

## Hydrogène et Méthane hydrothermal : Enjeux scientifiques Une ressource potentielle nouvelle ?

Henri Bougault

La découverte de l'air inflammable, "sept à onze fois plus léger que l'air", est habituellement attribuée à Cavendish (1766). En réalité ce gaz fut décrit dès le 17<sup>ème</sup> siècle : il était produit par la réaction d'acides sur les métaux. Lavoisier établit la composition de l'eau en 1783 et donne à l'air inflammable de Cavendish le nom d' "hydrogène" - génère l'eau -. Dès la même année, par action de l'huile de vitriol (acide sulfurique) sur la limaille de fer, Jacques Charles fabrique de l'hydrogène en quantité suffisante pour faire voler un ballon, en remplacement de l'air chaud utilisé par les Frères Montgolfier. C'était la première application de l'hydrogène. Il faut ensuite attendre les années 1850 et la fabrication du gaz d'éclairage ou gaz à l'eau pour voir l'utilisation d'un mélange d'hydrogène, de méthane et d'oxyde de carbone pour l'éclairage public, puis comme source d'énergie (le gaz à tous les étages !) et comme matière première pour l'industrie. Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, juste avant la guerre 14-18, l'hydrogène est la matière première qui permet la production industrielle de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) suivant le procédé Haber Bosch et le développement des industries dérivées, les engrais, les explosifs, les colorants, puis de certains plastiques. La production industrielle de l'ammoniac, transformé en nitrate, prolonge le conflit de la Guerre 14-18 en fournissant à l'Allemagne la poudre à canon et les explosifs nécessaires à son effort de guerre alors même que les ressources traditionnelles en nitrates (principalement du Chili) ne lui sont plus accessibles.

Aujourd'hui, l'hydrogène industriel est principalement produit par "vaporeformage" d'hydrocarbures (principalement du méthane)<sup>1</sup>.

Les fluides hydrothermaux médio-océaniques contiennent de l'hydrogène à des concentrations de l'ordre de la dizaine de micromoles par kilogramme de fluide (mMol/kg) [Charlou et al., 2010] soit la vingtaine de milligrammes par kilogramme (mg/kg). Certains documents récents présentent cet hydrogène naturel comme une alternative future à l'énergie produite par les hydrocarbures fossiles réglant ipso facto le problème de l'émission de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère.

Qu'est-ce que cet hydrogène hydrothermal ? Quels en sont les enjeux scientifiques ? Représente-t-il une ressource potentielle future ?

### **L'hydrothermalisme à l'axe des Dorsales médio-océaniques.**

Le système "Dorsale médio-océanique" parcourt le globe sur plus de 60 000 km. Suivant le concept de la Tectonique des plaques et de l'expansion des fonds océaniques, c'est le lieu de création de la surface du globe (Fig. 1) : cette croûte terrestre se détruit dans les zones de subduction dont l'exemple type est la fosse du Japon (Fig. 2). A la fin des années 1970, on découvrait dans l'océan un panache d'hélium 3 [Lupton et al., 1977] enraciné sur l'axe de la dorsale des Galapagos, un peu plus tard sur la dorsale du Pacifique Est: Le  $\delta^3\text{He}^2$

---

<sup>1</sup> La production d'hydrogène par « Vaporeformage » repose sur les deux réactions suivantes :

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$  et  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ .

<sup>2</sup> Le rapport isotopique  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , qu'on note  $\delta^3\text{He}$ , du manteau terrestre est très différent du  $\delta^3\text{He}$  de l'Atmosphère et de l'Océan. Le  $\delta^3\text{He}$  du manteau détecté au droit de la dorsale signe ainsi les échanges entre l'océan et le substratum océanique.

fut le premier "traceur" océanique à donner une image des échanges entre l'océan et le substratum océanique avant la découverte de la première source hydrothermale<sup>3</sup>.

Les géophysiciens s'étaient intéressés au flux de chaleur associé à ce système Dorsale, mais personne n'avait prévu que l'échange thermique entre la Dorsale médio-océanique et l'océan puisse se présenter sous la forme de sources chaudes dont la température peut atteindre 400°C (Fig. 3). La découverte des sources hydrothermales au cours des années 1977 - 1979 [Corliss et al., 1979] [Francheteau et al., 1979] [Spiess et al., 1980] fut une avancée majeure dans la connaissance des grands fonds océaniques. Les manifestations biologiques associées à ces sources hydrothermales ouvraient de nouveaux champs de recherche en biologie et en microbiologie. Au contact de l'eau de mer, les fluides hydrothermaux précipitent des sulfures de fer, de cuivre, de zinc et d'autres métaux de la chimie du soufre. Pour les Géosciences, la découverte de la formation des Amas Sulfurés Hydrothermaux médio-océaniques expliquaient la formation des amas sulfurés exploités à terre et ouvrait un nouveau volet de la métallogénie océanique<sup>4</sup> [Bougault, 1982].

Au cours des années 1980 – 1990, la description des diverses formes de ces échanges hydrothermaux a constitué l'objectif principal des recherches consacrées à l'étude de l'hydrothermalisme océanique. Il y avait en effet de bonnes raisons de penser que les propriétés des fluides, des dépôts hydrothermaux et des manifestations biologiques puissent ne pas être identiques sur des milliers de kilomètres tout le long du système Dorsale. Une Dorsale à taux d'expansion<sup>5</sup> rapide (jusque 18 cm/an) est un haut topographique (en anglais : Rise, ex : East Pacific Rise) tandis qu'une Dorsale lente (taux d'expansion inférieur à 4 cm/an) est caractérisée par une vallée axiale dont la profondeur peut dépasser 2000 mètres (Fig. 1). Taux d'expansion, morphologie, mais aussi "zones de fracture", des structures transverses qui peuvent décaler l'axe de la dorsale de plusieurs centaines de kilomètres, des dorsales dans un contexte particulier dit "arrière – arc"<sup>6</sup>, la nature des roches volcaniques, les affleurements des roches du manteau, les sédiments qui recouvrent les segments de Dorsale situés à proximité d'un continent, l'influence d'un point chaud<sup>7</sup>, étaient autant de paramètres à prendre en compte pour décrire la diversité probable de ces échanges hydrothermaux entre l'Océan et le substratum océanique. A ces paramètres, il convient encore d'ajouter le temps : la variabilité des propriétés des fluides et des dépôts au cours de la vie d'un système hydrothermal. L'un des enjeux de ce programme de recherche – en lien avec cet article pour l'hydrogène et le méthane – fut de trouver des interactions directes entre l'Océan et le manteau, interaction entre l'eau et les péridotites<sup>8</sup>. De tels sites ont été découverts sur la Dorsale médio-atlantique [Rona et al., 1987] [Batuev et al., 1994] [Bougault et al., 1998]

Ayant choisi d'étudier un contexte particulier, une Dorsale à taux d'expansion lent par exemple, la découverte d'un nouveau site hydrothermal était, et est encore aujourd'hui, "chercher une aiguille dans une botte de foin". La visibilité à partir d'un submersible n'est que

---

<sup>3</sup> Dès les années 1940, une campagne suédoise, à bord du Navire de Recherche l'Albatros, avait permis de détecter des anomalies de température dans les fosses de la Mer Rouge. Des chercheurs russes avaient également mis en évidence la présence de fer et de manganèse dans les sédiments de part et d'autre de la Dorsale du Pacifique Sud dont les concentrations décroissent avec la distance à l'axe de la Dorsale.

<sup>4</sup> Métallogénie : discipline des Sciences de la Terre qui s'intéresse à la formation des gisements métallifères.

<sup>5</sup> La vitesse de création de la croûte terrestre (océanique) n'est pas uniforme. Un segment de dorsale est caractérisé par son taux d'expansion : ce taux varie de 1 à 18 cm/an.

<sup>6</sup> Dorsale « arrière-arc » : système d'ouverture océanique particulier localisé à l'arrière d'une zone de subduction.

<sup>7</sup> Point chaud : remontée de matériel du manteau enracinée à l'interface noyau-manteau. L'exemple type est la chaîne volcanique d'Hawaï. La lithosphère océanique est une sorte de « tapis roulant » au dessus de ce point chaud fixe : les volcans alignés situés à l'Est d'Hawaï sont de plus en plus vieux.

<sup>8</sup> Le plancher océanique est constitué de basaltes, sur une épaisseur variable de l'ordre de deux kilomètres. Le manteau sous-jacent (depuis l'interface noyau – manteau à 3000 km de profondeur) est constitué de péridotites, un assemblage de minéraux ferromagnésiens. Ces roches sont dites « ultrabasiques », ce qui signifie à faible teneur en silice, par rapport aux roches « acides » à haute teneur en silice (granits).

de quelques mètres : il convenait donc d'utiliser un autre moyen pour localiser des zones potentiellement actives au plan hydrothermal, avant d'utiliser un submersible ou un ROV<sup>9</sup> pour des études de sites et l'échantillonnage. A l'instar des panaches d'hélium dans l'océan mis en évidence avant la découverte des sources hydrothermales, les anomalies créées dans la colonne d'eau par les apports des sources hydrothermales seront utilisées. Les trois traceurs principaux des sites hydrothermaux actifs sont le  $\delta^3\text{He}$  (évoqué ci-dessus), le manganèse ( $\text{Mn}^{2+}$ ) et le méthane ( $\text{CH}_4$ ). Ces éléments ou composés sont rapidement dilués, mais leurs concentrations dans les fluides (plus de un million de fois supérieures à leurs concentrations dans l'eau de mer) permet la détection d'un site actif jusqu'à une distance d'une dizaine de miles. La durée de vie de ces traceurs dans l'eau de mer est un paramètre complémentaire très utile. La durée de vie de  $\delta^3\text{He}$  est infinie due à l'absence de réactivité chimique de l'hélium :  $\delta^3\text{He}$  est donc uniquement fonction de la dilution. Le manganèse s'oxyde (de  $\text{Mn}^{2+}$  à  $\text{MnO}_2$ ) plus rapidement que le méthane (action des micro-organismes). Des anomalies  $\delta^3\text{He}$  indiquent une zone hydrothermale active : de fortes valeurs de  $\text{CH}_4$ , et surtout de Mn indiquent la proximité d'un site actif. Un autre traceur, dont la durée de vie est encore plus courte que celle du manganèse, aurait pu être utilisé : l'hydrogène.

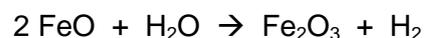
### Hydrogène et méthane hydrothermal : le gaz à l'eau.

Le méthane naturel est habituellement synonyme de matière organique et de dégradation de la matière organique. L'émission de ce gaz ainsi que celle de l'hydrogène à l'axe des dorsales médio-océaniques, dans ce désert minéral fait de basaltes et d'affleurements de roches du manteau (les péridotites)<sup>8</sup>, a tout lieu de surprendre.

La présence d'hydrogène dans les fluides hydrothermaux est le résultat d'une réaction bien connue des géologues : la réaction de serpentinitisation, une réaction entre l'eau et les minéraux ferromagnésiens. L'olivine, le minéral principal des péridotites du manteau<sup>8</sup>, est transformée en serpentine (un minéral silicaté hydroxylé de la même famille que l'amiante) et en magnétite (oxyde de fer) avec production d'hydrogène.



Pour le chimiste, il s'agit tout simplement d'une réaction d'oxydoréduction : la réduction de l'eau par le fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) contenu dans les minéraux ferromagnésiens des péridotites et dans les roches volcaniques, y compris dans les verres volcaniques. Cette réaction s'écrit :

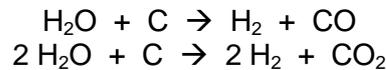


Rappelons que pour établir la composition de l'eau, Lavoisier avait utilisé une réaction similaire, le fer étant utilisé à l'état métal. Il avait fait couler de l'eau sur un canon de fusil chauffé au rouge et avait récupéré le gaz formé : l'hydrogène.

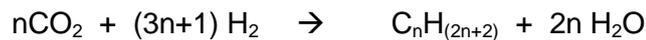
La réaction de serpentinitisation est exothermique : elle peut donc s'auto-entretenir. La pérennité de cette réaction eau - roche tient à la pérennité du circuit hydrothermal : obturation des fissures et microfissures par la formation de précipités et réactivation du circuit hydrothermal par la sismicité / microsismicité. La quantité d'hydrogène produite par  $\text{km}^3$  de péridotite serpentinitisée au tiers de sa capacité de réaction est de l'ordre de  $10^6$  tonnes. Cette réaction se développe au cours de plusieurs milliers d'années, voire bien d'avantage : on pense que ces réactions se poursuivent tout au long de la durée de vie de la croûte océanique, jusqu'à sa destruction dans une zone de subduction.

<sup>9</sup> ROV : Remote Operated Vehicle. Engin télé-opéré relié au bateau par un câble électro porteur.

Dans le domaine industriel, la fabrication du gaz à l'eau au 19<sup>ème</sup> et au 20<sup>ème</sup> siècle fournit une sorte d'analogie aux réactions hydrothermales. L'agent réducteur n'est évidemment pas le fer ferreux : c'est le carbone (charbon). L'eau est décomposée par le charbon en produisant de l'hydrogène (H<sub>2</sub>), de l'oxyde de carbone (CO) ou du gaz carbonique (CO<sub>2</sub>).



Une suite de réaction à partir du carbone, de l'oxyde carbone (CO), du gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) et de l'hydrogène conduit à la composition du gaz à l'eau : hydrogène (H<sub>2</sub>), oxyde de carbone (CO), méthane (CH<sub>4</sub>), éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) et des hydrocarbures en quantité moindre formés par polymérisation suivant des réactions de Fischer et Tropsch :



Pour la fabrication industrielle du gaz à l'eau, le carbone est à la fois l'agent réducteur de l'eau et la source de carbone pour la formation des hydrocarbures. Pour les gaz hydrothermaux, comme on l'a vu, l'agent réducteur pour produire l'hydrogène à partir de l'eau est le fer ferreux contenu dans les roches. La source de carbone pour la genèse du méthane et autres hydrocarbures est le CO<sub>2</sub> contenu à l'état dissous dans les verres volcaniques et les péridotites (principalement dans l'olivine). Le CO<sub>2</sub> contenu dans les péridotites n'est pas un composé rare : sa concentration est de l'ordre de 0.1%. La quantité de CO<sub>2</sub> libérée par km<sup>3</sup> de péridotite serpentinisée à 1/3 est de l'ordre de 10<sup>6</sup> tonnes. Comme pour l'hydrogène, il convient de tenir compte du facteur temps nécessaire (à l'échelle géologique) pour que ces réactions se développent dans le milieu naturel.

Cette analogie entre la fabrication industrielle du gaz à l'eau et le phénomène de serpentinitisation aide à comprendre la présence d'hydrogène et de méthane dans ces gaz naturels hydrothermaux. L'analogie entre la fabrication du gaz à l'eau et les processus qui accompagnent la réaction de serpentinitisation ne se limite pas là. Le graphite a été trouvé dans les fluides hydrothermaux [*Jedwab and Boulègue*, 1984]. L'éthane et le propane accompagnent le méthane. Des hydrocarbures saturés (jusqu'à 29 atomes de carbone) produits par des réactions de Fisher Tropsch ainsi que des acides carboxyliques et des esters ont été identifiés [*Holm and Charlou*, 2001]. Ces découvertes apportent des éclairages nouveaux pour certaines grandes thématiques scientifiques ou vis-à-vis de l'origine de certaines ressources, déjà exploitées ou potentielles :

- L'origine de la vie
- L'origine abiotique<sup>10</sup> probable de certains pétroles
- L'hydrogène et le méthane hydrothermal source d'énergie et / ou matière première potentielle.

## Origine de la vie

Les éléments ou molécules présents dans les fluides hydrothermaux ne se limitent pas à l'hydrogène, au carbone, au méthane et à des molécules organiques plus complexes. Il faut ajouter le soufre, sous forme d'hydrogène sulfuré ou d'ions S<sup>-</sup>, et l'azote sous forme N<sub>2</sub> et sous forme réduite NH<sup>4+</sup>. Le soufre (S<sup>-</sup>) est responsable de la formation des amas sulfurés (Fe, Cu, Zn et autres métaux de la chimie du soufre). H<sub>2</sub>S et S<sup>-</sup> sont également la source d'énergie utilisée par des bactéries qui vivent en symbiose avec certains animaux présents autour des sources hydrothermales, tels les vers vestimentifères. Ces vers découverts en 1977 sur la Dorsale des Galapagos [*Corliss et al.*, 1979] se révéleront être le pre-

<sup>10</sup> Abiotique : sans contribution de la matière vivante.

mier indice hydrothermal découvert sur le fond. Hydrocarbures, azote, soufre, phosphore (élément mineur dans les roches du manteau et dans les roches volcaniques) autant d'ingrédients nécessaires à la synthèse de molécules prébiotiques.

Marcelin Berthelot, en réalisant la synthèse de l'alcool éthylique à partir des éléments Carbone et Hydrogène, avait mis un terme au débat de la deuxième moitié du 19<sup>ème</sup> siècle sur la théorie (ou dogme) de la Force Vitale : sans l'intervention de Dieu, point de vie, point de composés organiques. Clémenceau, qui n'était pas spécialement porté à défendre la religion, n'était-il pas monté à la tribune de l'Assemblée Nationale pour défendre Pasteur, tête de file des tenants de la Force Vitale. Au début des années 1950, Stanley Miller était nobélisable pour avoir synthétisé des acides aminés à partir des éléments chimiques. Il avait repris les expériences de Berthelot en étudiant les composés formés par décharges électriques dans les gaz<sup>11</sup>. Mais Stanley Miller était farouchement opposé à l'hypothèse suivant laquelle une cellule de convection hydrothermale à l'axe d'une dorsale pourrait être à l'origine de la vie [Allemand, 2003]. Cette hypothèse était en effet supportée par la découverte des bactéries hydrothermales thermophiles. Stanley Miller faisait valoir avec à propos que les molécules organiques nécessaires à l'apparition de la vie ne sont pas stables à la température des fluides hydrothermaux (jusque 400°C). Il oubliait la température de l'arc électrique que Berthelot et lui-même avaient utilisé pour leurs synthèses, et qu'à l'image de la synthèse de l'alcool éthylique par Berthelot, la synthèse d'une molécule organique ne se fait pas en une seule étape. Plusieurs étapes sont nécessaires dans des conditions opératoires qui peuvent être très différentes. Une cellule de convection hydrothermale offre précisément des conditions de pression et de température variées ainsi que des supports physiques et des catalyseurs variés (ex : la chromite et la magnétite sont des catalyseurs de polymérisation) : *"The discovery of FTT reactions in ultramafic hydrothermal systems on Earth provides an alternative pathway for the formation of early membranes and the origin of life"* [Holm and Charlou, 2001]. Un contexte particulier, du point de vue de la diversité des conditions de synthèse de molécules organiques, retient une attention particulière : il s'agit du contexte d'ouverture continentale et de début d'"océanisation" [Le Pichon and Sibuet, 1981] [Boillot and Coulon, 1998]. A l'ouverture continentale sensu stricto succède la phase d'océanisation avec l'apparition d'un substratum océanique [Sibuet et al., 1995] (Fig.4). Avant l'apparition de la vie, le bassin d'ouverture est rempli de sédiments minéraux (dépourvus de matière organique biogénique) provenant de l'érosion continentale. Outre la synthèse de molécules organiques produites dans la croûte océanique sous-jacente, à l'image de ce qu'on connaît à l'axe d'une dorsale actuelle (Fig. 1), cette colonne sédimentaire offre une diversité de conditions, de supports, de température et de pression favorable à des synthèses organiques complémentaires.

La convection hydrothermale est une source potentielle de synthèse de molécules prébiotiques. Le bassin formé dans le contexte d'ouverture continentale et de début d'océanisation offre une diversité de conditions de synthèses. Les conditions d'apparition de la vie pourraient ainsi être réunies dès que l'eau apparaît sur une planète dont la surface se renouvelle suivant la théorie de la tectonique des plaques et d'expansion des fonds océaniques.

### **Pétrole abiotique, cracking et hydrocracking.**

Un contexte classique de formation du pétrole est un bassin d'ouverture continentale au stade d'océanisation (Fig. 4). C'est le contexte géodynamique évoqué ci-dessus, à la différence près que, la vie s'étant déjà développée sur Terre, les sédiments contiennent de la matière organique d'origine continentale et océanique. La théorie classique veut que le pétrole se forme par la maturation de cette matière organique (cracking des hydrocarbures

---

<sup>11</sup> Marcelin Berthelot a réalisé la synthèse de l'alcool éthylique en plusieurs étapes. La première d'entre elles fut la synthèse de l'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) par décharge électrique dans l'hydrogène entre électrodes de carbone : le dispositif utilisé est connu sous le nom d' « Œuf de Berthelot ».

lourds en hydrocarbures plus légers sous action de la température) et transport de fluides jusqu'à une formation sédimentaire, dont la configuration est telle qu'elle sert de "réservoir". Dans ce contexte de bassin sédimentaire en début d'ouverture océanique, la chaleur nécessaire au cracking de la matière organique est apportée par la croûte océanique sous-jacente en formation. C'est le contexte géodynamique type qui prévalait lors de la formation des gisements exploités aujourd'hui sur les marges atlantiques de l'Afrique et de l'Amérique du sud. Les modèles utilisés jusqu'à un passé récent supposaient que le transfert de chaleur responsable du cracking de la matière organique dans le sédiment était conductif. En réalité, il est très probablement convectif, la chaleur étant transmise par les fluides hydrothermaux qui circulent au travers du substratum océanique sous-jacent et la colonne sédimentaire.

Les réactions qui se développent dans les fluides hydrothermaux du substratum océanique (croûte et manteau) qui supporte la couche sédimentaire sont les mêmes que celles qui sont actuellement identifiées à l'axe d'une dorsale classique. Les réactions de polymérisation de type Fisher Tropsch peuvent continuer à se développer dans la colonne sédimentaire à partir du CO<sub>2</sub>, du méthane et de l'hydrogène hydrothermal. Poursuivant l'analogie avec l'industrie, une partie du pétrole naturel pourrait ainsi se former suivant des réactions tout à fait comparables à celles qui sont utilisées pour la fabrication de l'essence synthétique, suivant le procédé précisément mis au point par les deux chimistes allemands, Fischer et Tropsch dans les années 1920. Ainsi, une partie du pétrole produit dans le bassin sédimentaire pourrait être abiotique (littérature abondante : i.e. [Szatmari, 1989]).

Un autre procédé mis au point à la même époque par Friedrich Bergius consiste à faire réagir de l'hydrogène avec du charbon et des goudrons : la première usine fut mise en service en 1927. Il s'agit d'un hydrocracking, dont le principe consiste à casser des liaisons carbone – carbone accompagné ou suivi d'une hydrogénation. De la même façon, la matière organique contenue dans la colonne sédimentaire peut être "craquée" et hydrogénée sous l'effet de la chaleur et de l'hydrogène apportés par les fluides hydrothermaux. Dans le contexte de bassin sédimentaire en début d'ouverture océanique, une partie du pétrole pourrait ainsi résulter d'un hydrocracking (chaleur et hydrogène) plutôt que d'un simple cracking (chaleur) de la matière organique [Welhan and Lupton, 1987].

En réalité, il n'y a pas lieu de considérer d'une part les réactions de polymérisation et d'autre part l'hydrocracking. La colonne sédimentaire contient la matière organique biogénique : la croûte océanique sous-jacente apporte la chaleur, l'hydrogène, le CO<sub>2</sub>, le méthane ainsi que d'autres hydrocarbures. Dans la colonne sédimentaire, une suite de réactions de polymérisation et d'hydrocracking se produisent et atteignent des situations d'équilibre suivant les conditions des milieux traversés par les fluides : la variabilité des propriétés des bruts d'un site à l'autre est une fonction de la variabilité de ces conditions, des propriétés des fluides et de la matière organique initiale.

Les découvertes actuelles concernant l'hydrothermalisme à l'axe d'une dorsale médio-océanique et le concept de formation du pétrole dans un contexte de bassin d'ouverture océanique conduit à un schéma nouveau qui contribue à une nouvelle interprétation de certaines propriétés du pétrole. Une littérature abondante existe sur le sujet : plusieurs publications font état d'interactions entre le méthane et l'hydrogène produits par serpentinisation au cours de la genèse du pétrole (i.e. : [Coveney et al., 1987] [Szatmari, 1989]). Bien que difficile à modéliser [Konn et al., 2008], les variations de  $\delta^{13}\text{C}^{12}$  en fonction du nombre d'atomes d'une chaîne carbonée dans les bruts de pétrole pourraient ainsi trouver une interprétation. La chaleur apportée par le substratum océanique ne serait pas le seul paramètre à considérer pour rendre compte de la transformation de la matière organique sédimentaire. Il convient d'y ajouter les propriétés des fluides circulant dans le substratum océanique et la colonne sédimentaire, dont précisément les concentrations en hydrogène, en méthane et en CO<sub>2</sub>.

Historiquement, les "Plutoniens" ont développé une théorie abiotique du pétrole en proposant son origine dans le manteau terrestre, tandis que les "Neptuniens" défendaient

---

<sup>12</sup> Le rapport  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  d'un produit organique, qu'on note  $\delta^{13}\text{C}$  (écart de par rapport à un standard), est fonction de la source de carbone (i.e. atmosphère ou manteau terrestre) et de la nature des processus qui ont conduit à l'élaboration d'une molécule organique (i.e. cracking ou polymérisation).

une origine exclusivement biogénique du pétrole, la théorie classique. Des scientifiques aussi célèbres que Gay-Lussac ou Berthelot ont défendu la théorie abiotique. La théorie russo-ukrainienne du pétrole abiotique proposée par Nikolai Kudryavtsev en 1951 fut reprise par Thomas Gold récemment [Gold and Soter, 1982] [Gold, 2001]. Loin d'avaliser l'une ou l'autre de ces théories, les connaissances acquises sur les échanges hydrothermaux océaniques, dont leur contenu en hydrogène et en méthane, permettraient de formuler une théorie impliquant à la fois un hydrogène et un méthane issus du manteau et la matière organique biogénique sédimentaire.

A noter, voir plus loin, qu'en termes d'intérêt énergétique, l'hydrogène hydrothermal se trouverait implicitement incorporé et stocké dans le réservoir de pétrole.

## L'hydrogène hydrothermal : une ressource potentielle du futur ?

De l'hydrogène naturel ! Une énergie sans production de gaz à effet de serre, et accessoirement une matière première pour l'industrie de l'ammoniac et ses industries dérivées ! Certains documents récents [Ifremer, 2011] [Charlou, 2009] présentent l'hydrogène hydrothermal comme une ressource énergétique potentielle du futur. Qu'en est-il ?

La première observation concerne la teneur en hydrogène et en méthane des sources hydrothermales connues à ce jour : quelques dizaines de millimoles par litre pour l'hydrogène. Un site hydrothermal composé de quelques dizaines de sources (le débit d'une source étant de l'ordre dix litres par seconde) ne saurait donc en l'état actuel des connaissances représenter une ressource en hydrogène. En terme énergétique, la puissance géothermique d'une source hydrothermale (la température peut atteindre 400°C) est de l'ordre de 10 MW, soit 200 fois supérieure à la puissance représentée par son contenu en hydrogène. En termes de ressource énergétique, l'intérêt des sources hydrothermales connues résiderait donc d'abord dans leur énergie géothermique. La mise en valeur de cette énergie géothermique serait d'abord conditionnée par la distance d'un site hydrothermal au lieu d'utilisation de l'énergie<sup>13</sup>.

Pour que l'hydrogène hydrothermal puisse présenter un caractère de ressource, trois hypothèses peuvent être envisagées

- des teneurs en hydrogène des fluides hydrothermaux beaucoup plus élevées que celles connues à ce jour
- un stockage naturel de l'hydrogène à partir des sources actuellement connues
- faire circuler de l'eau dans un massif ultrabasique et récupérer l'hydrogène formé : il va sans dire que cette dernière hypothèse serait mise en œuvre sur une formation ultrabasique émergée.

Il est probable qu'il existe des fluides hydrothermaux dont la concentration en hydrogène est supérieure à celle qu'on connaît aujourd'hui : la concentration la plus élevée répertoriée à ce jour est 19 mMol/kg [Charlou et al., 2010]. De là à imaginer une concentration qui en ferait une ressource "exploitable", il y a un grand pas à franchir. Pour parler de "ressource" il faudrait que les concentrations en hydrogène des fluides hydrothermaux soient supérieures de plusieurs ordres de grandeur. A titre indicatif, ainsi qu'évoqué plus haut, pour que la puissance énergétique en hydrogène d'une source soit équivalente à sa puissance énergétique géothermique, sa concentration en hydrogène devrait être de l'ordre de 200 fois supérieure à la concentration la plus élevée connue à ce jour, soit 4 Mol/kg ou 8 grammes par litre. On est tenté de faire un parallèle historique avec certaines propositions faites après la découverte des sources hydrothermales. André Giraud, alors Ministre de l'Industrie, avait suggéré de capter les sources hydrothermales pour en extraire les métaux valorisables (cuivre, zinc, argent ...). Le projet avait été jusqu'à l'élaboration de plans pour la construction

---

<sup>13</sup> Ce sujet a fait l'objet d'un travail exploratoire par un binôme d'Elèves-Ingénieurs de l'Ecole des Arts et Métiers au cours des années 1980.

d'un navire dédié. En réalité, l'accès à ces fluides hydrothermaux était un grand progrès pour la connaissance de la formation des gisements d'amas sulfurés : encore faut-il laisser le temps à la nature pour terminer son œuvre, stocker et disposer d'une ressource potentielle sous la forme d'amas sulfurés. Les concentrations en métaux des fluides hydrothermaux sont de loin très insuffisantes pour considérer ces fluides comme une ressource. Il en est de même pour l'hydrogène. Il faut prendre en compte la notion de stockage, sous forme de précipités de sulfures pour les métaux, sous la forme d'un réservoir, (quel réservoir ?), pour l'hydrogène.

A l'axe d'une dorsale médio-océanique - une structure en expansion par définition ouverte - et en l'absence de sédiments, il n'y a aucune perspective d'accumulation de gaz hydrothermaux dans un réservoir. Ces gaz sont dispersés dans l'océan : méthane et hydrogène sont très rapidement oxydés par des processus bactériens<sup>14</sup>. Dans un contexte de dorsale sédimentée, l'hypothèse de la formation de pétrole abiotique et d'hydrocracking a été présentée au cours du paragraphe précédent. Un équivalent actuel est le bassin de Gyamas au sud de la Californie : l'existence d'huile associée aux sites hydrothermaux sous-jacents est rapportée [Simoneit, 1985]. Dans ce type de contexte, le méthane et l'hydrogène peuvent être stockés dans un réservoir pétrolier sous la forme d'hydrocarbures, liquides ou gazeux.

Plusieurs publications font état de production de méthane et d'hydrogène par serpentinisation dans un contexte très différent : le contexte de subduction (Fig. 2) i.e : [Neal and Stanger, 1983]. L'eau de la plaque qui subducte percolerait au travers du manteau obducté : la réaction de serpentinisation produirait le méthane et l'hydrogène à l'origine des "Fuegos Eternos" observés aux philippines [Abrajano et al., 1988]. C'est un contexte géologique beaucoup plus complexe que ceux évoqués jusqu'ici. Vis-à-vis de la question de ressource potentielle en hydrogène, il paraît difficile d'en évaluer la réalité. Transfert direct de l'hydrogène et du méthane formé dans le manteau obducté vers la surface ? Possibilité de réservoirs et/ou d'interaction avec les sédiments présents sur la plaque obductée ?

La dernière hypothèse est une production artificielle d'hydrogène en utilisant la réaction de serpentinisation. Il s'agirait de production d'hydrogène par circulation forcée d'eau dans une formation ultrabasique émergée. Ce serait, dans son principe, l'équivalent de la fabrication du gaz à l'eau en utilisant le fer ferreux contenu dans les minéraux ferromagnésiens au lieu du charbon. Le charbon était extrait : les roches ultrabasiques du manteau seraient "exploitées" in situ dans un massif ophiolitique<sup>15</sup> (Fig. 2). Ce type de projet fait actuellement l'objet de programmes de recherches amont. On étudie les cinétiques de la réaction de serpentinisation et l'influence de la réaction sur la perméabilité des roches. L'aluminium serait un catalyseur de la réaction dont la vitesse pourrait être augmentée d'un facteur 10 à 100. Les minéraux hydroxylés formés (la serpentine) diminuent très rapidement la porosité de la roche. Ce projet est très attrayant tant du point de vue de son principe que sur le plan politique : le nouveau gaz à l'eau serait un combustible sans CO<sub>2</sub> ! De quoi revoir la loi récente sur l'interdiction de la fracturation hydraulique ! Des équipes françaises travaillent sur le sujet, à Montpellier et à Lyon<sup>16</sup>.

---

<sup>14</sup> Au droit de l'axe d'une dorsale hydrothermalement active, l'étude de l'ADN dans la colonne d'eau montre l'existence d'une activité biologique qu'on ne retrouve pas à l'écart de la dorsale. Cette signature ADN est attribuée à la microfaune qui utilise l'hydrogène et le méthane hydrothermal dispersé dans la colonne d'eau.

<sup>15</sup> Ophiolite : croûte océanique et manteau obducté par le jeu de la tectonique des plaques (Fig. 2)

<sup>16</sup> La formation Géosciences, UMR 5253 à Montpellier, le Laboratoire des Sciences de la Terre, UMR 5570 à Lyon, l'Institut de la Catalyse IRCELYON, UMR 5256 à Lyon.

## Conclusion

La découverte de l'hydrothermalisme océanique a ouvert de nouvelles perspectives pour la recherche en biologie et en géosciences. Une dizaine d'années après la découverte de la première source hydrothermale, la première application a été le séquençage de l'ADN : en utilisant des molécules extraites des bactéries thermophiles<sup>17</sup> hydrothermales : on en connaît les applications en médecine, pour la police scientifique...

La découverte de ces échanges hydrothermaux a permis de comprendre la genèse des amas sulfurés "volcano-sédimentaires", un concept immédiatement intégré pour la prospection et l'exploitation d'origine sous-marines. Depuis une vingtaine d'années, des compagnies minières s'intéressent à la prospection et envisagent l'exploitation de gisements sous-marins. L'ISA (International Seabed Authority), une émanation de l'ONU, vient d'attribuer des permis d'exploration d'amas sulfurés sur de larges surfaces de part et d'autre de l'axe des dorsales.

L'intérêt pour l'hydrogène hydrothermal en tant que ressource potentielle est plus récent. L'hydrogène naturel, combustible propre, sans production de CO<sub>2</sub>, serait en effet une solution élégante au problème de l'énergie. Néanmoins, sauf à découvrir un site extraordinaire, ce qui n'est pas à exclure en géologie, il est peu probable qu'on puisse qualifier cet hydrogène hydrothermal de "ressource", fût-elle potentielle, en l'état actuel des connaissances et dans le contexte classique d'ouverture océanique actuel. Les documents qui utilisent le qualificatif "ressource" ne sont assortis d'aucune hypothèse. Par contre, d'autres contextes géologiques peuvent permettre le stockage de cet hydrogène hydrothermal. Le plus probable est le contexte d'ouverture initiale océanique, un contexte de genèse des gisements de pétrole : l'hydrogène se trouverait stocké dans les réservoirs pétroliers après une combinaison de réactions de polymérisation et d'hydrocracking. Un deuxième contexte, celui-là plus complexe, concerne les zones de subduction : les percolations d'hydrogène et de méthane qu'on y rencontre (los Eternos Fuegos) méritent qu'on y accorde attention. Enfin, la fabrication artificielle d'hydrogène par circulation forcée d'eau dans un massif ultrabasique constituerait un équivalent moderne de la fabrication du gaz à l'eau. Les études en sont au stade de recherches amont.

## Références

- Abrajano, T.A., Sturchio N.C., Bohlke J.K., G.L. Lyon, R.J. Poreda, and S. C.M., Methane-hydrogen gas seeps, Zambales ophiolite, Philippines : deep or shallow origin, *Chemical Geology*, 71, 211-222, 1988.
- Allemand, L., Stanley Miller : "L'apparition de la vie était inévitable", *La recherche*, 369, 2003.
- Batuev, B., A. Krotov, V. Markov, G. Cherkashev, S. Krasnov, and E. Lisitsyn, Massive sulphide deposits discovered and sampled at 14°45'N, Mid Atlantic Ridge, *BRIDGE Newsletter*, 6, 6-10, 1994.
- Boillot, G., and C. Coulon, *La déchirure continentale et l'ouverture océanique: Géologie des marges passives*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1998.
- Bougault, H., Circulation hydrothermale océanique et métallogenèse, *Annales des mines*, 1-32, 1982.
- Bougault, H., M. Aballéa, J. Radford-Knoery, J.L. Charlou, P. Jean Baptiste, P. Appriou, H.D. Needham, C. German, and M. Miranda, FAMOUS and AMAR segments on the Mid-Atlantic Ridge: ubiquitous hydrothermal Mn, CH<sub>4</sub>, d<sup>3</sup>He signals along the rift valley walls and rift offsets, *Earth and Planetary Science Letters*, 161, 1-17, 1998.

---

<sup>17</sup> Bactéries thermophiles : bactéries qui vivent à proximité des sources hydrothermales. Certaines de ces bactéries vivent jusqu'à une température de 115°C, température maximale reconnue aujourd'hui compatible avec le développement d'un organisme vivant.

- Charlou, J.L., Hydrates de gaz et Hydrogène: ressources du futur?, in *La Chimie et la Mer*, edited by E. Sciences, pp. 99 -120, 2009.
- Charlou, J.L., J.P. Donval, C. Konn, H. Ondreas, Y. Fouquet, P. Jean Baptiste, and E. Fourre, High production of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and abiotic hydrocarbons in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (12), A135 - A201, 2010.
- Corliss, J.B., J. Dymond, L.I. Gordon, J.M. Edmond, R.P. Von Herzen, R.D. Ballard, K. Green, D. Williams, A. Brainbridge, K. Crane, and T.H. Van Andel, Submarine thermal springs on the Galapagos Rift, *Science*, 203, 1073-1083, 1979.
- Coveney, R.M., E.D. Goebel, E.J. Zeller, G.A.M. Dreschhoff, and E.E. Angino, Serpentinization and the origin of hydrogen in Kansas, *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 71, 39-48, 1987.
- Francheteau, J., H.D. Needham, P. Choukroune, T. Juteau, M. Seguret, R.D. Ballard, P.J. Fox, W. Normark, A. Carranza, D. Cordoba, J. Guerrero, C. Rangin, H. Bougault, P. Cambon, and R. Hekinian, Massive deep sea sulfide deposits discovered on the East Pacific rise, *Nature*, 277, 523-528, 1979.
- Gold, T., *The Deep Hot Biosphere. The Myth of Fossil Fuels*, 243 pp., Springer, 2001.
- Gold, T., and S. Soter, Abiogenic Methane and the Origin of Petroleum, *Energy Exploration & Exploitation*, 1 (2), 89-104, 1982.
- Holm, N.G., and J.L. Charlou, Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge, *Earth and Planetary Science Letters*, 191, 1-8, 2001.
- Ifremer, Les ressources minérales marines profondes : synthèse d'une étude prospective à l'horizon 2030, pp. 35, 2011.
- Jedwab, J., and J. Boulègue, Graphite crystals in hydrothermal vents, *Nature*, 310 (5972), 41-43, 1984.
- Konn, C., J.L. Charlou, J.P. Donval, N.G. Holm, F. Dehairs, and S. Bouillon, Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents, *Chemical Geology*, 2008.
- Le Pichon, X., and J.C. Sibuet, Passive margins: a model of formation, *Journal of Geophysical Research*, 86, 708-720, 1981.
- Lupton, J.E., R.F. Weiss, and H. Craig, Mantle Helium in hydrothermal plumes in the Galapagos Rift, *Nature*, 267, 603-604, 1977.
- Neal, C., and G. Stanger, Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman, *Earth and Planetary Science Letters*, 66, 315-320, 1983.
- Rona, P.A., L. Widenfalk, and K. Bostrom, Serpentinized Ultramafics and hydrothermal activity at the Mid-Atlantic Ridge crest near 15°N, *Journal of Geophysical Research*, 92, 1417-1427, 1987.
- Sibuet, J.-C., V. Louvel, R.B. Whitmarsh, R.S. White, S.J. Horsefield, B. Sichler, P. Léon, and M. Recq, Constraints on rifting processes from refraction and deep-tow magnetic data: the example of the Galicia continental margin (West Iberia). in *Rifted ocean-continent boundaries*, edited by E. Banda, M. Torné, and M. Talwani, pp. 197-217, NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, 1995.
- Simoneit, B.R.T., Hydrothermal petroleum: genesis, migration and deposition in Guaymas basin, Gulf of California, *Canadian Journal of Earth Sciences*, 22, 1919-1929, 1985.
- Spiess, F.N., K.C. Macdonald, T. Atwater, R. Ballard, A. Carranza, D. Cordoba, C. Cox, V.M. Diaz Garcia, J. Francheteau, J. Guerrero, J. Hawkins, R. Haymon, R. Hessler, T. Juteau, M. Kastner, R. Larson, B. Luyendyk, J.D. Macdougall, S. Miller, W. Normark, J. Orcutt, C. Rangin, and (Rise Project Group), East Pacific Rise: hot springs and geophysical experiments, *Science*, 207, 1421-1433, 1980.
- Szatmari, P., Petroleum Formation by Fischer-Tropsch Synthesis in Plate Tectonics, *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 73 (8), 989-998, 1989.
- Welhan, J.A., and J.E. Lupton, Light hydrocarbon gases in Guaymas basin hydrothermal fluids: thermogenic v.s. abiogenic origin, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 71, 215-223, 1987.

## Liste des Figures

- Figure 1 : Coupe schématique d'ouverture médio-océanique d'une dorsale à faible taux d'expansion : l'axe de la dorsale est caractérisé par une vallée axiale dont la profondeur peut être supérieure à 2000 mètres. Les sources hydrothermales sont localisées aussi bien sur le plancher interne que sur les "murs" de la vallée. La circulation hydrothermale affecte le manteau (en vert) et donne lieu à la réaction de serpentinisation, avec production d'hydrogène et de méthane.
- Figure 2 : Schéma d'une zone de subduction : l'exemple type en est la subduction de la plaque Pacifique sous le Japon. La subduction de la plaque plongeante donne lieu à la formation d'une fosse très profonde. La déshydratation de la plaque plongeante génère la fusion d'une partie de la plaque obductée qui donne lieu à du volcanisme (non représenté). Ce phénomène expose le manteau obducté. Les sources d'hydrogène et de méthane (ex : "Los Eternos Fuegos" aux Philippines) sont interprétées comme résultant de la réaction de serpentinisation entre l'eau provenant de la déshydratation de la plaque plongeante et les péridotites du manteau obducté.
- Figure 3: Le premier "fumeur noir" découvert en 1979 sur la Dorsale Est Pacifique au cours de la partie américaine du programme franco-américain RISE [*Spiess et al.*, 1980]. L'année précédente, en 1978 [*Francheteau et al.*, 1979], des tumulus avait été découverts au cours de la partie française du programme. Ces tumulus contenaient des sulfures de fer et de zinc et des restes de terriers, habitat des vers polychètes.
- Figures 4 : Ouverture continentale : début d'océanisation. La croûte et le manteau océanique chaud qui apparaissent après l'ouverture continentale provoque une circulation hydrothermale au travers du substratum océanique et des sédiments.

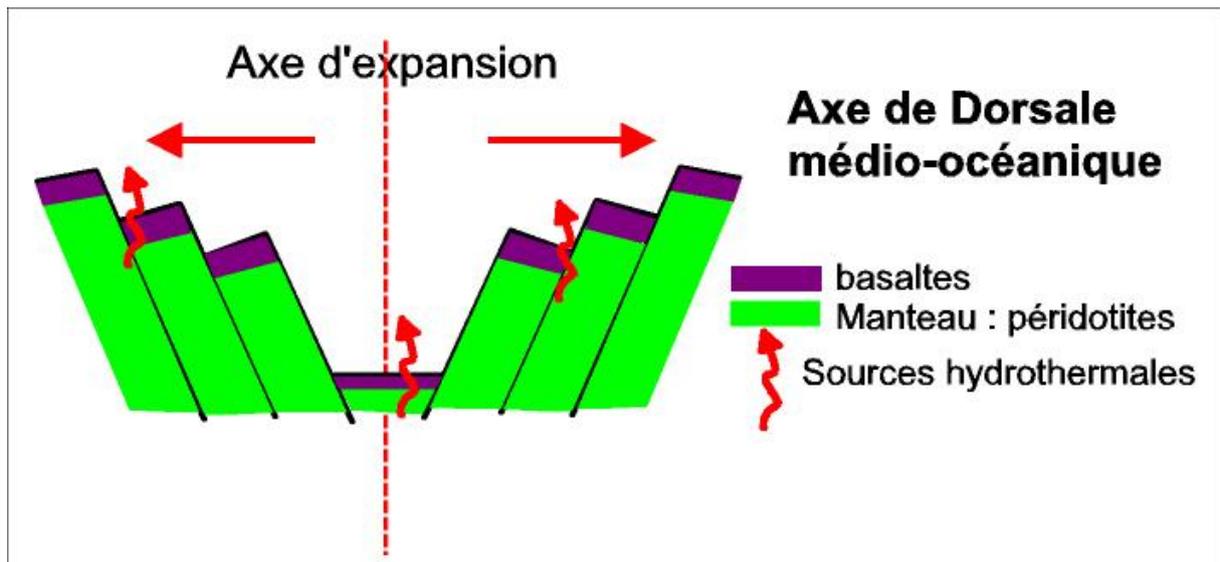


Figure 1 : Coupe schématique d'ouverture médio-océanique d'une dorsale à faible taux d'expansion : l'axe de la dorsale est caractérisé par une vallée axiale dont la profondeur peut être supérieure à 2000 mètres. Les sources hydrothermales sont localisées aussi bien sur le plancher interne que sur les "murs" de la vallée. La circulation hydrothermale affecte le manteau (en vert) et donne lieu à la réaction de serpentinisation, avec production d'hydrogène et de méthane

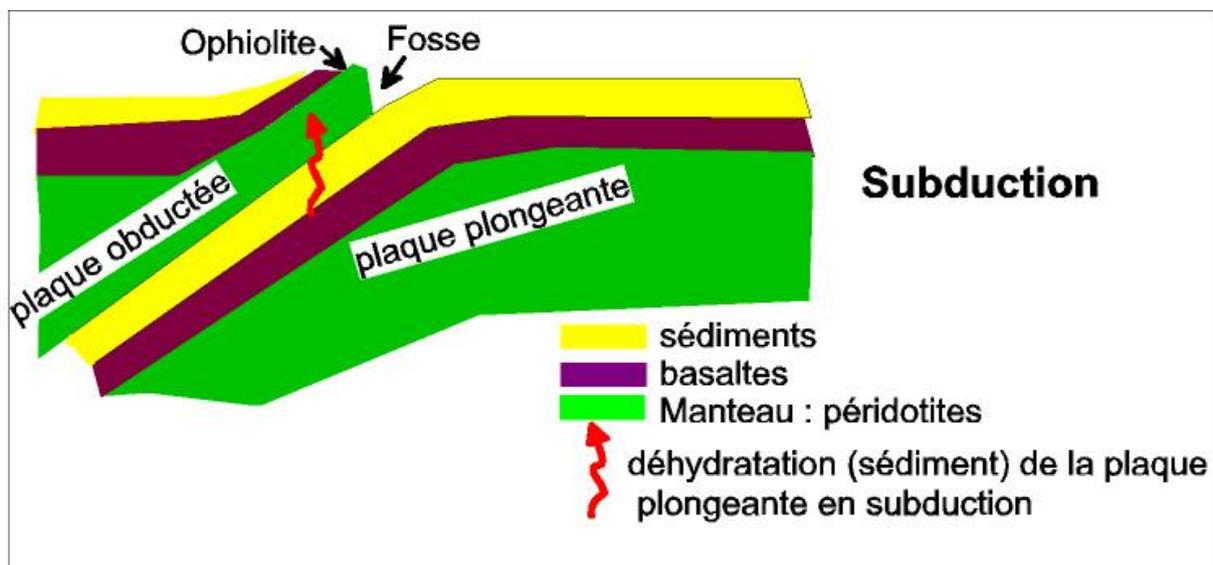


Figure 2 : Schéma d'une zone de subduction : l'exemple type en est la subduction de la plaque Pacifique sous le Japon. La subduction de la plaque plongeante donne lieu à la formation d'une fosse très profonde. La déshydratation de la plaque plongeante génère la fusion d'une partie de la plaque obductée qui donne lieu à du volcanisme (non représenté). Ce phénomène expose le manteau obducté. Les sources d'hydrogène et de méthane (ex : "Los Eternos Fuegos" aux Philippines) sont interprétées comme résultant de la réaction de serpentinisation entre l'eau provenant de la déshydratation de la plaque plongeante et les péridotites du manteau obducté.

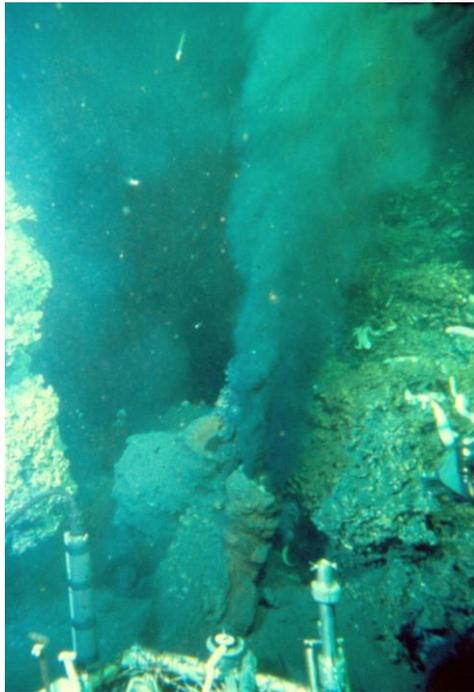
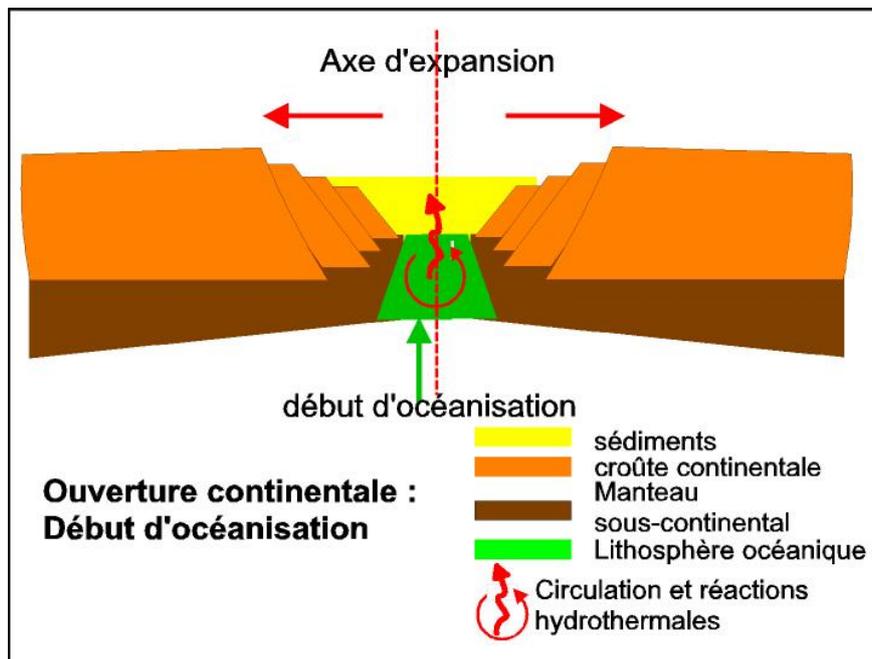


Figure 3: Le premier "fumeur noir" découvert en 1979 sur la Dorsale Est Pacifique au cours de la partie américaine du programme franco-américain RISE [Spiess *et al.*, 1980]. L'année précédente, en 1978 [Francheteau *et al.*, 1979], des tumulus avait été découverts au cours de la partie française du programme. Ces tumulus contenaient des sulfures de fer de cuivre et de zinc et des restes de terriers, habitat des vers polychètes.



Figures 4 : Ouverture continentale et début d'océanisation. La croûte et le manteau océanique chauds qui apparaissent après l'ouverture continentale provoquent une circulation hydrothermale au travers du substratum océanique et des sédiments.