

## Résumé

Quarante ans après la découverte de la circulation hydrothermale profonde, les processus chimiques se produisant dans le mélange entre le fluide hydrothermal et l'eau de mer restent mal contraints. Ce travail de thèse, dont l'originalité repose sur l'utilisation systématique de la filtration *in situ*, présente le partitionnement effectif des éléments métalliques majeurs (principalement Fe, Cu, Zn, Ba et Ca) entre les phases dissoutes ( $< 0,45 \mu\text{m}$ ) et particulaire ( $> 0,45 \mu\text{m}$ ) dans le mélange précoce–intermédiaire de plusieurs fumeurs du champ hydrothermal Lucky Strike ( $37^\circ\text{N}$ , MAR). Le comportement et la spéciation du Cu dans la fraction dissoute sont ensuite explorés plus en détail par le biais de compétitions de ligands et de mesures voltamétriques. Nos résultats démontrent en premier lieu l'importance de la filtration *in situ* pour s'affranchir des biais induits par le prolongement des réactions de précipitation ou de redissolution pouvant se produire lors de la remontée des échantillons. L'examen des fluides collectés à différentes reprises et sur une large panoplie de fumeurs (240 échantillons) démontre une variabilité spatiale des signatures chimiques le long de l'axe est-ouest du champ hydrothermal. Parmi les métaux étudiés, Fe, Ca et Ba sont principalement mesurés sous forme dissoute tandis que Cu et Zn sont majoritairement particulaires. Dans le mélange initial ( $50\text{--}150^\circ\text{C}$ ,  $\text{dMn} > 50 \mu\text{M}$ ), le pool de particules est dominé par de la sphalérite (ou wurtzite) et de la chalcopyrite, avec généralement moins de pyrite. Dans cette zone, les changements chimiques semblent cinétiquement limités et les fluides échantillonnés présentent une signature chimique proche de celle du fluide pur. Cependant, à mesure que le fluide hydrothermal se mélange à l'eau de mer ( $4\text{--}50^\circ\text{C}$ ,  $\text{dMn} < 50 \mu\text{M}$ ), le partitionnement de certains métaux alcalins et alcalinoterreux (Ca, Ba, Mg et Sr) entre les deux phases est profondément affecté par la précipitation de sulfates. Contrairement aux prédictions thermodynamiques, la précipitation d'anhydrite, de barite et potentiellement de caminite est observée dans la partie relativement froide du mélange ( $4\text{--}50^\circ\text{C}$ ). L'augmentation importante du pH dans cette zone conduit également à l'initiation de la précipitation d'oxydes de Fe. Enfin, dans la phase dissoute, les ligands du Cu semblent être principalement des sulfures inorganiques issus du fluide hydrothermal.

Mots-clés: Hydrothermal, fumeurs noirs, fumeurs translucides, mélange précoce–intermédiaire, métaux, dissous, particulaire, spéciation du Cu

## Abstract

Forty years after the discovery of deep hydrothermal circulation, chemical processes occurring in the early mixing between hydrothermal vent fluids and deep seawater are still not fully constrained. This thesis, whose the originality lies on the systematic use of *in situ* filtration, report on the partitioning of major metals (mainly Fe, Cu, Zn, Ba and Ca) between the dissolved ( $< 0.45 \mu\text{m}$ ) and particulate ( $> 0.45 \mu\text{m}$ ) phases in the early mixing of several black and clear smokers from the Lucky Strike vent field ( $37^\circ\text{N}$ , MAR). The behavior and the speciation of Cu in the dissolved fraction are then deeper explored by performing ligands competition and voltammetric measurements. Our results first demonstrate the importance of the *in situ* filtration to restrict the bias induced by precipitation reactions or particles redissolution potentially occurring post-sampling. The examination of the fluids collected at several occasions and on a wide range of smokers (240 samples) shows a spatial variability of chemical signatures along the east-west axis of the hydrothermal field. Among metals studied, most of Fe, Ca and Ba are measured as dissolved species whereas Cu and Zn are mainly found as particles. In the initial part of the mixing ( $50\text{--}150^\circ\text{C}$ ,  $\text{dMn} > 50 \mu\text{M}$ ), the particulate pool is dominated by sphalerite (or wurtzite) and chalcopyrite, with generally lower amount of pyrite. In this zone, chemical changes seem kinetically limited and fluids collected display a chemical signature close to that of the end-members. However, as the hydrothermal fluid progressively mixes with seawater ( $4\text{--}50^\circ\text{C}$ ,  $\text{dMn} < 50 \mu\text{M}$ ), the partitioning of some alkali and alkaline earth metals (Ca, Ba, Mg and Sr) between the two phases is deeply affected by precipitation of sulfates. Unlike thermodynamic predictions, precipitation of anhydrite, barite and potentially caminite is observed in the colder part of the mixing ( $4\text{--}50^\circ\text{C}$ ). The large increase of pH in this area also drives the beginning of Fe oxides precipitation. Finally, the dissolved Cu-ligands detected seem to be mainly inorganic sulfides originating from the hydrothermal fluid.

Keywords: Hydrothermal, black smokers, clear smokers, early mixing, metals, dissolved, particulate, Cu-speciation