(OH)2 0
EQUILIBRIUM_PHASES 1
Lawrencite 0 0.00600 # moles introduites pour avoir R=0.4 et une
solution solide de brucite contenant 20% de Fe
Chloromagnésite 0 0.02400 # moles introduites pour avoir R=0.4 et une
solution solide de brucite contenant 80% de Mg
Fe(OH)2 0 0
REACTION_TEMPERATURE 1
25

end

Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 1.

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
----------	----------	-------

Na 3.750e-01 7.500e-02

-----Description of solution-----

pH = 13.416 Charge balance
pe = 4.000
Activity of water = 0.987
Ionic strength (mol/kgw) = 3.642e-01
Mass of water (kg) = 2.000e-01
Total alkalinity (eq/kg) = 3.750e-01
Temperature (°C) = 25.00
Electrical balance (eq) = -1.896e-10
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -0.00
Iterations = 10
Total H = 2.228513e+01
Total O = 1.118007e+01

-----Distribution of species-----

Log Species cm ³ /mol	Log Molality	Log Activity	mole V Activity	Molality	Activity	Gamma	
OH-	3.642e-01	2.478e-01	-0.439	-0.606	-0.167	(0)	
H+	4.787e-14	3.839e-14	-13.320	-13.416	-0.096		
0.00							
H2O	5.553e+01	9.874e-01	1.744	-0.005	0.000		
18.07							
H(0)	2.148e-38						
H2	1.074e-38	1.170e-38	-37.969	-37.932	0.037	(0)	
Na	3.750e-01						
Na+	3.642e-01	2.536e-01	-0.439	-0.596	-0.157	(0)	
NaOH	1.084e-02	1.084e-02	-1.965	-1.965	0.000	(0)	
O(0)	8.335e-17						
O2	4.168e-17	4.539e-17	-16.380	-16.343	0.037	(0)	

-----Saturation indices-----

Phase	SI**	log IAP	log K(298 K, 1 atm)	
H2(g)	-34.83	-37.93	-3.10	H2
H2O(g)	-1.59	-0.01	1.59	H2O
Ice	-0.14	-0.01	0.14	H2O
Na	-50.47	16.90	67.37	Na
Na(g)	-63.96	16.90	80.86	Na
Na2O	-41.78	25.63	67.42	Na2O
O2(g)	-13.45	-16.34	-2.89	O2

**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1 atm.
For ideal gases, phi = 1.

Beginning of batch-reaction calculations.

Reaction step 1.

Annexes

Using solution 1.
 Using pure phase assemblage 1.
 Using solid solution assemblage 1.
 Using temperature 1.

-----Phase assemblage-----

Moles in assemblage						
Phase	SI	log IAP	log K(T, P)	Initial	Final	Delta
Chloromagnesite	-32.48	-10.66	21.82	2.400e-02	0	-
2.400e-02						
Fe(OH)2	-0.70	13.20	13.89	0.000e+00	0	
0.000e+00						
Lawrencite	-22.71	-13.66	9.05	6.000e-03	0	-
6.000e-03						

-----Solid solutions-----

Solid solution	Component	Moles	Delta moles	Mole fract
Brucite_SS		3.00e-02		
Brucite	2.40e-02	2.40e-02	8.00e-01	
Fe(OH)2	6.00e-03	6.00e-03	2.00e-01	

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Cl	3.000e-01	6.000e-02
Fe	1.203e-05	2.406e-06
Mg	1.809e-09	3.618e-10
Na	3.750e-01	7.500e-02

-----Description of solution-----

pH = 12.717 Charge balance
 pe = -10.809 Adjusted to redox equilibrium
 Activity of water = 0.987
 Ionic strength (mol/kgw) = 3.642e-01
 Mass of water (kg) = 2.000e-01
 Total alkalinity (eq/kg) = 7.502e-02
 Temperature (°C) = 25.00
 Electrical balance (eq) = -1.896e-10
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -0.00
 Iterations = 42
 Total H = 2.222513e+01
 Total O = 1.112007e+01

-----Distribution of species-----

Log	Log	Log	mole V
-----	-----	-----	--------

Species cm ³ /mol	Molality	Activity	Molality	Activity	Gamma	
OH-	7.282e-02	4.955e-02	-1.138	-1.305	-0.167	(0)
H+	2.394e-13	1.920e-13	-12.621	-12.717	-0.096	
0.00						
H2O	5.553e+01	9.874e-01	1.744	-0.005	0.000	
18.07						
Cl(-1)	3.000e-01					
Cl-	2.914e-01	1.932e-01	-0.536	-0.714	-0.179	(0)
NaCl	8.612e-03	8.612e-03	-2.065	-2.065	0.000	(0)
MgCl+	1.258e-10	8.758e-11	-9.900	-10.058	-0.157	(0)
FeCl+	1.197e-13	8.338e-14	-12.922	-13.079	-0.157	(0)
HCl	8.330e-15	8.330e-15	-14.079	-14.079	0.000	(0)
FeCl2	8.643e-17	8.643e-17	-16.063	-16.063	0.000	(0)
FeCl4-2	4.393e-17	9.320e-18	-16.357	-17.031	-0.673	(0)
FeCl2+	6.377e-36	4.441e-36	-35.195	-35.353	-0.157	(0)
FeCl+2	1.232e-37	2.840e-38	-36.909	-37.547	-0.637	(0)
FeCl4-	2.861e-40	1.992e-40	-39.543	-39.701	-0.157	(0)
Cl(1)	0.000e+00					
ClO-	0.000e+00	0.000e+00	-54.855	-55.012	-0.157	(0)
HClO	0.000e+00	0.000e+00	-60.160	-60.160	0.000	(0)
Cl(3)	0.000e+00					
ClO2-	0.000e+00	0.000e+00	-102.048	-102.205	-0.157	(0)
HClO2	0.000e+00	0.000e+00	-111.752	-111.752	0.000	(0)
Cl(5)	0.000e+00					
ClO3-	0.000e+00	0.000e+00	-135.378	-135.546	-0.167	(0)
Cl(7)	0.000e+00					
ClO4-	0.000e+00	0.000e+00	-173.021	-173.188	-0.167	(0)
Fe(2)	1.181e-05					
Fe(OH) 3-	1.157e-05	8.059e-06	-4.937	-5.094	-0.157	(0)
Fe(OH) 4-2	1.954e-07	4.145e-08	-6.709	-7.382	-0.673	(0)
Fe(OH) 2	3.936e-08	3.936e-08	-7.405	-7.405	0.000	(0)
FeOH+	1.384e-09	9.636e-10	-8.859	-9.016	-0.157	(0)
Fe+2	2.096e-12	5.925e-13	-11.679	-12.227	-0.549	(0)
FeCl+	1.197e-13	8.338e-14	-12.922	-13.079	-0.157	(0)
FeCl2	8.643e-17	8.643e-17	-16.063	-16.063	0.000	(0)
FeCl4-2	4.393e-17	9.320e-18	-16.357	-17.031	-0.673	(0)
Fe(3)	2.227e-07					
Fe(OH) 4-	2.226e-07	1.550e-07	-6.652	-6.810	-0.157	(0)
Fe(OH) 3	1.200e-10	1.200e-10	-9.921	-9.921	0.000	(0)
Fe(OH) 2+	7.164e-17	4.989e-17	-16.145	-16.302	-0.157	(0)
FeOH+2	1.271e-25	2.930e-26	-24.896	-25.533	-0.637	(0)
Fe+3	8.467e-36	8.823e-37	-35.072	-36.054	-0.982	(0)
FeCl2+	6.377e-36	4.441e-36	-35.195	-35.353	-0.157	(0)
FeCl+2	1.232e-37	2.840e-38	-36.909	-37.547	-0.637	(0)
FeCl4-	2.861e-40	1.992e-40	-39.543	-39.701	-0.157	(0)
Fe2(OH) 2+4	0.000e+00	0.000e+00	-47.290	-49.636	-2.346	(0)
Fe3(OH) 4+5	0.000e+00	0.000e+00	-60.111	-63.618	-3.507	(0)
H(0)	2.227e-07					
H2	1.114e-07	1.213e-07	-6.953	-6.916	0.037	(0)
Mg	1.809e-09					
Mg+2	1.683e-09	5.808e-10	-8.774	-9.236	-0.462	(0)
MgCl+	1.258e-10	8.758e-11	-9.900	-10.058	-0.157	(0)
Mg4(OH) 4+4	3.141e-24	1.415e-26	-23.503	-25.849	-2.346	(0)
Na	3.750e-01					
Na+	3.642e-01	2.536e-01	-0.439	-0.596	-0.157	(0)
NaCl	8.612e-03	8.612e-03	-2.065	-2.065	0.000	(0)
NaOH	2.168e-03	2.168e-03	-2.664	-2.664	0.000	(0)
O(0)	0.000e+00					
O2	0.000e+00	0.000e+00	-78.412	-78.375	0.037	(0)

Annexes

-----Saturation indices-----

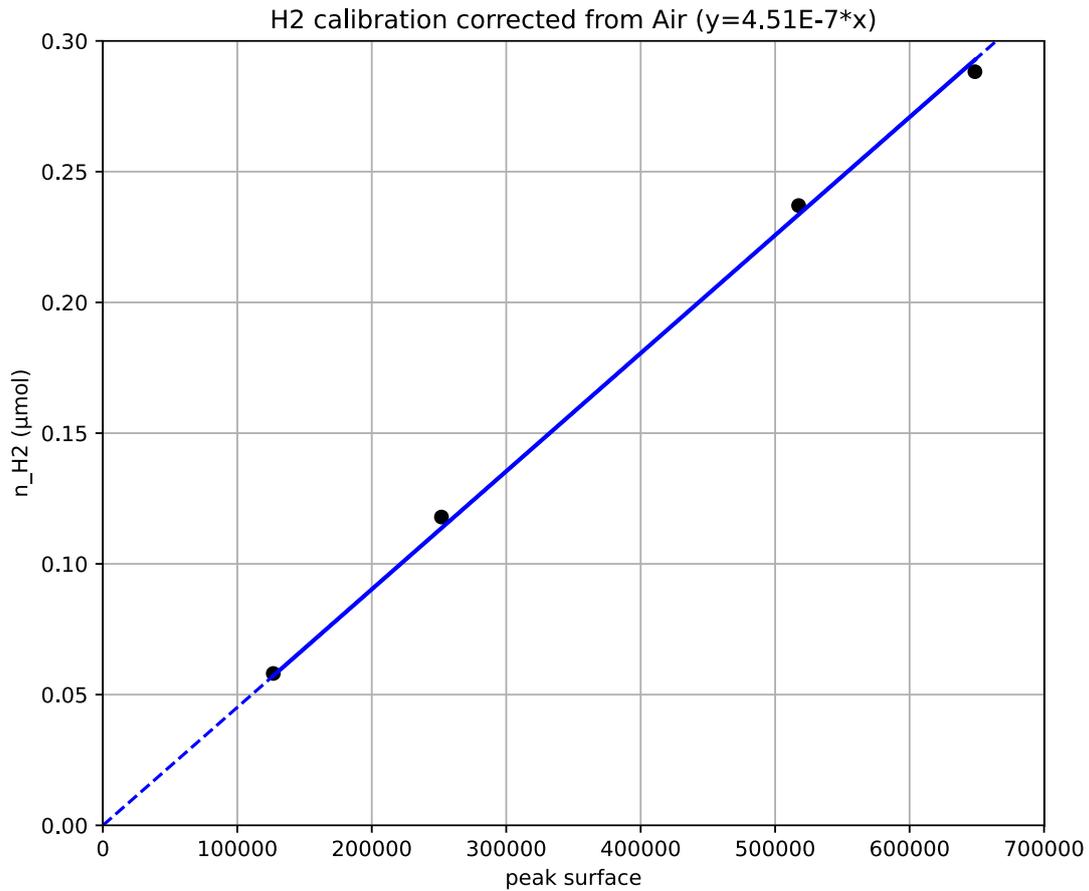
Phase	SI**	log IAP	log K(298 K,	1 atm)
Bischofite	-15.09	-10.70	4.39	MgCl2:6H2O
Brucite	-0.10	16.19	16.28	Mg(OH)2
Chloromagnesite	-32.48	-10.66	21.82	MgCl2
Cl2(g)	-69.04	-66.04	2.99	Cl2
Fe	-6.63	52.39	59.02	Fe
Fe(OH)2	-0.70	13.20	13.89	Fe(OH)2
Fe(OH)3	-3.56	2.08	5.64	Fe(OH)3
FeO	-0.32	13.20	13.52	FeO
Ferrite-Mg	-0.65	20.37	21.02	MgFe2O4
Goethite	1.55	2.08	0.53	FeOOH
H2(g)	-3.82	-6.92	-3.10	H2
H2O(g)	-1.59	-0.01	1.59	H2O
Halite	-2.87	-1.31	1.56	NaCl
HCl(g)	-19.73	-13.43	6.30	HCl
Hematite	4.10	4.17	0.08	Fe2O3
Ice	-0.14	-0.01	0.14	H2O
Lawrencite	-22.71	-13.66	9.05	FeCl2
Magnetite	6.96	17.38	10.42	Fe3O4
Mg	-67.14	55.38	122.52	Mg
Mg(g)	-86.87	55.38	142.25	Mg
MgCl2:2H2O	-23.41	-10.68	12.73	MgCl2:2H2O
MgCl2:4H2O	-17.99	-10.69	7.30	MgCl2:4H2O
MgCl2:H2O	-26.74	-10.67	16.07	MgCl2:H2O
MgOHCl	-13.13	2.76	15.89	MgOHCl
Molysite	-51.67	-38.20	13.47	FeCl3
Na	-35.66	31.71	67.37	Na
Na(g)	-49.15	31.71	80.86	Na
Na2O	-43.18	24.24	67.42	Na2O
NaFeO2	-5.68	14.21	19.88	NaFeO2
O2(g)	-75.48	-78.37	-2.89	O2
Oxychloride-Mg	-6.91	18.93	25.83	Mg2Cl(OH)3:4H2O
Periclase	-5.13	16.19	21.33	MgO
Wustite	-1.08	11.32	12.40	Fe.947O

**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1 atm.
For ideal gases, phi = 1.

End of simulation.

Annexe 1.1 : Résultats de la simulation PHREEQC de la synthèse de brucite ferreuse à R=0.4.

2 Annexes de la Partie 3



Annexe 3.1 : Droite de calibration GC pour l'H₂.

```

%%% model for olivine + brucite H2 production
clear all
close all
% conditions
T = 90+273.15; % temperature of reaction
rad = 500; % grain size of olivine in mum/2
m_eaui = 1; % mass water in kg
f_ren = 10^-9; % factor of water renewing in kg/s

% for olivine
noli = 2; % initial number of moles of olivine
f_H2_oli = 0.25/3/2; % mole of H2 per mole of reacted olivine (see first
serpentinization reaction)
f_ol_fbrc = 0.75/2; % mole of fbrc produced per mole of reacted olivine
C = 0.028*10^(-9)/(24*3600); % initial rate of H2 production in McCollom and
Donaldson in mol/g/s
M = 147; % molecular weight of olivine in g/mol
SSA = 0.59; % in m2/mol from McCollom & Donaldson
k_prime = (C)/(SSA*f_H2_oli);
b = 5.2; % first parameter from Brantley and Melott 2000
m = -1; % second parameter from Brantley and Melott 2000
g_s = 500; % grain diameter for calculating the specific surface area of olivine
in mum

```

Annexes

```
SS = (10^(b + m*log10(g_s)))*10^-4*M;% specific surface area of the investigated
powder from Brantley and Melott in m2/mol

% for brucite
% Parameters for integration of the test
nfbrc = 0.75; % initial number of moles of ferrobrucite
Mfbrc = 0.8*24.3+0.2*55.85+16*2+2;
XFe = 0.2; % initial molar fraction of Fe in brucite
k0 = 103632087.6; % kinetic parameter from excel file
Ea = 145242.08; % activation energy in J/mol
r0 = k0*exp(-Ea./(8.314*T)).*nfbrc.*Mfbrc; % r0 in mol/s
[mH2_eq dis_Si dis_Mg] = PHREEQC_COMM(T,m_eaui,nfbrc); % automatic calculation of
dissolved H2, Mg and Si from phreeqc
nH2_eq = mH2_eq.*m_eaui;% from molalities to moles

Mchr = 277.11; % molecular weight of chrysotile
Mmag = 231.53; % molecular weight of magnetite

figure(1)
%% numerical solution
nt = 1000000000; % number iteration
nH2_i = 0; % initial mole H2
dt = 10^1; % initial time step in s
% variables
nH2 = nH2_i; % definition of moles of H2
nH2_fbrc = nH2_i; % definition of moles of ferroan brucite
nH2_ol = nH2_i; % definition of moles of olivine
m_roche = (noli*M + nfbrc.*Mfbrc+Mchr+0.25/3*Mmag)*10^-3; %initial mass of the
rock
m_eau = m_eaui; % initial water mass
nMg = (1-XFe)*nfbrc; %initial number of moles of Mg
nFe = XFe*nfbrc; % initial number of moles of Fe
nol = noli; % moles of olivine
time = 0; % definition of time in s
ind = 1; %counting for saving
mod_fact = 10000000;
disp_dis_brc =[0.05 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7]; % display dissolution of brucite
disp_dis_ol =[0.05 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7];% display dissolution of olivine
compt_brc = 1; % counting for next display
compt_oli = 1;

for it=1:nt
    %% derivatives
    % ferroan brucite
    Q_K = nH2./nH2_eq.*((nFe-3*nH2_eq).*(nFe-3.*nH2_fbrc+nMg)./((nFe-
3*nH2_eq+nMg).*(nFe-3.*nH2_fbrc))).^3;
    if Q_K <= 1
        dnH2_dt_fbrc = r0.*(1-Q_K);
    else
        dnH2_dt_fbrc = 0; % no reaction of dissolution (other direction) if
Q/K>1
    end
    % olivine
    dnol_dt = -k_prime*SS*nol;
    dnH2_dt_ol = - dnol_dt*f_H2_oli; % derivative of nH2 produced by olivine
    % advection leak
    dnH2_dt_leak = - nH2*f_ren/m_eaui; % leak for advection
    % adaptative timestep
    dt = 10^-10/max([dnH2_dt_fbrc dnH2_dt_ol]);
end
```

```

% updates
nol = nol + dnol_dt*dt;
nH2 = nH2 + (dnH2_dt_fbrc + dnH2_dt_ol + dnH2_dt_leak).*dt;
nFe = nFe - XFe*(dnol_dt.*f_ol_fbrc).*dt;
nMg = nMg - (1-XFe)*(dnol_dt.*f_ol_fbrc).*dt;
m_eau = m_eau+f_ren*dt;
nH2_fbrc = nH2_fbrc + dnH2_dt_fbrc.*dt;
nH2_ol = nH2_ol + dnH2_dt_ol.*dt;
time = time + dt;

if mod(it,mod_fact)==0
    % display
    figure(1),hold on
    drawnow
    plot(time,nH2,'r.')
    plot(time,nH2_fbrc,'g.')
    plot(time,nH2_ol,'b.')

    figure(2),hold on
    drawnow
    plot(time,m_eau./m_roche,'r.')

    if (m_eau*dis_Mg)/(nMg) > disp_dis_brc(compt_brc)
        compt_brc =compt_brc +1;
        plot([0 time],[m_eau./m_roche m_eau./m_roche],'g')
    end

    if (m_eau*dis_Si)/(noli) > disp_dis_ol(compt_oli)
        compt_oli =compt_oli +1;
        plot([0 time],[m_eau./m_roche m_eau./m_roche],'b')
    end

    if (m_eau*dis_Mg)/(nMg) > 0.7
        break;
    end

    % saving variables
    nH2_s(ind) = nH2;
    nH2_fbrc_s(ind) = nH2_fbrc;
    nH2_ol_s(ind) = nH2_ol;
    w_r_s(ind) = m_eau./m_roche;
    time_s(ind)= time;
    m_eau_s(ind) = m_eau;
    n_Mg_s(ind) = nMg;

    ind = ind + 1;

end
end

% plot results
figure(3),hold on
plot(time_s/(3600*24*365),nH2_ol_s/(m_roche*10^3),'k')
plot(time_s/(3600*24*365),nH2_fbrc_s/(m_roche*10^3),'k--')
ind_50 = find(abs((m_eau_s*dis_Mg)./(n_Mg_s)-
0.5))==min(abs((m_eau_s*dis_Mg)./(n_Mg_s)-0.5)));
plot([time_s(ind_50)/(3600*24*365) time_s(ind_50)/(3600*24*365)],[0 6*10^-5],'k:')

xlabel('Time (yr)')

```

Annexes

```
ylabel('Mole H2/g rock')
exportfigpainters('flux','font','Helvetica','fontsize',10)
```

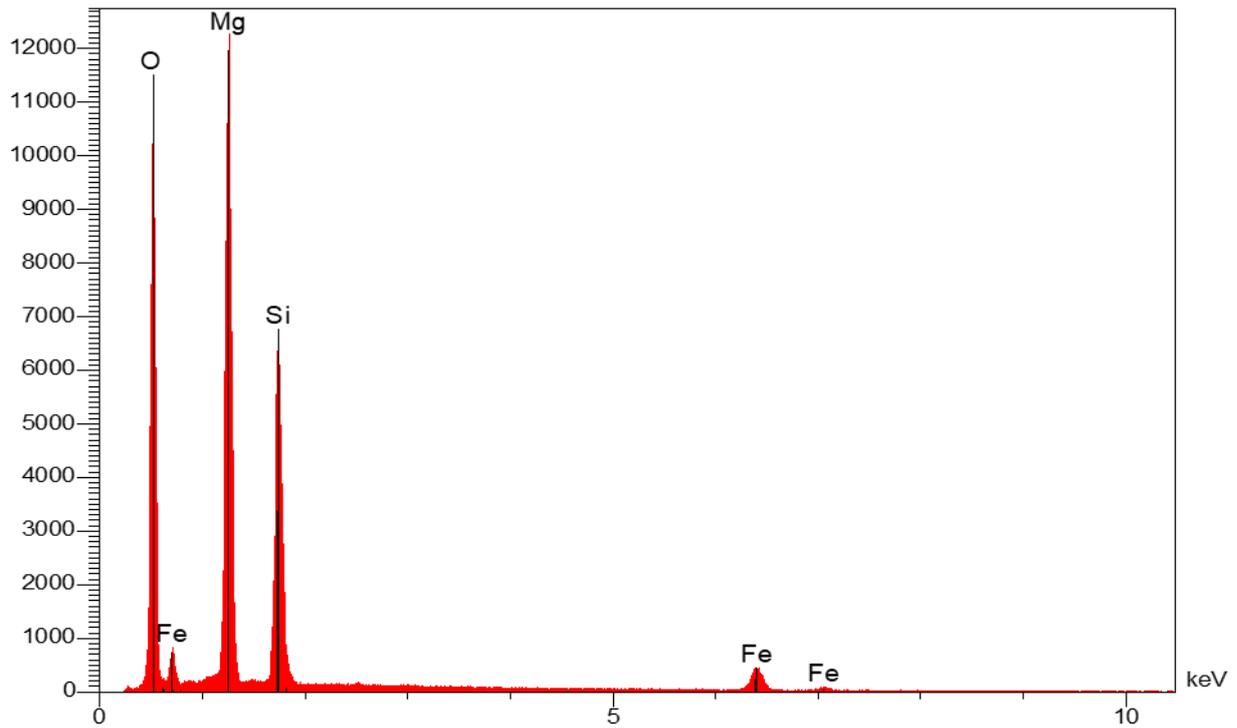
Annexe 3.2: Code Matlab permettant de construire le modèle de production d'hydrogène au cours du temps lors de l'altération d'une péridotite partiellement altérée contenant de la brucite et de l'olivine.

```
%% Communication with PHREEQC (William Benjamin February 2022)
function [mH2_eq mSi mMg] = PHREEQC_COMM(T,m_eau,nfbrc)

fid = fopen('base_sol.pqi','r'); % Phreeqc file serving as a basis for
modifications
fid2 = fopen('new_phreeqc.pqi','w'); % New Phreeqc file which will be created by
modifying the base file
compteur = 0; % describe the number of the line the program is running through
while ~feof(fid) % remplacement des quantités
    tline=fgets(fid) ;
    compteur = compteur + 1;
    if compteur == 9 % line for modifying mass water
        fprintf(fid2,'%s \n',[' -water ' num2str(m_eau) ' # kg']);
    elseif compteur == 13 % line for modifying the mole Mg(OH)2
        fprintf(fid2,'%s \n',[' -comp Brucite ' num2str(0.8*nfbrc)]);
    elseif compteur == 14 % line for modifying the mole Fe(OH)2
        fprintf(fid2,'%s \n',[' -comp Ama_Carlin ' num2str(0.2*nfbrc)]);
    elseif compteur == 21 % line for modifying the name of the file that will
contain all useful data of one simulation
        fprintf(fid2,'%s \n',[' ' num2str(T-273.15)]);
    else
        fwrite(fid2,tline);
    end
end
%% Input file to run PHREEQC
fid3 = fopen('input_command.txt','w'); % build an input file for running the
code (same as the entries in phreeqc)
fprintf(fid3,'%s\n',['new_phreeqc.pqi']);% Enter the name of the input file
fprintf(fid3,'%s\n',['new_phreeqc.out']);% Name of the output file
fprintf(fid3,'%s\n',['llnl_carlinAll2.dat']);% database
fclose all
%% run phreeqc from matlab
!phreeqc < input_command.txt
fid = fopen('output_temp','r');
data = textscan(fid, '%f%s%f%f%f%f%f%f%f%f', 'headerLines', 2); % read the data
from the file (10 floatings, 1 string), do not read the first line (headerline)
mSi = data{9};
mMg = data{10};
mH2_eq = data{11};
```

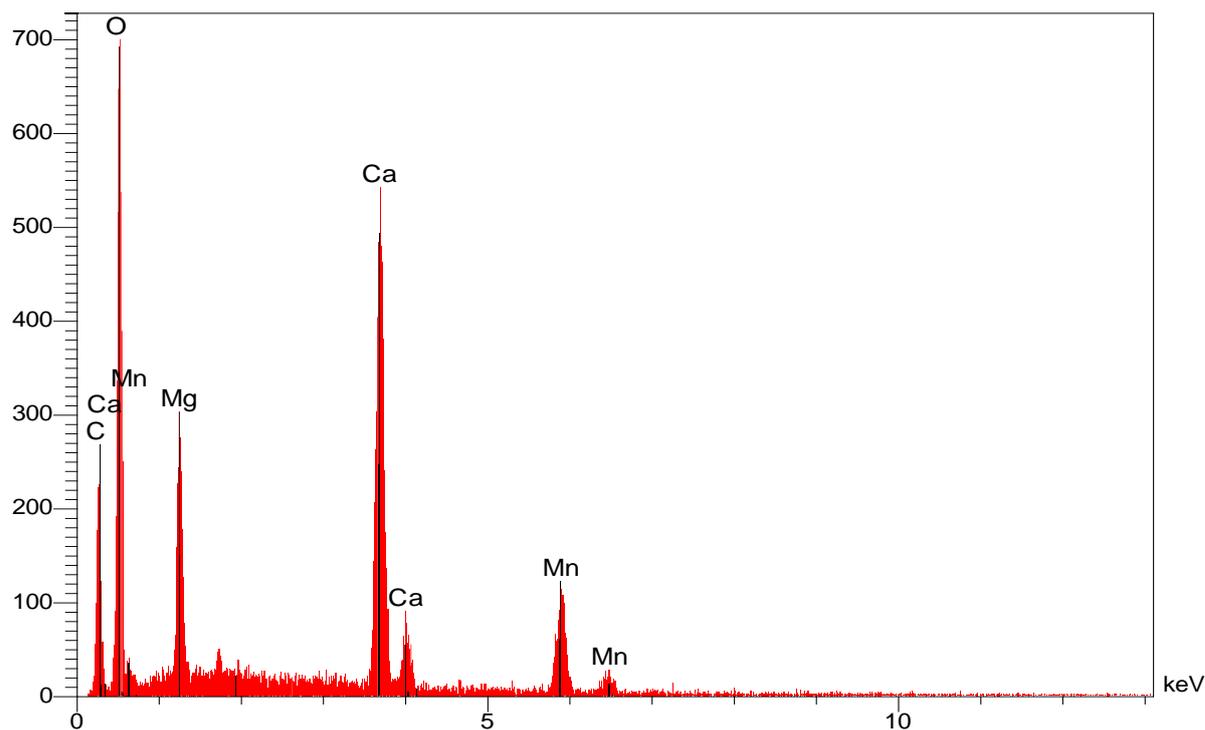
Annexe 3.3: Fonction permettant au code présenté en Annexe 3.2 de calculer la quantité d'H₂, de Si et de Mg dissous à chaque pas de temps à l'aide du logiciel PHREEQC.

3 Annexes de la Partie 4



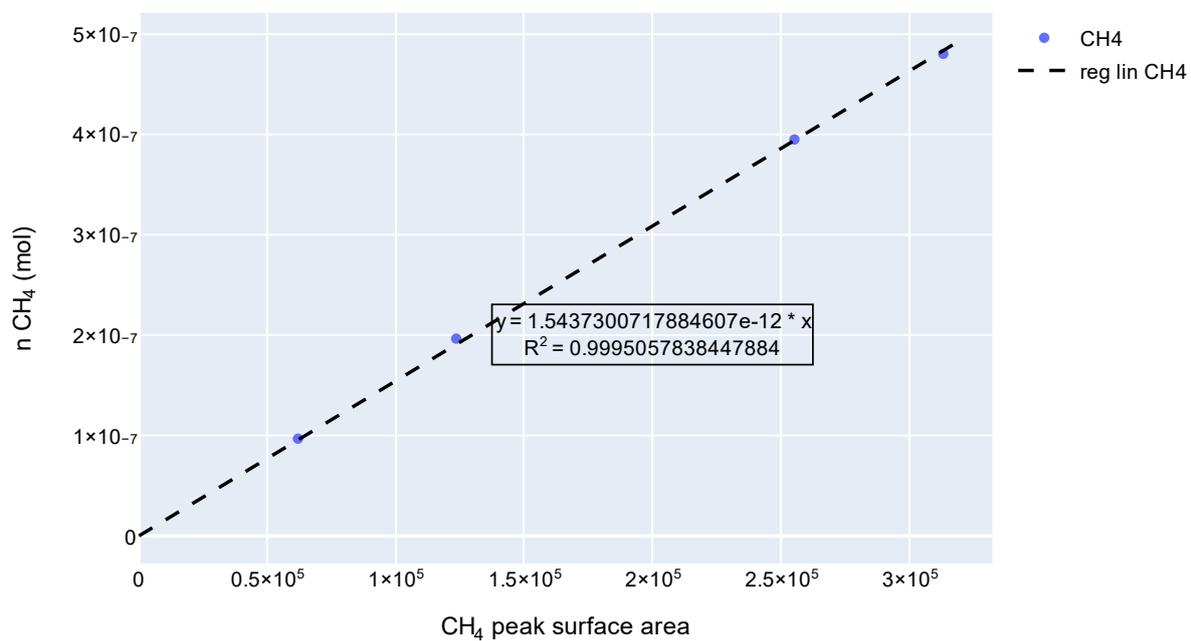
Elt	Ligne	Int	Erreur	P%	A%
O	Ka	1414.5	21.1155	48.82	62.35
Mg	Ka	1860.6	21.1155	27.20	22.86
Al	Ka	22.6	21.1155	0.38	0.29
Si	Ka	1150.1	21.1155	16.02	11.66
S	Ka	16.9	8.2686	0.27	0.17
Ti	Ka	0.7	0.3469	0.02	0.01
Cr	Ka	0.8	0.3469	0.03	0.01
Mn	Ka	0.7	0.3469	0.04	0.01
Fe	Ka	117.5	0.3469	7.08	2.59
Ni	Ka	1.3	0.3469	0.14	0.05
Total				100.00	100.00

Annexe 4.1 : Exemple d'identification d'une olivine de formule chimique $(Mg,Fe)_2SiO_4$ grâce aux pourcentages atomiques (A%) obtenus par EDS.

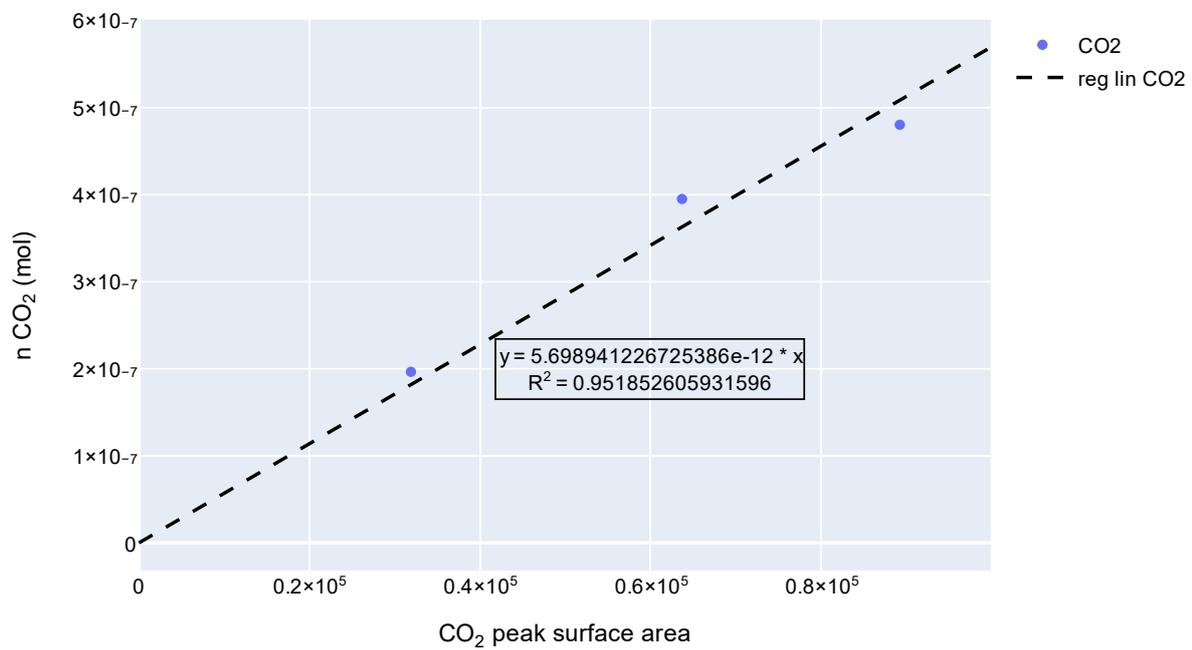


Elt	Ligne	Int	Erreur	P%	A%	Formule	Ox%	Cat#
C	Ka	29.3	2.9924	0.00	0.00		0.00	0.00
O				29.91	50.62		0.00	0.00
Mg	Ka	44.7	3.9499	12.52	13.94	MgO	20.75	0.00
Si	Ka	6.1	2.4230	1.28	1.24	SiO2	2.74	0.00
Ca	Ka	112.9	0.9324	35.41	23.92	CaO	49.55	0.00
Mn	Ka	26.0	0.5790	20.43	10.07	MnO	26.38	0.00
Fe	Ka	0.5	0.5790	0.44	0.21	FeO	0.57	0.00
				100.00	100.00		100.00	0.00

Annexe 4.2 : Exemple d'indentification d'une phase minérale carbonatée dans l'échantillon D5. Une formule minéralogique possible pourrait être celle de l'ankérite : $Ca(Mg,Mn,Fe)CO_3$.

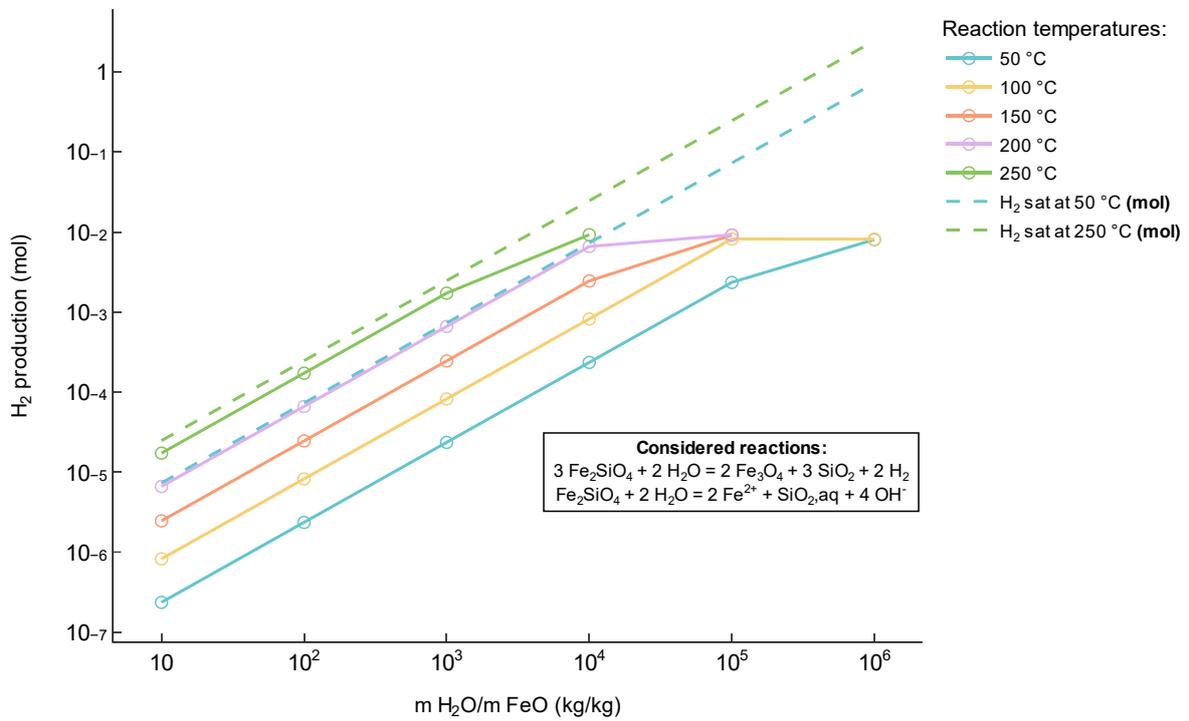


Annexe 4.3 : Courbe de calibration pour la quantification du gaz CH₄ avec le GC. Le nombre de mol de CH₄ injecté est calculé à partir de la concentration de 5% en CH₄ dans le gaz injecté.



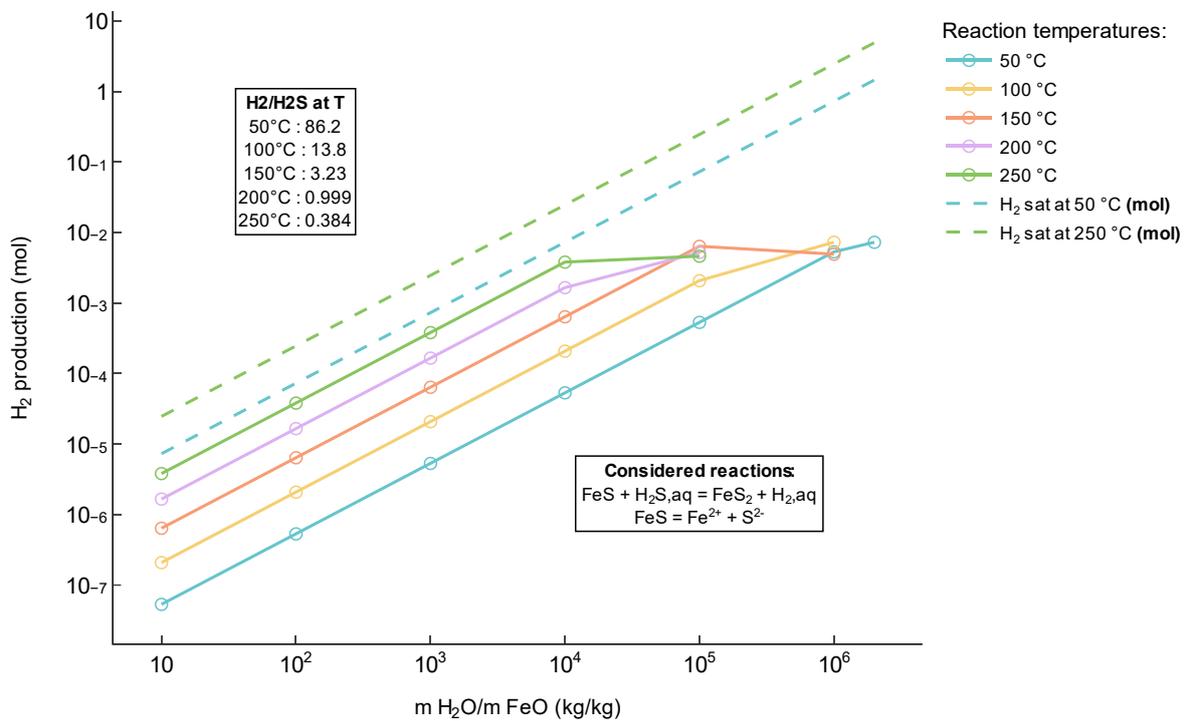
Annexe 4.4 : Courbe de calibration pour la quantification du gaz CO₂ avec le GC. Le nombre de mol de CO₂ injecté est calculé à partir de la concentration de 5% en CO₂ dans le gaz injecté.

H₂ generated by transforming fayalite into magnetite with different W/R ratios (for 1g of initial FeO, with 10 initial moles of quartz)



Annexe 4.5 : Production maximale d'hydrogène (en mol) au cours de l'altération hydrothermale de la fayalite en magnétite (en présence de quartz), pour des rapports massiques H₂O/FeO croissants et à différentes températures, prédite par des calculs thermodynamiques. Les ruptures de pente intervenant juste avant le dernier point des courbes indiquent les quantités d'eau pour lesquelles les fayalites sont totalement dissoutes. Les axes des abscisses et des ordonnées sont en logarithme base 10.

H₂ generated by transforming pyrrhotite into pyrite + magnetite with different W/R ratios (for 1g of initial "FeO")



Annexe 4.6 : Production maximale d'hydrogène (en mol) au cours de l'altération hydrothermale de la pyrrhotite en pyrite + magnétite, pour des rapports massiques H₂O/FeO croissants et à différentes températures, prédite par des calculs thermodynamiques. Les ruptures de pente intervenant juste avant le dernier point des courbes indiquent les quantités d'eau pour lesquelles les pyrrhotites sont totalement dissoutes. Les axes des abscisses et des ordonnées sont en logarithme base 10.