



**Thèse**

présentée à

L'Université de Bretagne Occidentale  
Institut Universitaire Européen de la Mer  
École doctorale des Sciences de la Mer

En vue de l'obtention du titre de Docteur

Spécialité : Chimie Marine

**Origine et circulation des fluides dans les sédiments des marges**  
**Contribution de l'hélium et du méthane dans la compréhension des processus**  
**Étude de 2 zones actives**

Par

**Carine CHADUTEAU**

Laboratoire Géochimie/Métallogénie  
Département Géosciences Marines  
Centre de Brest  
IFREMER

Laboratoire des Sciences du Climat et de  
l'Environnement  
CEA Saclay  
CEA/CNRS/UVSQ/IPSL

Soutenue le 1<sup>er</sup> février 2008 devant le jury composé de :

J.L. Charlou  
E. Fourré  
D. Pinti  
G. Blanc  
P. Le Corre  
J. A. Barrat  
D. H. Drapeau

Chercheur, IFREMER Brest  
Chercheur, CEA Saclay  
Professeur, Université du Québec Montréal  
Professeur, Université de Bordeaux I  
Professeur, IUEM  
Professeur, IUEM  
Ingénieur, Total

Directeur de thèse  
Co-encadrante  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Membre invité





**Thèse**

présentée à

L'Université de Bretagne Occidentale  
Institut Universitaire Européen de la Mer  
École doctorale des Sciences de la Mer

En vue de l'obtention du titre de Docteur

Spécialité : Chimie Marine

**Origine et circulation des fluides dans les sédiments des marges**  
**Contribution de l'hélium et du méthane dans la compréhension des processus**  
**Étude de 2 zones actives**

Par

**Carine CHADUTEAU**

Laboratoire Géochimie/Métallogénie  
Département Géosciences Marines  
Centre de Brest  
IFREMER

Laboratoire des Sciences du Climat et de  
l'Environnement  
CEA Saclay  
CEA/CNRS/UVSQ/IPSL

Soutenue le 1<sup>er</sup> février 2008 devant le jury composé de :

J.L. Charlou  
E. Fourré  
D. Pinti  
G. Blanc  
P. Le Corre  
J. A. Barrat  
D. H. Drapeau

Chercheur, IFREMER Brest  
Chercheur, CEA Saclay  
Professeur, Université du Québec Montréal  
Professeur, Université de Bordeaux I  
Professeur, IUEM  
Professeur, IUEM  
Ingénieur, Total

Directeur de thèse  
Co-encadrante  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Membre invité



# Remerciements

Le moment est venu de remercier toutes les personnes qui de près comme de loin ont permis la réalisation, le bon déroulement et l'aboutissement de cette thèse. Mes premiers remerciements s'adressent naturellement à mes encadrants Élise Fourré et Philippe Jean-Baptiste du CEA de Saclay et Jean-Luc Charlou d'Ifremer de Brest. Je leur serai toujours reconnaissante pour tout ce qu'ils ont pu m'apporter et la liste est longue.

Par chronologie, je tiens à remercier les Commissions Scientifiques de l'Ifremer et du CEA qui ont supporté conjointement ce projet et ont ainsi permis sa concrétisation.

Mon travail a débuté au CEA de Saclay. Je remercie chaleureusement l'ensemble de l'équipe gaz rares du Laboratoire des Sciences du Climat de l'Environnement (LSCE). Hormis mes encadrants, il s'agit d'Arnaud Dapoigny qui m'a apporté une aide primordiale pour résoudre tous les problèmes rencontrés lors de la mise au point de la nouvelle technique analytique et Dominique Baumier pour son aide analytique et nos discussions techniques. Au LSCE, je remercie également Philippe Bonté et Irène Lefèvre pour les analyses du Plomb 210 qui n'ont malheureusement pas pu être exploitées. Et merci à Evelyne Cottureau du CEA pour ses datations C14.

J'ai ensuite migré à l'Ifremer de Brest. Je remercie bien sincèrement l'ensemble du Laboratoire de Géochimie et Métallogénie du Département Géosciences Marines et plus particulièrement Jean-Pierre Donval pour son initiation à la chromatographie Headspace et ses bons conseils dans la résolution des problèmes techniques, mon co-bureau Christophe Bourry pour tous nos échanges techniques et scientifiques sur la géochimie des fluides et des hydrates de gaz et tous les petits services rendus, Joël Étoubleau pour son introduction à la technique de Fluorescence X, Germain Bayon pour nos discussions sur les données XRF, Hélène Ondréas pour l'accès aux données cartographiques et géologiques de Zaiango et bien sûr Corinne Lebras pour les aspects administratifs de la vie de tous les jours. Je remercie également le Département Géosciences Marines, et en particulier Maria-Angela Bassetti pour m'avoir appris à piquer des foraminifères, Bernard Dennielou pour l'utilisation du banc XRF et nos discussions scientifiques, René Kerbrat, Gilbert Floch et Mickaël Rovere pour m'avoir faciliter l'accès aux carottes de la carothèque, François Harmegnies, Hervé Nouzé et Thomas Feseker pour nos discussions scientifiques et techniques autour des campagnes Zairov2 et Vicking.

Ce travail n'aurait bien sûr pas pu se faire sans les campagnes à la mer. Je tiens à remercier les chefs de mission Catherine Kissel et Carlo Laj, Jean-Noël Proust, Jean-Paul Foucher et Hervé Nouzé pour m'avoir permis d'embarquer sur les campagnes Marco Polo, Matacore, Zoneco12 et Vicking respectivement. Je remercie également l'IPEV pour les embarquements à bord du Marion Dufresne, en particulier Yvon Balut chef des opérations. Enfin j'en profite pour remercier également les commandants, les équipages et les équipes scientifiques pour la réussite de ces missions du Pourquoi Pas ? et du Marion Dufresne.

Je suis très reconnaissante à Daniele Pinti et Gérard Blanc d'avoir consacré du temps à juger mon travail et accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également les examinateurs Jean-Alix Barrat et Pierre Lecorre ainsi que Didier-Hubert Drapeau, représentant de la société Total associée à Ifremer dans le projet Zaiango, pour l'intérêt porté à mon travail.

Enfin un grand merci à ma famille et mes vieux et nouveaux amis pour leur soutien. Et la palme d'or des mercis revient à ... Charles pour m'avoir supporté aux sens propre et figuré.

# Résumé

La migration des fluides (eau, gaz, huile) est très active à travers la couverture sédimentaire des marges actives et passives. L'étude de ces fluides est fondamentale pour mieux appréhender le potentiel énergétique des marges (réservoir pétrolier, hydrate de gaz) ainsi que leur interaction avec les variations climatiques. Le méthane, gaz prédominant des sédiments marins, est formé essentiellement par dégradation de la matière organique (méthane biogénique). L'hypothèse à l'origine de ce projet est que du méthane peut aussi être généré par serpentinisation des roches du manteau présentes sous la couche sédimentaire dans certains contextes géodynamiques (méthane abiogénique). Pour tester cette hypothèse, les isotopes de l'hélium sont des traceurs de choix de l'interaction fluide-manteau. Dans cette optique, une technique innovante a été mise au point pour l'échantillonnage et l'extraction quantitative de l'hélium dissous dans les fluides interstitiels des sédiments, tout en évitant les problèmes de contamination atmosphérique et de perte de gaz. Durant les campagnes océanographiques Zairov2 (2000) et Viking (2006), des échantillons ont été collectés dans deux zones actives de circulation de fluides : le pockmark Regab sur la marge passive congo-angolaise et le volcan de boue Hakon Mosby sur la marge passive norvégienne. Les signatures isotopiques en hélium de ces fluides n'ont pas révélé de composante mantellique, ce qui n'implique pas le processus de serpentinisation pour la genèse de méthane dans ces zones d'étude. Néanmoins, couplés essentiellement à l'analyse du méthane et des ions majeurs des fluides interstitiels, les profils d'hélium obtenus grâce à cette nouvelle méthode ont apporté des résultats significatifs, en particulier sur les modes de transport des fluides. Sur le pockmark Regab, l'hélium, traceur bien plus sensible que la température à l'advection des eaux interstitielles, a permis de déterminer des vitesses d'advection et de quantifier les débits d'eau expulsée. Sur le volcan de boue Hakon Mosby, les résultats confirment une zonation concentrique de l'advection et une origine profonde des fluides du volcan.

# Abstract

Fluid migration (water, gas, oil) is a very important process in marine sediments both on active and passive margins. Studying fluids is fundamental to constrain the energy potential of margins (oil reservoirs, gas hydrates) and their relation with climate change. Methane is the predominant gas in marine sediments, deriving primarily from the degradation of organic matter (biogenic methane). However methane could be also generated through the serpentinization of mantle rocks underlying the sedimentary cover in some specific geodynamical settings (abiogenic methane). One way to test this hypothesis is to use helium isotopes, which are known to be powerful tracers of the fluid-mantle interaction. To this purpose, a new method has been developed for the sampling and the quantitative extraction of dissolved helium from sediment pore-waters, avoiding atmospheric contamination and gas loss. During the *Zairov2* (2000) and *Vicking* (2006) cruises, samples were collected in two cold seep areas: the Regab pockmark on the passive Congo-Angola margin, and the Hakon Mosby mud volcano on the passive Norwegian margin. Helium isotopes in pore-fluids revealed no mantle signature, which indicates the absence of any methane generated by serpentinization in these areas. Nevertheless, taken together with methane and major ion contents in pore-waters, helium isotope profiles obtained with this new analytical method gave significant new results, especially on the fluid transport processes. At the Regab pockmark, helium appears to be a more sensitive tracer of water advection than temperature, allowing the determination of advection velocities and the quantification of expelled water rate. At the Hakon Mosby mud volcano, the results confirm a concentric zonation of advection and a deep origin for the volcano fluids.



# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Circulation des fluides sur les marges</b> .....	<b>5</b>
I. Mécanismes de migration des fluides.....	7
II. Accumulation d'hydrate de gaz.....	9
II.1. Origine des gaz et structures cristallographiques associées .....	9
II.2. Conditions de stabilité .....	10
II.3. Formation .....	11
II.4. Distribution mondiale.....	12
III. Manifestations sur le plancher océanique.....	13
III.1. Pockmarks .....	14
III.2. Volcans de boue .....	17
IV. Marqueurs de la circulation active des fluides .....	19
IV.1. Outils géophysiques.....	19
IV.2. Outils géochimiques .....	20
V. Conclusion.....	23
Bibliographie.....	24
<b>Chapitre II : Origine et nature des fluides sur les marges</b> .....	<b>29</b>
I. Méthane biogénique formé par dégradation de la matière organique .....	31
I.1. Formation du méthane bactérien au cours de la diagenèse précoce .....	31
I.1.1. Processus de dégradation de la matière organique par les bactéries .....	31
I.1.2. Méthanogenèse .....	32
I.1.3. Oxydation anaérobie du méthane (OAM) .....	32
I.2. Formation du méthane thermogénique dans les systèmes pétroliers.....	34
II. Méthane abiogénique issu de l'interaction eau-roche sous la colonne sédimentaire.....	35
II.1. Systèmes hydrothermaux associés au volcanisme.....	35
II.2. Processus de serpentinisation du manteau.....	37
II.3. Affleurements de péridotites serpentinisées dans différents contextes géodynamiques .....	38
II.3.1. Dorsales médio-océaniques .....	39
II.3.2. Marges actives : zones de subduction .....	41
II.3.3. Marges passives : Transition Océan-Continent (TOC) .....	42
II.4. Présence de méthane issu de la serpentinisation dans les sédiments ? .....	44

III. Traceurs de l'origine des fluides .....	45
III.1. Les isotopes du méthane.....	45
III.2. Les isotopes de l'hélium.....	48
III.2.1. Carte d'identité.....	48
III.2.2. Signature isotopique des grands réservoirs de la Terre .....	49
III.2.3. Traceur de l'interaction eau-roche.....	49
IV. Conclusion.....	51
Bibliographie.....	52

**Chapitre III : Techniques analytiques – Développement d'une nouvelle méthode pour l'analyse des isotopes de l'hélium dans les eaux interstitielles des sédiments ..... 61**

I. Techniques analytiques classiques .....	63
I.1. Analyse des hydrocarbures volatils par la technique « headspace » .....	63
I.1.1. Prélèvement et conditionnement .....	63
I.1.2. Réalisation des « headspace » .....	64
I.1.3. Echantillonneur « headspace » HP7694 .....	64
I.1.4. Chromatographe HP5890 .....	65
I.1.5. Calcul des concentrations .....	66
I.2. Analyse des éléments majeurs par chromatographie ionique.....	66
I.2.1. Prélèvement des sédiments et récupération des eaux interstitielles.....	67
I.2.2. Chromatographe Dionex DX100.....	67
I.3. Analyse de l'hélium par spectrométrie de masse .....	68
I.3.1. Prélèvement et conditionnement .....	68
I.3.2. Ligne d'extraction des gaz dissous des eaux.....	68
I.3.3. Mesures au spectromètre de masse.....	69
II. Développement analytique .....	71
II.1. Résumé .....	71
II.2. Article publié dans « <i>Limnology and Oceanography : Methods</i> ».....	71
II.3. Phases de développement .....	81
II.3.1. Optimisation et reproductibilité des blancs du réservoir d'eau .....	81
II.3.2. Protection de la ligne face à l'expulsion explosive du sédiment.....	82
II.3.3. Réalisation de la carotte artificielle .....	83
II.3.4. Technique d'échantillonnage.....	83
II.4. Protocole final détaillé.....	83
Bibliographie.....	87

**Chapitre IV : Étude du pockmark géant Regab sur la marge congo-angolaise ..... 89**

Abstract.....	93
1. Introduction.....	93
2. Geological setting.....	94
3. Sampling and methods.....	96
3.1. Cores location.....	96
3.2. Helium isotopes.....	97
3.3. Methane.....	98
3.4. Temperature profiles.....	98
3.5. Dating of sediments.....	98
4. Results.....	98
4.1. Age model - accumulation rates.....	98
4.2. Temperature profiles - heat flow.....	100
4.3. Methane.....	101
4.4. Helium isotopes.....	101
5. Discussion.....	103
5.1. Origin of methane and helium.....	103
5.2. Fluid circulation.....	104
5.2.1. Advection rates.....	104
5.2.2. Water flux expelled from the Regab pockmark.....	107
6. Conclusions.....	109
References.....	110

**Chapitre V : Étude du volcan de boue Hakon Mosby et du glissement de Storegga sur la marge Norvégienne ..... 113**

I. Le flanc nord du glissement de Storegga.....	117
I.1. Situation géologique.....	117
I.2. Échantillonnage.....	118
I.3. Résultats et discussion.....	119
I.3.1. Profils du méthane et des sulfates des fluides interstitiels.....	119
I.3.2. Profils des ions majeurs $\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ .....	120

II. Le volcan de boue Hakon Mosby (HMMV) .....	122
II.1. Situation géologique.....	122
II.2. Échantillonnage .....	123
II.3. Résultats et discussion.....	125
II.3.1. Profils du méthane et des sulfates des fluides interstitiels.....	125
II.3.2. Profils et corrélations des ions majeurs $\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ .....	127
II.3.3. Composition isotopique et origine du méthane .....	130
II.3.4. Composition isotopique, concentration et origine de l'hélium.....	131
II.3.5. Méthane et hélium dans la colonne d'eau .....	136
III. Conclusion.....	138
Bibliographie.....	140
<b>Conclusion et perspectives .....</b>	<b>145</b>

# Introduction



Depuis les années 70, de nombreuses études interdisciplinaires (géologie, géophysique, géotechnique, géochimie, biologie et microbiologie) associées aux progrès technologiques ont permis de mettre en évidence que la circulation des fluides dans la couverture sédimentaire des marges continentales est très active des côtes aux plaines abyssales. De nombreux mécanismes comme la sous-compaction du sédiment, la compression tectonique ou la déshydratation de minéraux argileux entraînent la migration et l'expulsion de grande quantité de fluides aussi bien sur les marges actives que passives. Contrairement aux fluides des dorsales médio-océaniques caractérisés par de hautes températures et de forts débits, les fluides issus des marges ont des températures basses et de faibles débits et sont ainsi communément appelés « suintements froids ».

Une conséquence directe de la circulation des fluides est la présence sur le plancher océanique de reliefs comme les pockmarks, qui sont des dépressions circulaires, ou plus spectaculairement les volcans de boue. Ces indices de migration de fluides sur les marges représentent des fenêtres ouvertes pour étudier les processus physico-chimiques mis en jeu, qui ont lieu plus ou moins profondément dans la colonne sédimentaire voire jusqu'au substrat sous-jacent. La compréhension des mécanismes d'expulsion de fluides sur le fond des océans est un enjeu à la fois fondamental et sociétal. Les fluides émis affectent la chimie de l'océan voire de l'atmosphère et sont donc directement impliqués dans les bilans géochimiques entre les différents réservoirs terrestres. Ils représentent également un risque sur la stabilité des pentes continentales et donc sur les installations humaines. L'expulsion massive de gaz à effet de serre ( $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ ) pourrait être responsable de changements climatiques globaux. Enfin il peut en résulter la formation de réservoirs énergétiques superficiels comme les hydrates de gaz ou plus profonds comme les réservoirs pétroliers.

Les hydrocarbures issus de la dégradation de la matière organique par l'activité bactérienne ou par craquage thermique dans les couches sédimentaires sont bien connus. Cependant des résultats récents montrent que du pétrole d'origine abiogénique peut être également généré au cours de la serpentinisation des roches du manteau par des réactions catalytiques de type Fischer-Tropsch. L'importance de ce phénomène a été démontrée à l'axe des dorsales lentes où les roches du manteau affleurent au niveau du plancher océanique. En effet, les fluides issus de sites hydrothermaux situés sur la dorsale lente médio-atlantique en milieu ultra-basique montrent des concentrations très fortes en hydrogène, méthane et hydrocarbures légers ainsi que la présence de composés hydrocarbonés ( $\text{C}_5$  à  $\text{C}_{29}$ ). La découverte de roches serpentinisées sur les marges passives et actives suggère qu'il existe une analogie potentiellement importante entre les phénomènes observés sur les dorsales lentes et ceux susceptibles de conduire à la production de méthane et d'hydrocarbures plus lourds sous la couverture sédimentaire des marges. Ces hydrocarbures d'origine abiogénique pourraient ainsi avoir une incidence sur la formation des hydrates de gaz et des réservoirs pétroliers. Pour confirmer cette hypothèse, les isotopes de l'hélium représentent des traceurs de choix pour détecter une signature mantellique des fluides.

Afin d'étudier l'origine et les processus de migration des fluides dans la colonne sédimentaire des marges, ce travail de thèse s'est basé essentiellement sur l'étude géochimique des fluides interstitiels des

sédiments, plus précisément sur l'analyse du méthane, des ions majeurs et des isotopes de l'hélium. Un des objectifs majeurs a été de mettre au point une technique originale d'échantillonnage et d'extraction des gaz du sédiment pour l'analyse quantitative des isotopes de l'hélium tout en évitant les problèmes de contamination atmosphérique et de perte de gaz. Ainsi la signature isotopique de l'hélium, traceur de choix de l'interaction fluide-manteau, permettra de définir le degré d'implication du manteau dans les fluides étudiés et de confirmer l'influence du processus de serpentinisation sous la couche sédimentaire dans la génération de gaz abiogénique. Les travaux réalisés ont porté sur des fluides collectés dans des zones actives de circulation : le pockmark Regab et le glissement Astrid sur la marge congo-angolaise et le volcan de boue Hakon Mosby et le flanc nord du glissement de Storegga sur la marge norvégienne.

Dans ce mémoire de thèse, le premier chapitre expose les différents mécanismes de circulation des fluides dans la couverture sédimentaire des marges passives et actives, contrôlés essentiellement par les forces de surpression et de flottabilité. Cette étude bibliographique s'intéresse également aux conséquences de ces migrations, comme la formation de relief sur le plancher océanique (pockmarks et volcans de boue) et de réservoirs d'hydrates de gaz. Des outils géochimiques et géophysiques pour détecter une circulation active de fluides seront également présentés.

Le chapitre suivant fait état des connaissances sur les origines des fluides et plus particulièrement du méthane, gaz prédominant dans les sédiments marins. Dérivé essentiellement de la dégradation de la matière organique, le méthane pourrait également être issu de la serpentinisation du manteau sous-jacent. Une revue des différents contextes géodynamiques impliquant la formation de serpentines montre qu'une part importante de la lithosphère océanique peut être concernée. La géochimie de l'hélium sera alors présentée comme un traceur privilégié pour confirmer une origine mantellique des fluides.

Le troisième chapitre détaille les techniques analytiques utilisées au cours de cette étude. Le développement d'une nouvelle méthode a été nécessaire afin de déterminer les concentrations précises des isotopes de l'hélium des fluides interstitiels des sédiments. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans la revue *Limnology and Oceanography : Methods*.

Les deux derniers chapitres sont consacrés à la présentation des résultats obtenus sur des zones actives de circulation de fluides. La mission Zairov-Leg2-Fluides (décembre 2000), un des volets du projet Zaiango né d'une coopération Ifremer-Total et dédié à l'exploration de la marge passive congo-angolaise, a permis l'investigation du pockmark géant Regab et de la zone du glissement Astrid (chapitre IV, article soumis à *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*). La mission Viking (juin 2006), réalisée sur la marge passive norvégienne dans le cadre du projet européen Hermès, avait pour but l'étude du flanc nord du glissement de Storegga et du volcan de boue Hakon Mosby (chapitre V).



# Chapitre I

## Circulation des fluides sur les marges



Les marges continentales actives et passives sont des environnements dynamiques, où de nombreux processus entraînent la migration de fluides (eau, gaz, huile) dans les bassins sédimentaires. Il peut en résulter la formation de réservoirs superficiels comme les hydrates de gaz ou profonds comme les réservoirs pétroliers. L'expulsion de fluides vers la surface engendre différentes manifestations sur le plancher océanique, comme les suintements froids, les pockmarks et plus spectaculairement les volcans de boue, qui représentent des fenêtres ouvertes pour étudier les processus géochimiques profonds.

## **I. Mécanismes de migration des fluides**

Les mécanismes de migration des fluides à travers la couverture sédimentaire des marges sont encore mal connus à ce jour. D'après *Judd et Hovland* (2007), les deux principales forces qui poussent les fluides à migrer sont la surpression et la flottabilité. La surpression correspond à l'excès de pression sur les fluides interstitiels. La force de flottabilité est la poussée verticale résultant du contraste de densité entre deux corps soumis à l'attraction gravitationnelle. Ces forces peuvent travailler séparément ou ensemble et affecter le fluide seul ou l'ensemble du sédiment, que le fluide soit liquide ou gazeux.

Sur les marges passives, *Berndt* (2005) répertorie les différents systèmes où ces forces sont mises en jeu (Figure I. 1). Cependant ces systèmes se rencontrent également sur les marges actives :

- 1- Au cours de la sédimentation, la compaction du sédiment et l'expulsion des fluides sont en général des processus lents, qui ne causent pas de grandes variations de la pression hydrostatique, en particulier pour les sédiments sableux qui ont une perméabilité et une conductivité hydraulique élevées. Cependant, un fort taux de sédimentation associé à des sédiments de faible perméabilité peut entraver le drainage des fluides. Les fluides interstitiels ne sont pas expulsés assez rapidement, ce qui conduit à la formation d'une couche sous-compactée et surcomprimée (ex: *Dugan and Flemings*, 2000). La formation de méthane bactérien à un taux plus rapide qu'il ne peut être expulsé aura les mêmes conséquences (*Judd and Hovland*, 2007).
- 2- Les réservoirs pétroliers localisés dans un milieu poreux sous une barrière imperméable sont nourris par le craquage thermique de la matière organique. L'accumulation d'huile et de gaz moins denses que le kérogène induisent des surpressions dans le réservoir. Il est reconnu que la plupart des réservoirs pétroliers fuient et que des fluides arrivent à s'échapper (ex : *MacDonald, et al.*, 2004).
- 3- Lors d'événements volcaniques, l'intrusion de grandes quantités de magma chauffent le sédiment entraînant une surpression des fluides interstitiels moins denses. Si les intrusions affectent des sédiments riches en matière organique, la dégradation de la matière organique par craquage thermique va être accélérée et enrichir les fluides en méthane thermogénique (*Simoneit*, 1993).
- 4- La déstabilisation des hydrates de gaz peut également engendrer des surpressions dans la couche sédimentaire, puisque 1 m<sup>3</sup> d'hydrates de gaz peut dégager 164 m<sup>3</sup> de gaz à P et T standards (*Kvenvolden*, 1998).

5- Au niveau des régions côtières, les aquifères peuvent conduire vers la plate forme des eaux fraîches, qui sont moins denses que les fluides interstitiels (*Whiticar, 2002*).

Sans vouloir être exhaustif, quelques processus nécessitent néanmoins d'être ajoutés à cette liste :

6- Au cours de la diagenèse, la déshydratation et la transformation des minéraux hydratés s'accompagne de l'expulsion d'eau. En particulier, la transformation de la smectite en illite à des températures comprises entre 60°C et 160°C peut expulser une quantité d'eau équivalente à 30 % de la masse de la smectite métamorphisée (*Martin, et al., 1996*).

7- Au niveau des marges actives, la compression tectonique du prisme d'accrétion conduit à la compaction du sédiment par expulsion des fluides interstitiels. Cependant elle peut également engendrer la surpression des fluides dans les niveaux les moins perméables (ex : *Screaton and Saffer, 2005*).

8- Des fluides plus profonds issus de la circulation hydrothermale dans la croûte océanique ou le manteau sous-jacents peuvent être expulsés dans la colonne sédimentaire. Ces mécanismes seront explicités dans le chapitre suivant.

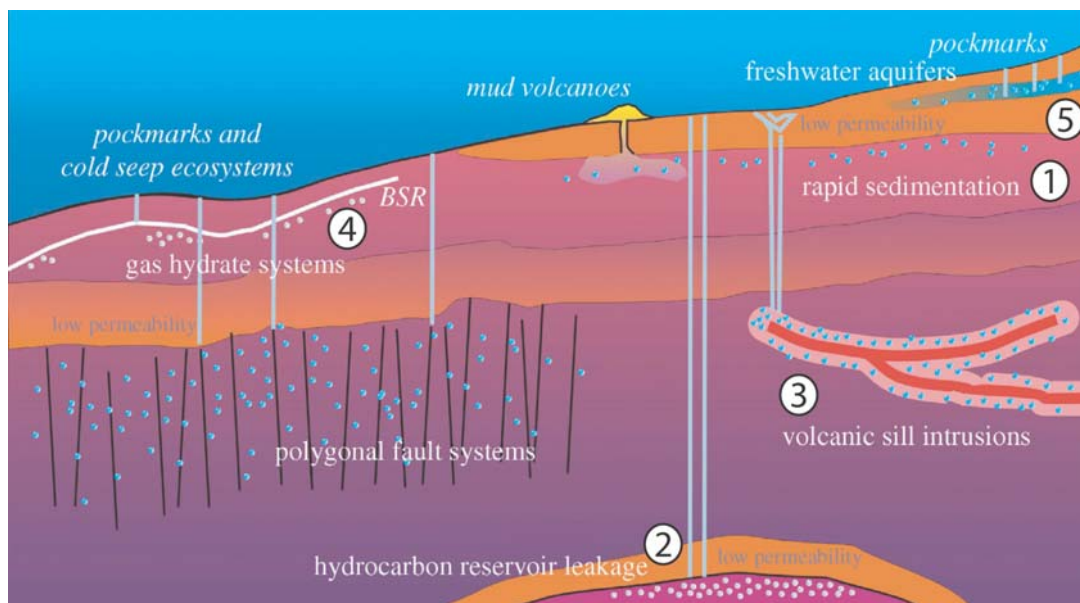


Figure I. 1 : Schéma illustrant différents systèmes causant la migration des fluides (cas 1, 2, 3, 4 et 5 du texte) sur les marges passives (*Berndt, 2005*).

Pour être expulsés jusqu'à la surface, les fluides en surpression et/ou moins denses migrent par les espaces interstitiels si le milieu est poreux et perméable. En revanche, si le milieu est peu perméable, les fluides doivent ouvrir un chemin à travers les sédiments sus-jacents, en général par hydrofracturation. Ils peuvent également utiliser des fractures ou des failles préexistantes pour s'échapper (*Judd and Hovland, 2007*).

Les gaz dans les eaux interstitielles, et plus particulièrement le méthane auquel cette étude s'intéresse, peuvent migrer selon plusieurs mécanismes. Lorsque leur concentration ne dépasse pas le seuil de saturation,

la diffusion et l'advection sont les deux modes de transport caractéristiques. Si le seuil de saturation est atteint, des bulles vont se former et remonter par flottabilité à travers la porosité ou le long de discontinuités. De nombreux auteurs (ex : Clayton and Hay, 1994 ; Matthews, 1996) considèrent que ce dernier mécanisme est le mode de transport des gaz le plus efficace dans les sédiments.

## II. Accumulation d'hydrate de gaz

Les hydrates de gaz naturels sont une conséquence directe de la circulation de fluides dans les sédiments superficiels. Leur accumulation nécessite un piège qui est le sédiment, des conditions spécifiques de pression et de température et une quantité suffisante de gaz qui est en général le méthane.

### II.1. Origine des gaz et structures cristallographiques associées

Les hydrates de gaz sont des composés solides similaires aux cristaux de glace. Des molécules d'eau liées par leurs atomes d'hydrogène forment des cages polyédriques dans lesquelles des molécules de gaz de faible poids moléculaire peuvent être piégées. Dans la nature, les hydrates sont formés à partir de 5 types de cage selon 3 types de structure : I (Figure I. 2), II et H. Les structures I et II cristallisent selon un système cubique, alors que la structure H cristallise selon un système hexagonal (Sloan, 1998). Lorsque toutes les cages sont pleines, les 3 types d'hydrate ont des concentrations molaires similaires : 85 % d'eau et 15 % de gaz.

Le méthane est le gaz principal piégé dans les hydrates de gaz, cependant CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub> et d'autres hydrocarbures légers (éthane, propane et butane) peuvent également être trouvés. La taille des molécules de gaz piégées conditionne la taille des cages formées et donc le type de structure. En conséquence, un gaz bactérien composé essentiellement de méthane formera un hydrate de gaz de structure I, tandis qu'un gaz thermogénique, où des molécules plus grosses comme le propane et le butane sont présentes, formera un hydrate de gaz de structure II (Sloan, 1998).

D'après les mesures du  $\delta^{13}\text{C}$  et du  $\delta\text{D}$  du méthane et du rapport  $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$  des échantillons d'hydrate de gaz, il apparaît que la plupart d'entre eux se sont formés à partir de méthane bactérien. Cependant des hydrates composés de gaz d'origine thermogénique ou mixte ont déjà été récupérés (Kvenvolden, 1995, Milkov, 2005), comme dans le golfe du Mexique (Brooks, et al., 1984) et en mer Caspienne (Ginsburg, et al., 1992).

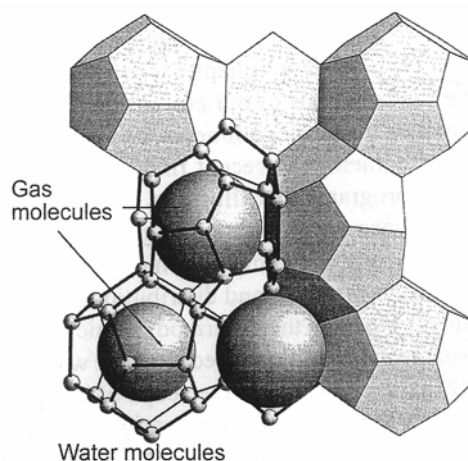


Figure I. 2: Hydrate de gaz de structure I : les molécules d'eau forment des cages qui piègent des molécules de gaz (Bohrmann and Torres, 2006).

## II.2. Conditions de stabilité

La présence d'hydrates de gaz est contrôlée par différents facteurs, dont les principaux sont la température et la pression, mais également la force ionique de l'eau et la composition et concentration du gaz (Sloan, 1998). D'après le diagramme de phase de la Figure I. 3, les hydrates de gaz sont stables dans un domaine de hautes pressions et basses températures. Dans ce diagramme, la courbe limite de stabilité des hydrates a été calculée pour un système d'eau et de méthane purs, ce qui n'est jamais le cas dans la nature. Ainsi l'ajout d'ions dissous comme le sel ( $\text{Na}^+\text{Cl}$ ) dans le système déplacera la courbe de stabilité vers la gauche, diminuant le domaine de stabilité des hydrates, tandis que la présence de gaz comme le  $\text{CO}_2$ , l' $\text{H}_2\text{S}$ , l'éthane ou le propane déplacera la courbe de stabilité vers la droite, augmentant le domaine de stabilité (Kvenvolden, 1998).

Sur Terre, les conditions de stabilité des hydrates de gaz sont réunies dans le permafrost en milieu continental polaire, où

les pressions sont faibles mais les températures très basses, et dans les sédiments marins, où les températures sont rarement en dessous de zéro mais les pressions extrêmement fortes. Seuls les hydrates en milieu marin sont abordés ici. La zone de stabilité des hydrates de gaz (GHSZ) est alors fonction de :

- la température de l'eau, qui décroît en fonction de la profondeur et qui reste en général inférieure à  $10^\circ\text{C}$  sous la thermocline ;
- le gradient géothermique, qui augmente la température du sédiment en moyenne de  $28^\circ\text{C.km}^{-1}$ , conséquence du dégagement de la chaleur de la Terre ;
- la profondeur d'eau, qui détermine la pression des fluides interstitiels des sédiments ;
- la concentration en ions dissous et donc la salinité des eaux interstitielles ;
- la nature et la concentration des gaz piégés (Judd and Hovland, 2007).

La zone de stabilité des hydrates en environnement marin est alors définie par la surface comprise entre la courbe limite de stabilité des hydrates et la courbe de température de l'eau, comme l'illustre la Figure I. 4a pour un hydrate de méthane pur ayant une salinité normale d'eau de mer (Kvenvolden and McMenamin, 1980). Bien que le domaine de stabilité s'étend à la colonne d'eau, le plancher océanique définit le sommet de la présence potentielle des hydrates, car l'hydrate de gaz de plus faible densité ( $\sim 0,913 \text{ g.cm}^{-3}$ ) que l'eau de mer remonte dans la colonne d'eau vers la surface et se dissocie lorsqu'il atteint une profondeur au dessus du champ de stabilité. C'est dans les océans polaires que les hydrates de gaz peuvent se trouver à plus faible profondeur d'eau, à partir environ de 300 m (Kvenvolden, 1998). La Figure I. 4b schématise l'épaisseur de la

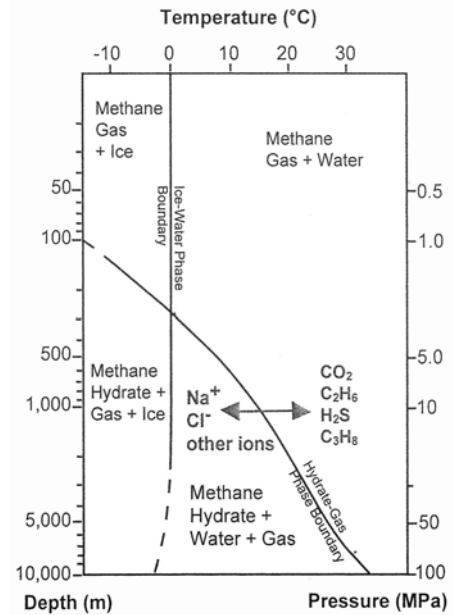


Figure I. 3: Diagramme de phase d'un système d'eau et de méthane purs illustrant le domaine de stabilité de l'hydrate (Kvenvolden, 1998).

zone de stabilité des hydrates dans les sédiments sur un profil de marge passive pour un gradient thermique constant de  $28^{\circ}\text{C.km}^{-1}$  (Kvenvolden and McMenamin, 1980).

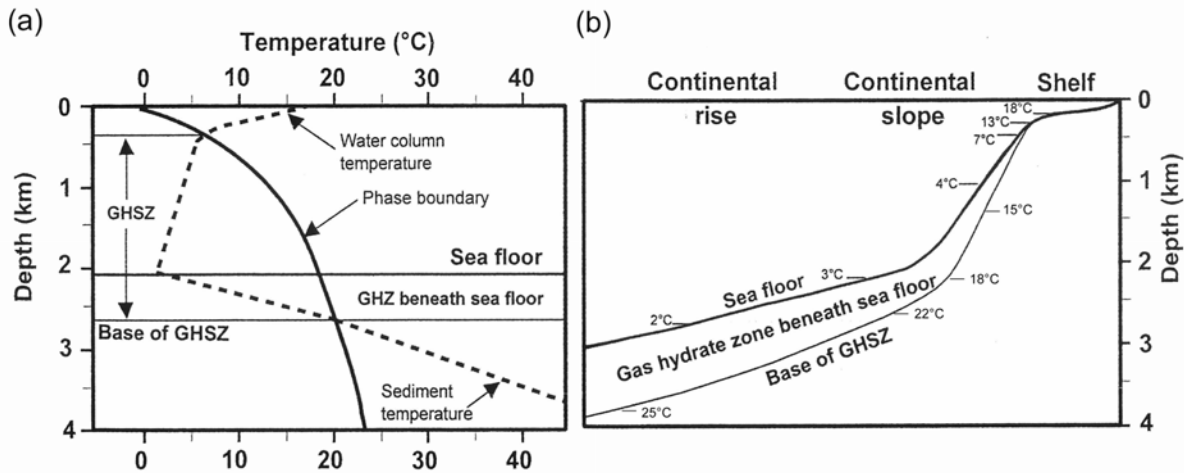


Figure I. 4 : (a) Domaine de stabilité d'un hydrate de méthane pur compris entre sa courbe limite de stabilité et le profil de température de l'eau (GHSZ : Gas Hydrate Stability Zone) ; (b) Épaisseur de la GHSZ dans les sédiments d'une marge passive pour un gradient thermique moyen de  $28^{\circ}\text{C.km}^{-1}$  (Kvenvolden and McMenamin, 1980).

Un changement des conditions de pression et de température peut déplacer les hydrates en dehors de leur champ de stabilité et entraîner leur dissociation en gaz libre. Ainsi, un changement de température de l'eau de fond, une variation importante du niveau marin, un glissement gravitaire ou des contraintes tectoniques sont des exemples de processus naturels qui peuvent déstabiliser la base de la GHSZ. Comme  $1\text{ m}^3$  d'hydrate peut dégager  $164\text{ m}^3$  de gaz à P et T standards (Kvenvolden, 1998), la dissociation d'hydrates entraîne une surpression qui peut causer un bombement des séries sédimentaires, une fluidisation du sédiment, une fracturation et des instabilités de pente (McIver, 1982).

### II.3. Formation

Bien que les conditions thermodynamiques pour la stabilité des hydrates se rencontrent dans la plupart des océans du monde, la formation des hydrates reste essentiellement contrôlée par la disponibilité du méthane dans les sédiments. C'est pourquoi les hydrates de gaz en milieu marin n'ont pas été découverts dans les plaines abyssales mais au niveau des marges continentales, où il peut y avoir une pluie importante de matière organique, dont la dégradation bactérienne ou thermogénique conduit à la production de méthane. Pour qu'un hydrate se forme, il faut une concentration en gaz plus grande d'au moins deux ordres de grandeur que la solubilité du gaz en phase liquide (Bohrmann and Torres, 2006).

Une question importante concerne les mécanismes mis en jeu pour avoir une concentration en méthane suffisante pour la formation d'hydrate. Une production *in situ* de méthane bactérien dans la GHSZ a été suggérée pour les marges passives, où il y a un apport important de matière organique (Claypool and Kaplan, 1974, Paull, et al., 1994). Une migration de fluides plus profonds saturés en méthane a été proposée, en particulier pour les marges actives, où il y a des remontées de fluides très importantes (Hyndman and Davis,

1992). Lors de la remontée d'un fluide saturé en méthane, la diminution de pression entraîne une baisse de la solubilité. Le fluide devient saturé et la formation d'hydrate est alors possible. Cependant *Davie et Buffet* (2003) ainsi que *Egeberg et Dickens* (1999) ont montré que ces deux mécanismes étaient également nécessaires pour expliquer la distribution d'hydrates sur la marge passive « Blake Ridge », même si la migration de fluides était moins importante que sur les marges actives. Enfin, *Torres et al.* (2004) ont proposé que les grands dépôts d'hydrates comme ceux de l'« Hydrate Ridge » nécessitaient un transport de méthane en phase gazeuse, c'est-à-dire qu'un flux de gaz soit présent.

#### II.4. Distribution mondiale

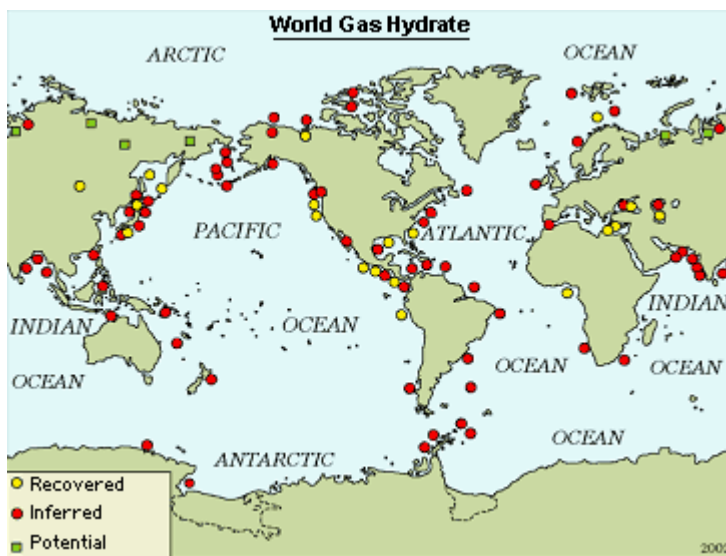


Figure I. 5: Distribution mondiale des hydrates de gaz ([http://geology.usgs.gov/connections/mms/joint\\_projects/methane.htm](http://geology.usgs.gov/connections/mms/joint_projects/methane.htm)).

De nombreux projets de recherche sur les hydrates de gaz ont été menés sur les marges passives et actives depuis leur découverte dans les sédiments marins au début des années 1970 (*Bily and Dick*, 1974, *Yefremova and Zhizhchenko*, 1974) et en particulier depuis une quinzaine d'années. Ainsi, des échantillons d'hydrate de gaz ont été récupérés par dragage, carottage, submersible et ROV (Remotely Operated Vehicles) et sont localisés sur la Figure I. 5 par des cercles jaunes.

Cependant la distribution des hydrates de gaz dans les océans a surtout pu être approfondie grâce à la sismique marine. En effet, la présence d'une couche d'hydrates de gaz est associée sur les profils sismiques à un réflecteur, appelé « Bottom-Simulating Reflector » (BSR) car il est globalement parallèle au plancher océanique (Figure I. 6) (*Shiple, et al.*, 1979). Ces BSRs, localisés sur la Figure I. 5 par des cercles rouges, s'expliquent par la présence de gaz libre piégé à la base de la GHSZ, c'est-à-dire sous les sédiments chargés en hydrates qui forment une couche imperméable (*Paull, et al.*, 1996). Ceci est en accord avec les modèles thermodynamiques qui prédisent cette base environ à la même profondeur (ex : *Hyndman and Spence*, 1992). La présence de gaz libre s'expliquerait alors, soit par la dissociation des hydrates de gaz, soit par la migration de méthane vers la surface. Le BSR est probablement l'indicateur le plus reconnu de la présence d'hydrates dans les sédiments océaniques, cependant son absence ne signifie pas qu'il n'y a pas d'hydrate (*Vanneste, et al.*, 2001).



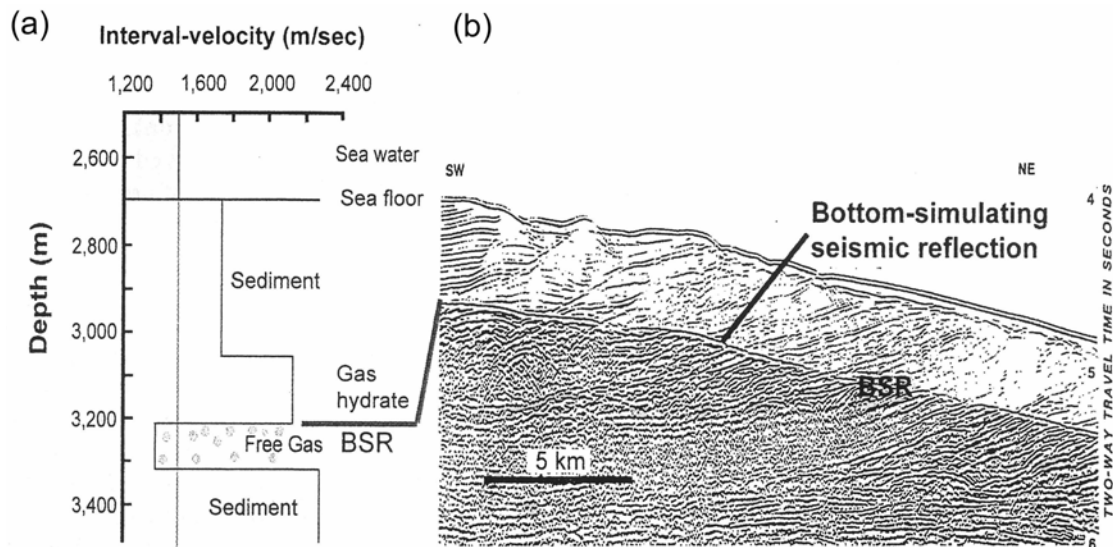


Figure I. 6: (a) Modèle des vitesses sismiques expliquant le BSR par un contraste de vitesse entre la couche d'hydrates et le gaz libre piégé dessous (Bohrmann and Torres, 2006) ; (b) Profil sismique de la « Blake Ridge » montrant la présence d'un BSR indicateur de la présence d'hydrate de gaz (Shipley, et al., 1979).

Les anomalies de concentration des ions chlorures dans les fluides interstitiels des sédiments sont également un bon indicateur de la formation et décomposition des hydrates de gaz (Hesse and Harrison, 1981). En effet, la formation des hydrates enlève des molécules de gaz et d'eau des fluides interstitiels en excluant les ions dissous dont les chlorures. Les fluides interstitiels s'enrichissent ainsi en chlorures. Cette anomalie s'atténue avec le temps par diffusion. A l'inverse, la dissociation des hydrates provoque une dilution des ions chlorures par la libération d'eau douce. Le processus d'exclusion des chlorures produit des signatures géochimiques distinctes qui sont utilisées pour identifier la présence d'hydrate et pour calculer la quantité d'hydrate dans les sédiments marins échantillonnés (Ussler and Paull, 2001).

### III. Manifestations sur le plancher océanique

Les fluides, qui migrent à travers les sédiments marins, peuvent s'échapper sur le plancher océanique sous forme de suintements froids. Selon la nature du fluide, il existe aussi bien des suintements d'eau, de gaz que d'huile. La décharge de fluides enrichis en méthane favorise le développement de communautés biologiques chimiosynthétiques (Sibuet and Olu, 1998) et la formation de carbonates (ex : Kulm and Suess, 1990). La particularité des suintements est qu'ils ne perturbent pas le sédiment. Lorsque la circulation et l'expulsion des fluides sont plus intenses, les suintements sont souvent associés à des formations plus spectaculaires comme les volcans de boue ou les pockmarks. Basé sur ces différentes manifestations, plusieurs auteurs ont compilé les sites d'émissions de fluides à travers les océans du monde (ex : Fleischer et al., 2001 ; Judd, 2003 ; Mazurenko and Soloviev, 2003). Pour exemple, la carte de la Figure I. 7 illustre la distribution des sites actifs de suintements froids, que Campell (2006) a établie en se basant sur la présence de communautés chimiosynthétiques.

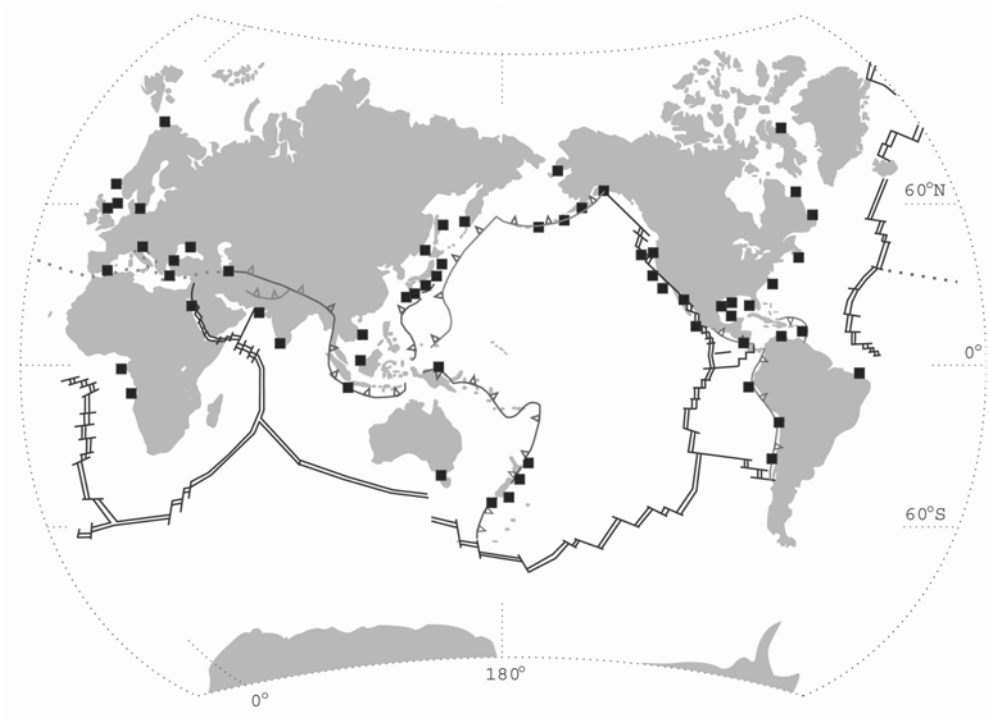


Figure I. 7 : Distribution mondiale des sites de suintements froids actifs basée sur la présence de communautés chimiosynthétiques (modifié d'après *Campbell*, 2006).

### III.1. Pockmarks

Les pockmarks sont des dépressions superficielles sur le plancher océanique (Figure I. 8). Signifiant « marque de petite vérole », ils doivent leur nom à *King and MacLean* (1970), qui les ont découverts au large des côtes de Nouvelle Écosse (Canada) grâce à l'utilisation d'un sonar à balayage latéral. De forme circulaire ou allongée, leur taille et leur fréquence varient en fonction de la taille du grain du sédiment. En effet, les pockmarks apparaissent en général dans des sédiments à grains fins. Seules de petites dépressions de 1 à 10 m de large et de moins de 1 m de profondeur ont été trouvées dans les sédiments sableux. En revanche, des pockmarks de 10 à 700 m de large et pouvant atteindre jusqu'à 45 m de profondeur peuvent se rencontrer dans les sédiments argileux (*Hovland, et al., 2002*).

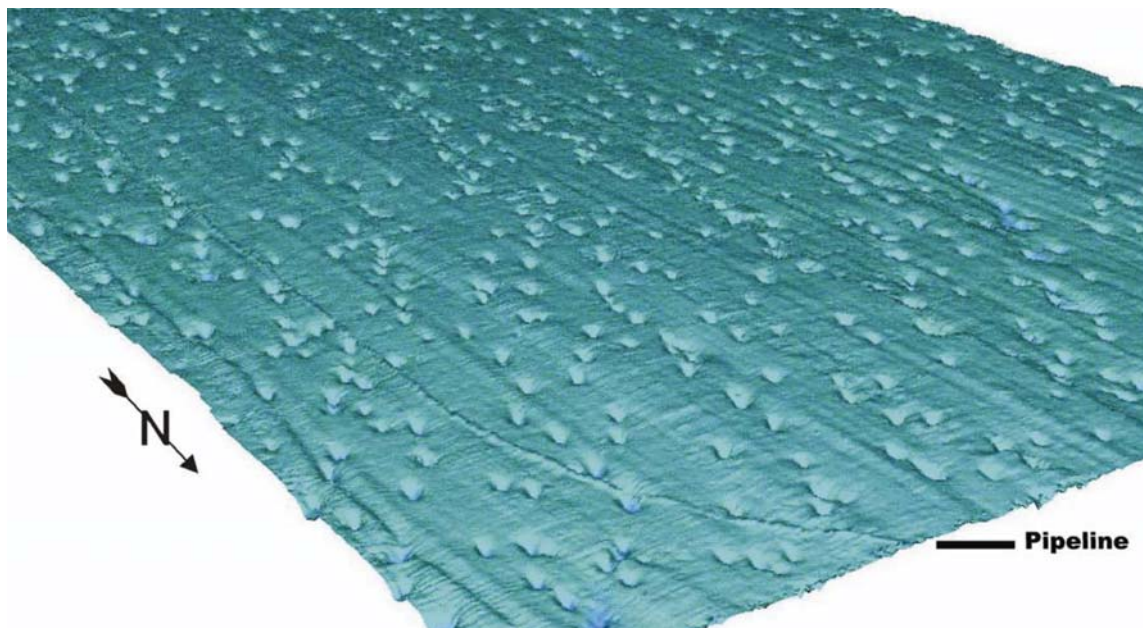


Figure I. 8 : Image de pockmarks sur le plancher océanique obtenue par échoudeur à faisceaux multiples. Le pipeline de 61 cm de diamètre donne une idée de l'échelle (Judd and Hovland, 2007).

*King and MacLean* (1970) ont émis l'hypothèse que le principal facteur responsable de la formation des pockmarks était la remontée de gaz ou d'eau. Cette interprétation est aujourd'hui largement admise. Plusieurs modèles ont alors été avancés pour expliquer le rôle des fluides dans la formation de ces dépressions. *Josenhans et al.* (1978) proposent que la remontée de gaz entraîne la fluidisation du sédiment, qui est remis en suspension et dispersé dans la colonne d'eau. Ils suggèrent également que la forme allongée de certains pockmarks serait initiée par les courants de fond, qui dévient le flot de bulles induisant une érosion différentielle sur les bordures du pockmark (Figure I. 9b). *Hovland et Judd* (1988) ajoutent un caractère explosif à ce modèle. Ils considèrent que les gaz s'accumulent d'abord dans un réservoir superficiel. L'augmentation de la pression interstitielle induit un bombement de la couverture sédimentaire. Lorsque la pression atteint le seuil de rupture, il y a explosion et expulsion d'un panache de sédiment et de gaz. Les particules fines peuvent être emportées par les courants, tandis que les particules grossières retombent à l'intérieur ou à proximité du pockmark (Figure I. 9a). *Whiticar* (2002) estime que les pockmarks d'Eckernförde Bay en mer Baltique ont des concentrations en méthane trop faibles pour supporter le modèle de formation par expulsion de gaz. A partir des faibles concentrations en ions chlorures des fluides interstitiels des sédiments, il conclut que la formation de ces pockmarks est due à la migration et l'expulsion d'eaux souterraines fraîches. Enfin, *Gay* (2002) suggère que l'expulsion de fluides empêche le dépôt des sédiments ou repousse les sédiments vers l'extérieur de la colonne de fluides ascendants. Une dépression se forme alors sur le fond de l'eau par différentiel de sédimentation (Figure I. 9c).

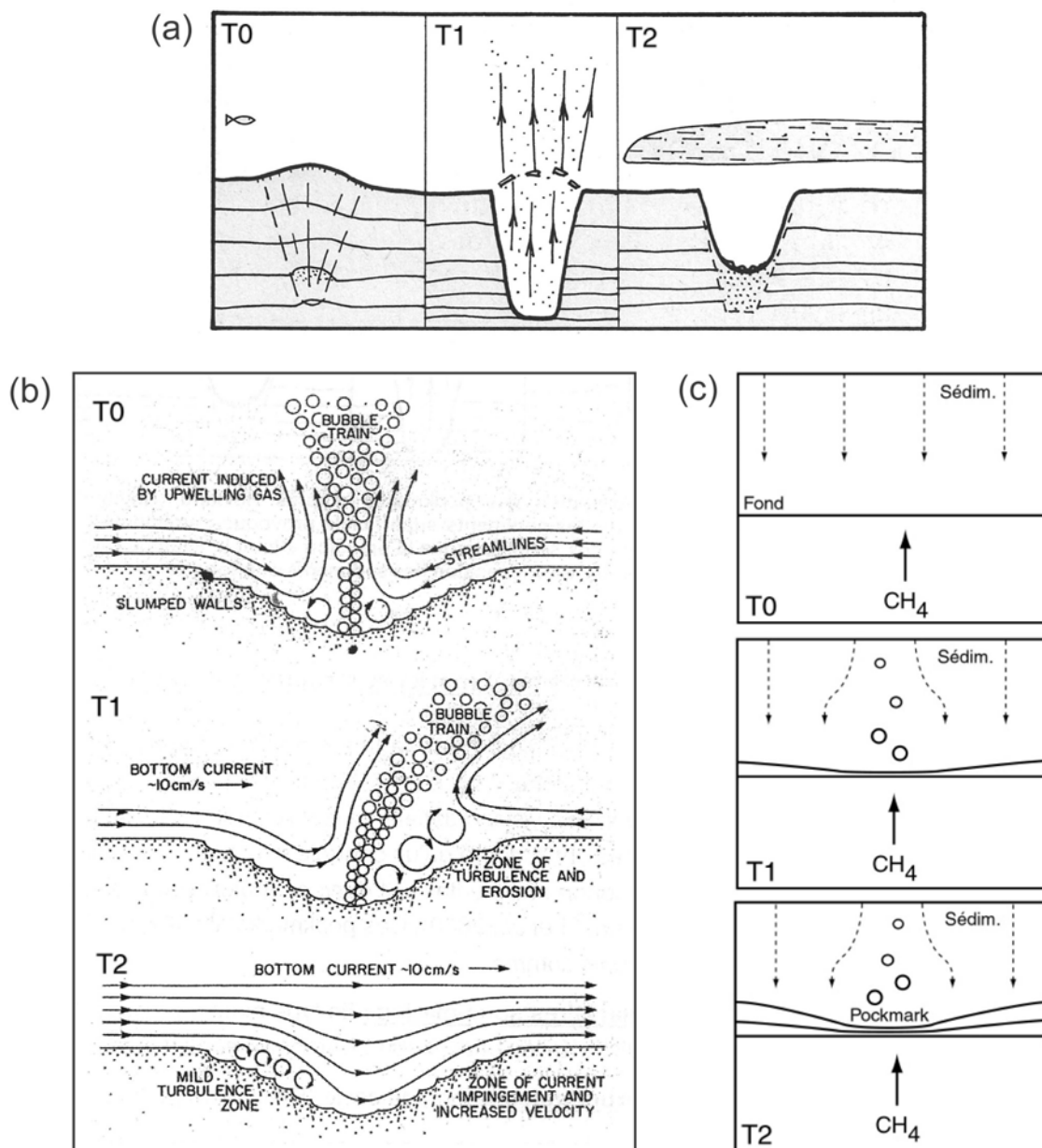


Figure I. 9 : Modèles de formation des pockmarks : (a) *Hovland et Judd* (1988), (b) *Josenhans et al.* (1978) et (c) *Gay* (2002).

Depuis l'amélioration des outils d'imagerie du fond marin, des pockmarks ont été identifiés dans de nombreux océans à travers le monde à des profondeurs allant de 30 m jusqu'à plus de 3000 m. Localisés principalement sur des marges passives dans des sédiments à grains fins, des pockmarks ont été également trouvés sur des marges actives comme par exemple dans le bassin méditerranéen (*Soter, 1999*). *Hovland et Judd* (1988) ont répertorié et décrit tous les pockmarks identifiés à travers les océans du monde, puis *Judd et Hovland* (2007) ont mis à jour cette compilation et l'ont élargie aux autres manifestations de sorties de fluides.

La répartition des pockmarks a été considérée pendant longtemps comme assez aléatoire. La découverte de pockmarks alignés (Figure I. 8) a permis de mettre en évidence que leur distribution pouvait être contrôlée

par des structures tectoniques sous-jacentes (ex : failles, diapirs de sel, failles polygonales) ou des corps sédimentaires enfouis (ex : chaînes turbiditiques, surfaces d'érosion) (Shaw, *et al.*, 1997, Eichhubl, *et al.*, 2000, Taylor, *et al.*, 2000, Gay, *et al.*, 2007). Toutes ces discontinuités représentent des drains potentiels pour la remontée des fluides.

### III.2. Volcans de boue

Avant les années 70, les volcans de boue étaient seulement connus sur les continents et dans les eaux très peu profondes. L'avancée des techniques océanologiques a permis de découvrir et d'étudier de nombreux volcans de boue sous-marins. Ces édifices géologiques se sont formés sur le plancher océanique par l'expulsion d'un mélange de sédiments à grains fins et de fluides (gaz, eau, huile, saumure), qui peut incorporer des fragments de roche provenant des niveaux lithologiques traversés (Figure I. 10) (Milkov, 2000, Dimitrov, 2002).

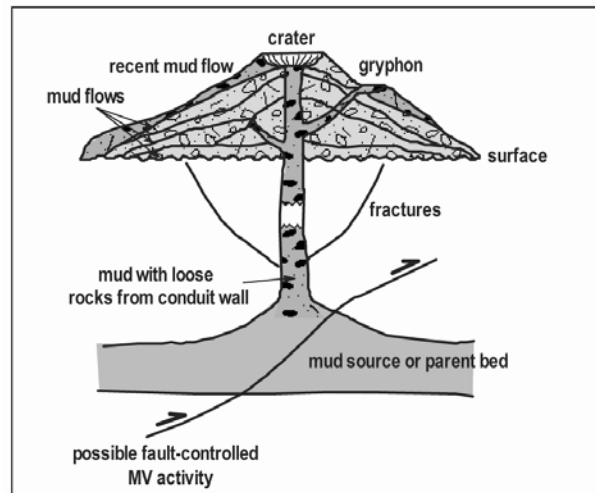


Figure I. 10 : Coupe schématique d'un volcan de boue (Zitter, 2004).

La taille et la forme des volcans de boue dépendent de la nature du matériel expulsé (viscosité, densité, taille du grain), de la nature et de la fréquence des émissions (lentes, rapides, explosives) et du volume de boue produit (Judd and Hovland, 2007). La forme typique du volcan de boue est le cône, dont la hauteur peut varier de quelques mètres à 300-400 m et le diamètre à la base peut atteindre 3-4 km. En général, l'expulsion de la boue est favorisée par la présence d'un conduit principal qui se termine au sommet du volcan par un cratère. Près de la surface, des conduits latéraux peuvent se détacher du conduit principal et former de petits cratères sur les flancs du volcan appelés gryphons (Figure I. 10) (Kopf, 2002).

Une condition primordiale pour former un volcan de boue est la présence en profondeur d'une couche plastique d'argile (Milkov, 2000). D'après Brown (1990), il existe alors 2 mécanismes principaux pour expliquer la formation des volcans de boue sous-marins. Le 1<sup>er</sup> mécanisme est l'ascension d'un diapir de boue contrôlée par la force de flottabilité due à une inversion de densité. Le volcan de boue peut alors se former au sommet du diapir affleurant, en conséquence de la migration des fluides à la périphérie du corps du diapir (cas A de la Figure I. 11). Cependant Dimitrov

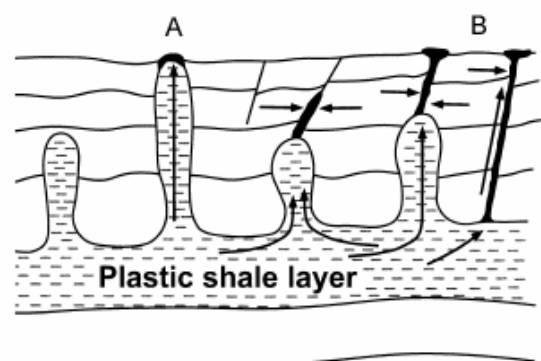
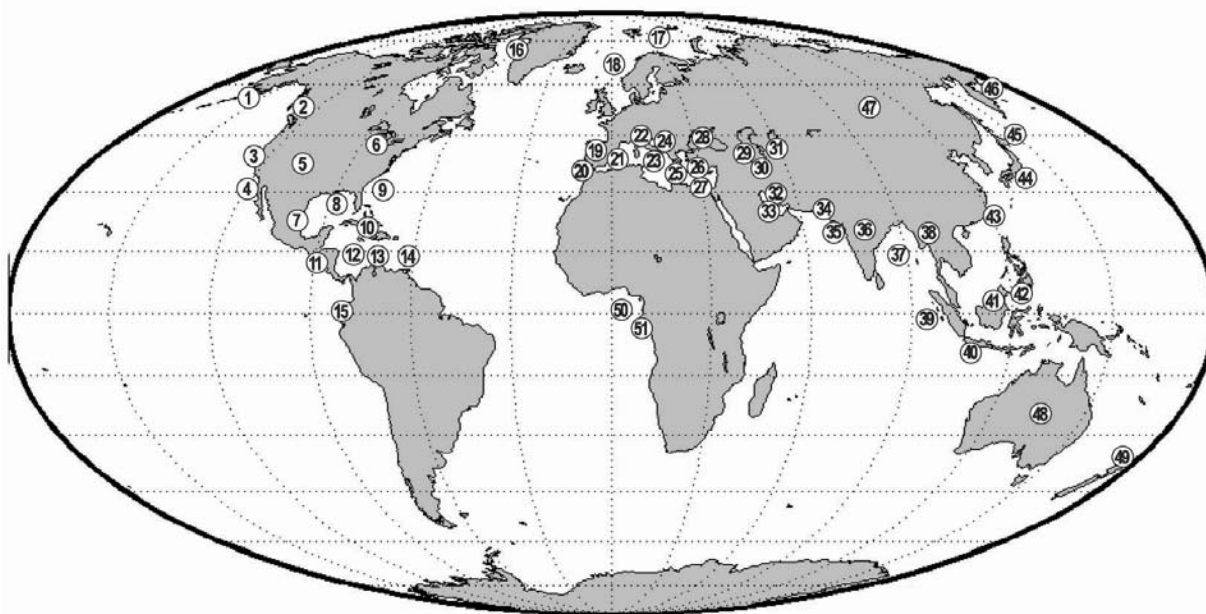


Figure I. 11 : Schéma des 2 mécanismes principaux formant les volcans de boue : (A) diapir d'argile perceant le plancher océanique ; (B) diatèmes formés par la remontée de sédiments fluidifiés le long de fractures (Milkov, 2000).

(2002) considère que la force de flottabilité n'est pas suffisante pour expliquer la remontée des diapirs de boue jusqu'à la surface mais qu'une force additionnelle est nécessaire, en l'occurrence une surpression des fluides interstitiels. Le 2<sup>nd</sup> mécanisme est la migration rapide de fluides qui peut entraîner la fluidification du sédiment. La surpression des fluides interstitiels est alors la force principale qui va permettre la formation de diatrèmes, où la boue sur-pressurisée remonte soit par des failles ou fractures préexistantes soit par fracturation hydraulique (cas B de la Figure I. 11). Les volcans de boue se forment plus communément par le 2<sup>nd</sup> mécanisme où la migration des fluides joue le rôle principal. Les diapirs de boue forment rarement des volcans de boue sur le plancher océanique (*Milkov, 2000, Dimitrov, 2002*).



- |                                     |                         |                              |
|-------------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| ① Aleutian Trench, Alaska margin    | ⑱ North Sea             | ④⑤ Makran Coast              |
| ② British Columbia, Canada          | ⑲ Spain                 | ④⑥ India                     |
| ③ Cascadia Margin                   | ⑳ Gulf of Cadiz         | ④⑦ Bay of Bengal             |
| ④ Monterey Bay, offshore California | ㉑ Alboran Sea           | ④⑧ Burma                     |
| ⑤ Yellowstone, Wyoming              | ㉒ Appenines             | ④⑨ Sumatra, Java             |
| ⑥ Lake Michigan                     | ㉓ Sicily                | ④⑩ Timor Arc                 |
| ⑦ Mexico                            | ㉔ Adriatic Sea          | ④⑪ Borneo                    |
| ⑧ Mississippi Delta, Gulf of Mexico | ㉕ Mediterranean Ridge   | ④⑫ Malaysia, offshore Borneo |
| ⑨ Offshore North Carolina           | ㉖ Anaximander Mountains | ④⑬ Taiwan                    |
| ⑩ Barbados                          | ㉗ Nile Fan              | ④⑭ Nankai Trench             |
| ⑪ Costa Rica                        | ㉘ Black Sea             | ④⑮ Japan Trench              |
| ⑫ offshore Panama                   | ㉙ Azerbaijan            | ④⑯ Bering Sea                |
| ⑬ Colombia Margin                   | ⑳ Caspian Sea           | ④⑰ Baikal Lake               |
| ⑭ Venezuela, Trinidad               | ㉑ Turkmenistan          | ④⑱ Australia                 |
| ⑮ Ecuador                           | ㉒ Iran                  | ④⑲ New Zealand               |
| ⑯ Greenland                         | ㉓ Persian gulf          | ④⑳ Niger Delta               |
| ⑰ Barents Sea                       | ㉔ Pakistan              | ④㉑ Angola                    |

Figure I. 12 : Distribution mondiale des volcans de boue terrestres et sous-marins (*Zitter (2004) d'après Kopf (2002) et Milkov (2000)*)

La Figure I. 12 répertorie les volcans de boue terrestres et sous-marins découverts à ce jour (Zitter, 2004). L'étude de la distribution des volcans de boue sous-marins permet de mettre en évidence les environnements géologiques favorables à leur formation. Les volcans de boue se trouvent essentiellement sur les prismes d'accrétion des marges actives, où la dynamique des fluides est la plus importante. Les nombreux exemples sont compilés et détaillés dans l'article de synthèse de Kopf (2002) et le livre de Judd et Hovland (2007). Cependant des volcans de boue sont observés également dans les parties abyssales des mers intérieures comme en mer Caspienne ou en mer Noire (Ivanov, *et al.*, 1996), ainsi que sur les éventails sous-marins des marges passives comme dans le delta du Niger (Graue, 2000) ou du Nil (Loncke, *et al.*, 2004). Ces différents environnements géologiques ont en commun une épaisse couche sédimentaire (8-22 km) et sont de plus favorables à l'accumulation de matière organique.

Enfin il est à noter que des volcans de boue de serpentine ont été découverts sur les bassins avant-arc des zones de subduction des Mariannes et d'Izu-Bonin (Fryer, *et al.*, 2006). La présence de serpentine, roche hydratée du manteau supérieur, met clairement en évidence la migration dans la colonne sédimentaire de fluides profonds issus du manteau. La formation de ces volcans de boue de serpentine, détaillée dans le chapitre suivant, résulte de l'interaction des fluides expulsés de la plaque plongeante avec le manteau de la plaque chevauchante (Hyndman and Peacock, 2003).

#### **IV. Marqueurs de la circulation active des fluides**

Grâce à l'utilisation de submersibles, il est possible d'observer directement sur le plancher océanique l'émission de bulles de gaz ou la présence de faune consommatrice de méthane. Cependant pour mettre en évidence une circulation active de fluides dans la colonne sédimentaire, il existe également des outils géophysiques et géochimiques dont voici quelques exemples.

##### **IV.1. Outils géophysiques**

Pour détecter une circulation active de fluide dans les sédiments, les outils géophysiques sont basés essentiellement sur les anomalies acoustiques du gaz dans l'eau et dans les sédiments. En effet, la présence de gaz tend à diminuer la vitesse des ondes. Par exemple, les pêcheurs utilisent des sonars pour détecter les bancs de poissons, cependant ce n'est pas le poisson qu'ils repèrent mais le gaz qu'ils contiennent dans leur vessie natatoire. Le gaz libre dans la colonne d'eau peut-être détecté de façon similaire par sonar latéral et par échosondeur (Hovland and Judd, 1988). L'image obtenue par échosondeur de la Figure I. 13a illustre un panache de gaz montant dans la colonne d'eau jusqu'à 850 m au-dessus du plancher océanique dans la mer Noire. La présence de gaz dans les sédiments peut être mis en évidence par la sismique qui est également une technique acoustique. L'évidence la plus généralement citée est la turbidité acoustique observée sur les profils sismiques de haute résolution (Figure I. 13b). Les bulles de gaz absorbent et dispersent l'énergie

acoustique ce qui se traduit par une interruption des réflecteurs sismiques sous la zone chargée en gaz (*Judd and Hovland, 2007*).

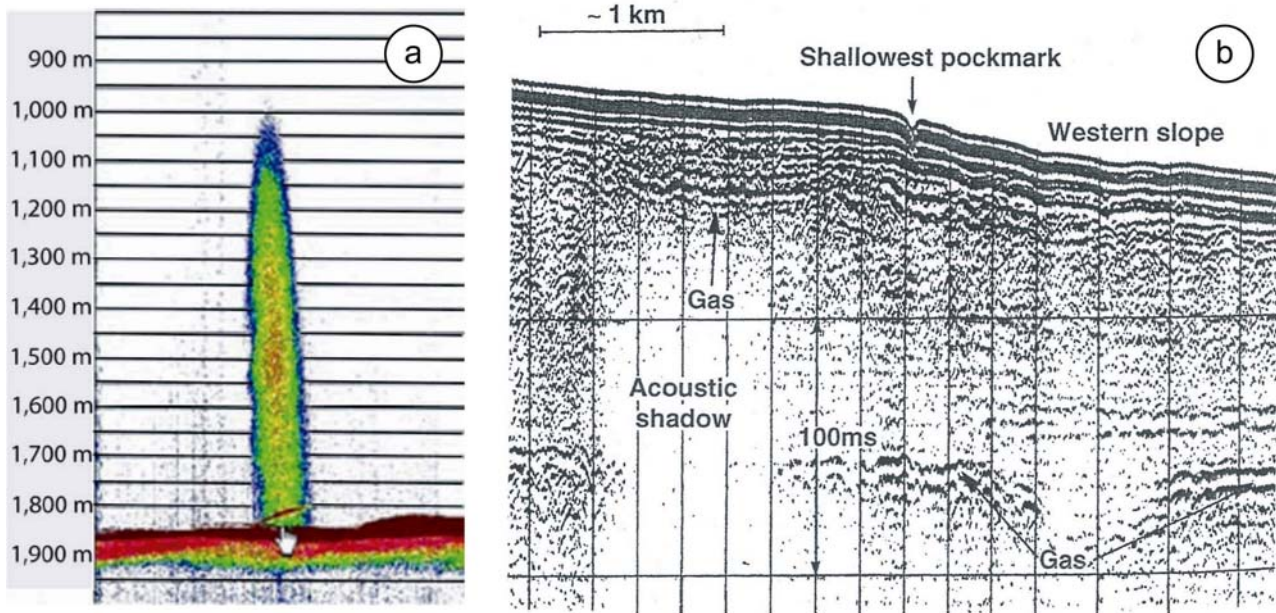


Figure I. 13 : (a) Image obtenue par échosondeur d'un panache de gaz remontant jusqu'à 850m au dessus du fond en mer Noire (*Judd and Hovland, 2007*); (b) Profil sismique illustrant les anomalies acoustiques liées à la présence de gaz dans les sédiments de la mer du Nord (*Hovland and Judd, 1988*).

## IV.2. Outils géochimiques

Lors des campagnes océanographiques, les sites actifs d'émission de fluides peuvent être détectés par les anomalies géochimiques de la colonne d'eau. L'utilisation des CTD/rosettes permet de prélever à des profondeurs choisies des échantillons d'eau qui sont analysés directement à bord ou en laboratoire au retour de mission. Le méthane est bien évidemment un traceur de choix, mais le fer et le manganèse sont également utilisés, car les fluides qui circulent à travers la couche sédimentaire s'enrichissent en ces éléments. Des anomalies de concentration par rapport au bruit de fond océanique sur les profils verticaux peuvent alors indiquer la présence de sites actifs (*Charlou, et al., 2004*) (Figure I. 14). Pour étudier la distribution des suintements froids d'un site actif, il est possible également de collecter des échantillons d'eau le long du plancher océanique grâce à l'utilisation d'un submersible. Des concentrations de méthane de plusieurs  $\mu\text{l/l}$  peuvent ainsi être détectées pour un bruit de fond océanique de quelques  $\text{nl/l}$  (*Charlou, et al., 2004*).



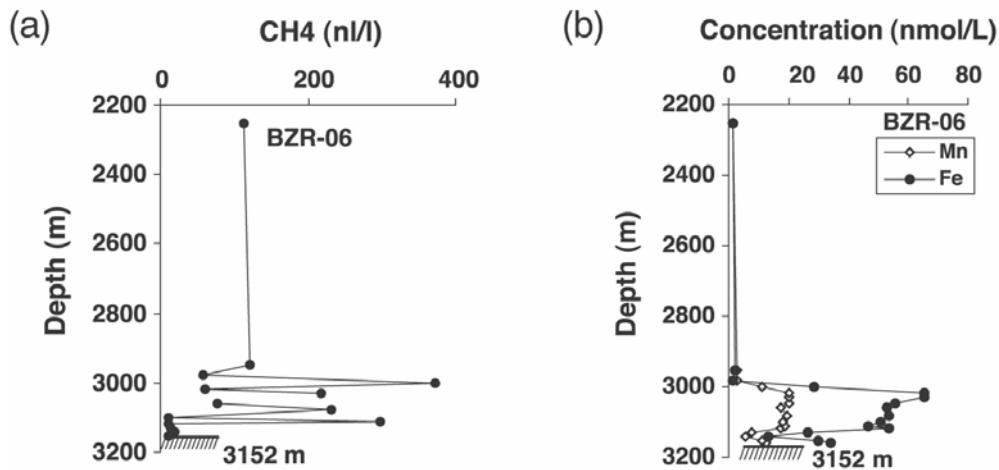
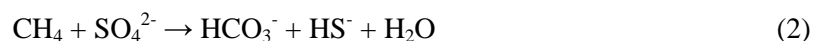


Figure I. 14 : Evidences d'émission de fluides des sédiments par les anomalies dans la colonne d'eau des concentrations (a) en méthane et (b) en fer et manganèse (Charlou, *et al.*, 2004).

Des analyses géochimiques peuvent être directement réalisées sur les eaux interstitielles des sédiments récupérés par carottage. Hormis l'analyse du méthane, les profils des sulfates sont également un excellent indicateur de la circulation de fluides enrichis en méthane. Dans les sédiments anoxiques marins, la réduction des sulfates est généralement le processus de reminéralisation le plus important lors de la diagenèse précoce organique. L'épuisement des sulfates se produit lorsque les micro-organismes utilisent le sulfate interstitiel dérivé de l'eau de mer pour oxyder la matière organique sédimentaire (équation 1) (Bernier, 1980). Il existe cependant un puits supplémentaire pour les sulfates à l'interface sulfate-méthane par le processus d'oxydation anaérobie du méthane (équation 2) explicité dans le prochain chapitre (Reeburgh, 1976).



Dans la plupart des sédiments marins, l'oxydation de la matière organique est la réaction prédominante qui contrôle la concentration des sulfates interstitiels. Cependant dans les sédiments riches en méthane, l'oxydation anaérobie du méthane, dont le taux est contrôlé par l'intensité du flux de méthane remontant, peut devenir le processus le plus important. Borowski *et al.* (1996) proposent alors qu'un profil linéaire des sulfates implique que l'oxydation anaérobie du méthane localisée à l'interface sulfate-méthane est le processus de réduction des sulfates dominant, tandis qu'un profil convexe reflète au contraire la dominance de la réduction des sulfates par oxydation de la matière organique (Figure I. 15). Ils suggèrent également que plus le flux de méthane est important, plus la profondeur de l'interface sulfate-méthane est à faible profondeur. Les profils linéaires des sulfates peuvent alors être utilisés pour quantifier les flux de méthane en assumant une consommation stœchiométrique 1:1 du méthane et des sulfates à l'interface, ce qui est très intéressant pour les sédiments sursaturés en méthane où une perte de gaz est inévitable lors du recouvrement des carottes.

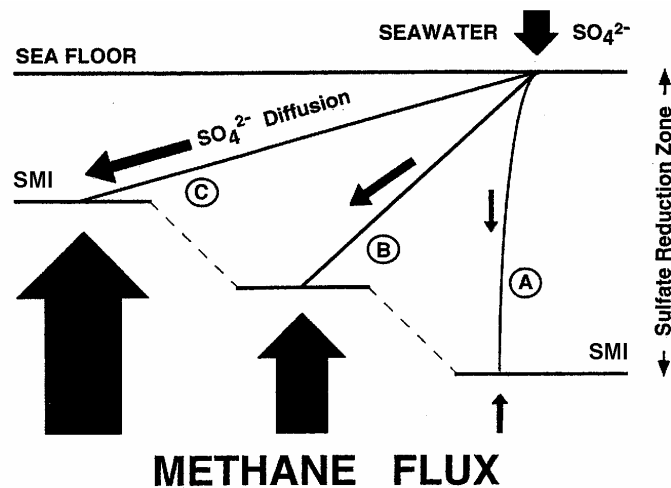


Figure I. 15 : Diagramme schématisant l'influence du flux de méthane sur les profils de sulfates et sur la profondeur de l'interface sulfate-méthane SMI (Borowski, *et al.*, 1996).

Enfin l'hélium, dont la géochimie sera plus approfondie dans le chapitre suivant, est un excellent traceur de l'advection des eaux interstitielles dans la colonne sédimentaire (Sayles and Jenkins, 1982, Barnes and Clarke, 1987). D'une part, il existe un fort gradient de concentration entre l'eau de mer et la croûte sous-jacente, où il y a production d'<sup>4</sup>He par désintégration radioactive de l'uranium et du thorium. D'autre part, l'hélium est inerte chimiquement : il est sensible à des phénomènes physiques comme la diffusion et l'advection mais il n'est pas affecté par les réactions diagenétiques. Malgré le potentiel de cet outil, son utilisation a été entravée par les difficultés de collecter des échantillons sans problème de perte de gaz et/ou de contamination atmosphérique. Le développement d'une nouvelle technique présentée au chapitre III (Chaduteau, *et al.*, 2007) a permis de s'affranchir de ces problèmes et d'obtenir des concentrations précises d'hélium. Les profils de concentration peuvent permettre de quantifier les flux diffusif et advectif de l'hélium et de déterminer ainsi la vitesse d'advection des eaux interstitielles. A titre d'exemple, la Figure I. 16 présente les profils d'<sup>4</sup>He obtenus dans la région d'un pockmark actif sur la marge congolaise (chapitre IV, Chaduteau, *et al.*, submitted). Le flux d'<sup>4</sup>He augmente plus la distance au pockmark diminue, ce qui illustre une vitesse d'advection croissante des eaux interstitielles à l'approche du centre du pockmark.

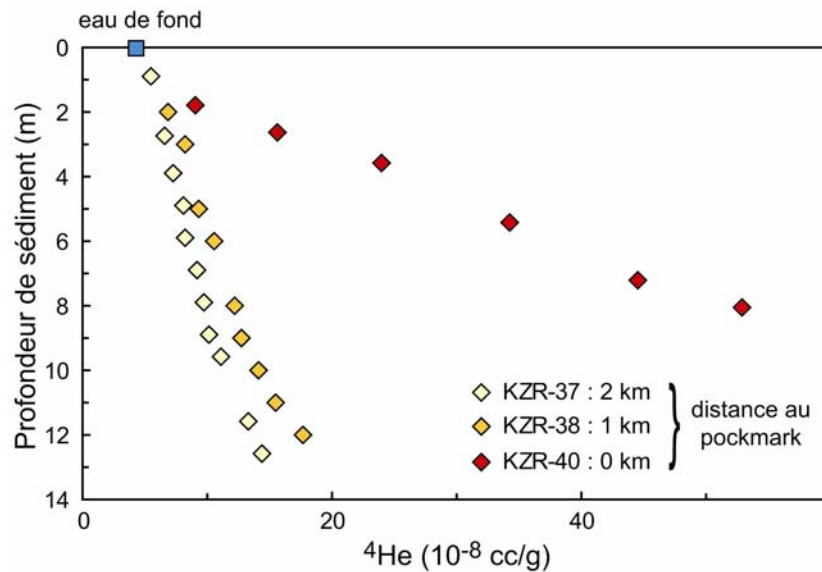


Figure I. 16 : Profils de concentration en  $^4\text{He}$  des fluides interstitiels de 3 carottes situées à différentes distances d'un pockmark actif (chapitre IV, *Chaduteau, et al.*, submitted). Ces profils illustrent une advection croissante à l'approche du pockmark.

## V. Conclusion

Ce chapitre a montré que la couverture sédimentaire des marges est un environnement dynamique complexe, où différents processus contrôlés par les forces de surpression et de flottabilité poussent les fluides (eau, gaz, huile) à migrer (ex : sous-compaction, compression tectonique, déshydratation de minéraux argileux, dissociation d'hydrates de gaz). L'expulsion importante de fluides sur le plancher océanique peut entraîner des manifestations de relief comme les volcans de boue et les pockmarks. Le méthane, gaz prédominant dans les sédiments marins, tient un rôle majeur dans la circulation des fluides sur les marges. Il peut migrer par simple diffusion, mais il peut également être transporté par l'advection des eaux interstitielles ou sous forme de gaz libre lorsque sa concentration dépasse le seuil de saturation. Son émission sur le plancher océanique engendre la formation de croûtes carbonatées et la présence de communautés chimiosynthétiques. Si la quantité de méthane est suffisante dans des conditions P et T spécifiques, des hydrates de gaz peuvent se former dans les sédiments. Le chapitre suivant va s'intéresser plus particulièrement aux différentes origines de ce gaz, qui peuvent être plus ou moins profondes dans la colonne sédimentaire (des premiers centimètres au substrat sous-jacent).

## **Bibliographie**

- Barnes, R. O., and W. B. Clarke (1987), Fluid Kinematics, Fluid Residence Times, and Rock Degassing in Oceanic-Crust Determined from Noble-Gas Contents of Deep-Sea Drilling Project Pore Waters, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 92, 12491-12506.
- Berndt, C. (2005), Focused fluid flow in passive continental margins, *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 363, 2855-2871.
- Berner, R. A. (1980), *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*, Princeton University Press, Princeton New Jersey.
- Bily, C., and J. W. L. Dick (1974), Naturally occurring gas hydrates in the Mackenzie Delta, N.W.T, *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 22, 340-352.
- Bohrmann, G., and M. E. Torres (2006), Gas Hydrates in Marine Sediments, in *Marine Geochemistry*, edited by H. D. Schulz and M. Zabel, pp. 481-512, Springer-Verlag, Berlin.
- Borowski, W. S., C. K. Paull, and W. Ussler (1996), Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate, *Geology*, 24, 655-658.
- Brooks, J. M., M. C. Kennicutt, R. R. Fay, T. J. McDonald, and R. Sassen (1984), Thermogenic Gas Hydrates in the Gulf of Mexico, *Science*, 225, 409-411.
- Brown, K. M. (1990), The Nature and Hydrogeologic Significance of Mud Diapirs and Diatremes for Accretionary Systems, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 95, 8969-8982.
- Campbell, K. A. (2006), Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 232, 362-407.
- Chaduteau, C., E. Fourré, P. Jean-Baptiste, A. Dapoigny, D. Baumier, and J. L. Charlou (2007), A new method for quantitative analysis of helium isotopes in sediment pore-waters, *Limnology and Oceanography : Methods*, 5, 425-432.
- Chaduteau, C., P. Jean-Baptiste, E. Fourré, J. L. Charlou, and J. P. Donval (submitted), Helium and methane in sediment pore-fluids on the Congo-Angola margin, *Geochemistry Geophysics Geosystems*.
- Charlou, J. L., J. P. Donval, Y. Fouquet, H. Ondreas, J. Knoery, P. Cochonat, D. Levache, Y. Poirier, P. Jean-Baptiste, E. Fourre, and B. Chazallon (2004), Physical and chemical characterization of gas hydrates and associated methane plumes in the Congo-Angola Basin, *Chemical Geology*, 205, 405-425.
- Claypool, G. E., and I. R. Kaplan (1974), The origin and distribution of methane in marine sediments, in *Natural Gases in Marine Sediments*, edited by I. R. Kaplan, pp. 99-139, Plenum, New York.
- Clayton, C. J., and S. J. Hay (1994), Gas migration mechanisms from accumulation to surface, *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 41, 12-23.
- Davie, M. K., and B. A. Buffett (2003), Sources of methane for marine gas hydrate: inferences from a comparison of observations and numerical models, *Earth and Planetary Science Letters*, 206, 51-63.
- Dimitrov, L. I. (2002), Mud volcanoes - the most important pathway for degassing deeply buried sediments, *Earth-Science Reviews*, 59, 49-76.

- Dugan, B., and P. B. Flemings (2000), Overpressure and Fluid Flow in the New Jersey Continental Slope: Implications for Slope Failure and Cold Seeps, *Science*, 289, 288-291.
- Egeberg, P. K., and G. R. Dickens (1999), Thermodynamic and pore water halogen constraints on gas hydrate distribution at ODP Site 997 (Blake Ridge), *Chemical Geology*, 153, 53-79.
- Eichhubl, P., H. G. Greene, T. Naehr, and N. Maher (2000), Structural control of fluid flow: offshore fluid seepage in the Santa Barbara Basin, California, *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70, 545-549.
- Fleischer, P., T. H. Orsi, M. D. Richardson, and A. L. Anderson (2001), Distribution of free gas in marine sediments: a global overview, *Geo-Marine Letters*, 21, 103-122.
- Fryer, P., J. Gharib, K. Ross, I. Savov, and M. J. Mottl (2006), Variability in serpentinite mudflow mechanisms and sources: ODP drilling results on Mariana forearc seamounts, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7.
- Gay, A. (2002), Les marqueurs géologiques de la migration et de l'expulsion des fluides sédimentaires sur le plancher des marges passives matures. Exemples dans le bassin du Congo, 435 pp, Université des Sciences et Technologies de Lille
- Gay, A., M. Lopez, C. Berndt, and M. Seranne (2007), Geological controls on focused fluid flow associated with seafloor seeps in the Lower Congo Basin, *Marine Geology*, 244, 68-92.
- Ginsburg, G. R., R. Suseynov, A. Dadashev, G. Ivanova, S. Kazantsev, V. Solovyev, E. Telepnev, R. Askeri-Nasirov, and A. Yesikov (1992), Gas hydrates of the southern Caspian Sea, *Int. Geol. Rev.*, 34, 765-782.
- Graue, K. (2000), Mud volcanoes in deepwater Nigeria, *Marine and Petroleum Geology*, 17, 959-974.
- Hesse, R., and W. E. Harrison (1981), Gas hydrates (clathrates) causing pore-water freshening and oxygen isotope fractionation in deep-water sedimentary sections of terrigenous continental margins, *Earth and Planetary Science Letters*, 55, 453-462.
- Hovland, M., J. V. Gardner, and A. G. Judd (2002), The significance of pockmarks to understanding fluid flow processes and geohazards, *Geofluids*, 2, 127-136.
- Hovland, M., and A. G. Judd (1988), *Seabed pockmarks and seepages. Impact on geology, biology and marine environment*, Graham and Trotman, London.
- Hyndman, R. D., and E. E. Davis (1992), A Mechanism for the Formation of Methane Hydrate and Seafloor Bottom-Simulating Reflectors by Vertical Fluid Expulsion, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 97, 7025-7041.
- Hyndman, R. D., and S. M. Peacock (2003), Serpentinization of the forearc mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, 212, 417-432.
- Hyndman, R. D., and G. D. Spence (1992), A Seismic Study of Methane Hydrate Marine Bottom Simulating Reflectors, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 97, 6683-6698.
- Ivanov, M. K., A. F. Limonov, and T. C. E. van Weering (1996), Comparative characteristics of the Black Sea and Mediterranean Ridge mud volcanoes, *Marine Geology*, 132, 253-271.
- Josenhans, H. W., L. H. King, and G. B. Fader (1978), Side-Scan Sonar Mosaic of Pockmarks on Scotian Shelf, *Canadian Journal of Earth Sciences*, 15, 831-840.
- Judd, A., and M. Hovland (2007), *Seabed fluid flow. The impact on geology, biology and the marine environment*, 1st ed., Cambridge University Press.

- Judd, A. G. (2003), The global importance and context of methane escape from the seabed, *Geo-Marine Letters*, 23, 147-154.
- King, L. H., and B. MacLean (1970), Pockmarks on the Scotian shelf, *Geol Soc Am Bull*, 81, 3141-3148.
- Kopf, A. J. (2002), Significance of mud volcanism, *Reviews of Geophysics*, 40.
- Kulm, L. D., and E. Suess (1990), Relationship between Carbonate Deposits and Fluid Venting - Oregon Accretionary Prism, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 95, 8899-8915.
- Kvenvolden, K. A. (1995), A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate, *Organic Geochemistry*, 23, 997-1008.
- Kvenvolden, K. A. (1998), A primer on the geological occurrence of gas hydrate, *Geological Society, London, Special Publications*, 137, 9-30.
- Kvenvolden, K. A., and M. A. McMennamin (1980), Hydrates of natural gas: a review of their geological occurrence, *U.S. Geological Survey Circular*, 825, 0-11.
- Loncke, L., J. Mascle, and P. Fanil Scientific (2004), Mud volcanoes, gas chimneys, pockmarks and mounds in the Nile deep-sea fan (Eastern Mediterranean): geophysical evidences, *Marine and Petroleum Geology*, 21, 669-689.
- MacDonald, I. R., G. Bohrmann, E. Escobar, F. Abegg, P. Blanchon, V. Blinova, W. Bruckmann, M. Drews, A. Eisenhauer, X. Han, K. Heeschen, F. Meier, C. Mortera, T. Naehr, B. Orcutt, B. Bernard, J. Brooks, and M. de Farago (2004), Asphalt Volcanism and Chemosynthetic Life in the Campeche Knolls, Gulf of Mexico, *Science*, 304, 999-1002.
- Martin, J. B., M. Kastner, P. Henry, X. LePichon, and S. Lallement (1996), Chemical and isotopic evidence for sources of fluids in a mud volcano field seaward of the Barbados accretionary wedge, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 101, 20325-20345.
- Matthews, M. D. (1996), Migration – a view from the top, in *Hydrocarbon Migration and its Near-Surface Expression*, edited by D. Schumacher and M. A. Abrams, AAPG, Memoir 66, 139-155.
- Mazurenko, L. L., and V. A. Soloviev (2003), Worldwide distribution of deep-water fluid venting and potential occurrences of gas hydrate accumulations, *Geo-Marine Letters*, 23, 162-176.
- McIver, R. D. (1982), Role of Naturally-Occurring Gas Hydrates in Sediment Transport, *Aapg Bulletin-American Association of Petroleum Geologists*, 66, 789-792.
- Milkov, A. V. (2000), Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates, *Marine Geology*, 167, 29-42.
- Milkov, A. V. (2005), Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings, *Organic Geochemistry*, 36, 681-702.
- Paull, C. K., R. Matsumoto, P. J. Wallace, and S. S. Party (1996), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports 176*, College Station, TX.
- Paull, C. K., W. Ussle, and W. S. Borowski (1994), Sources of biogenic methane to form marine gas hydrates : in situ production or upward migration?, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 715, 392-409.
- Reeburgh, W. S. (1976), Methane Consumption in Cariaco Trench Waters and Sediments, *Earth and Planetary Science Letters*, 28, 337-344.

- Sayles, F. L., and W. J. Jenkins (1982), Advection of pore fluids through sediments in the equatorial east Pacific, *Science*, 217, 245-248.
- Screaton, E. J., and D. M. Saffer (2005), Fluid expulsion and overpressure development during initial subduction at the Costa Rica convergent margin, *Earth and Planetary Science Letters*, 233, 361-374.
- Shaw, J., R. C. Courtney, and J. R. Currie (1997), Marine geology of St. George's Bay, Newfoundland, as interpreted from multibeam bathymetry and back-scatter data, *Geo-Marine Letters*, 17, 188-194.
- Shibley, T. H., M. H. Houston, R. T. Buffler, F. J. Shaub, K. J. McMillen, J. W. Ladd, and J. L. Worzel (1979), Seismic evidence for widespread possible gas hydrate horizons on continental slopes and rises, *AAPG Bulletin*, 63, 2204-2213.
- Sibuet, M., and K. Olu (1998), Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep-sea cold-seep communities at active and passive margins, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 45, 517-567.
- Simoneit, B. R. T. (1993), Aqueous high-temperature and high-pressure organic geochemistry of hydrothermal vent systems, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3231-3243.
- Sloan, E. D., Jr. (1998), Physical/chemical properties of gas hydrates and application to world margin stability and climatic change, *Geological Society, London, Special Publications*, 137, 31-50.
- Soter, S. (1999), Macroscopic seismic anomalies and submarine pockmarks in the Corinth-Patras rift, Greece, *Tectonophysics*, 308, 275-290.
- Taylor, M. H., W. P. Dillon, and I. A. Pecher (2000), Trapping and migration of methane associated with the gas hydrate stability zone at the Blake Ridge Diapir: new insights from seismic data, *Marine Geology*, 164, 79-89.
- Torres, M. E., K. Wallmann, A. M. Trehu, G. Bohrmann, W. S. Borowski, and H. Tomaru (2004), Gas hydrate growth, methane transport, and chloride enrichment at the southern summit of Hydrate Ridge, Cascadia margin off Oregon, *Earth and Planetary Science Letters*, 226, 225-241.
- Ussler, W., and C. K. Paull (2001), Ion exclusion associated with marine gas hydrate deposits, in *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution and Detection*, *Geophysical Monograph 124*, edited by C. K. Paull and W. P. Dillon, pp. 41-51, AGU.
- Vanneste, M., M. De Batist, A. Golmshtok, A. Kremlev, and W. Versteeg (2001), Multi-frequency seismic study of gas hydrate-bearing sediments in Lake Baikal, Siberia, *Marine Geology*, 172, 1-21.
- Whiticar, M. J. (2002), Diagenetic relationships of methanogenesis, nutrients, acoustic turbidity, pockmarks and freshwater seepages in Eckernforde Bay, *Marine Geology*, 182, 29-53.
- Yefremova, A. G., and B. P. Zhizhchenko (1974), Occurrence of crystal hydrates of gas in sediments of the modern marine basins, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 214, 1179-1181.
- Zitter, T. (2004), Mud volcanism and fluid emissions in eastern mediterranean neotectonic zones 140 pp, Free University of Amsterdam, Faculty of Earth and Life Science.





## Chapitre II

### Origine et nature des fluides sur les marges



Au cours de la sédimentation sur le plancher océanique, l'eau est retenue dans les espaces interstitiels des sédiments. Des fluides dérivés de processus microbiologiques et géologiques viennent s'ajouter aux eaux interstitielles. Ils sont de différents types : liquides et gazeux, organiques et inorganiques. Ce chapitre s'applique à présenter la nature et l'origine des fluides dans les sédiments ; il ne se veut pas exhaustif et s'intéresse particulièrement au méthane, gaz dominant des sédiments marins, dont les enjeux énergétiques et climatiques actuels sont primordiaux.

## **I. Méthane biogénique formé par dégradation de la matière organique**

Bien que certains utilisent le terme « biogénique » pour qualifier le méthane d'origine bactérienne, il est plus juste d'utiliser ce terme pour désigner l'ensemble du méthane dérivé de la dégradation de la matière organique en opposition au méthane abiogénique dérivé de processus purement minéraux. Le méthane biogénique regroupe alors le méthane bactérien et le méthane thermogénique, dont les formations sont explicitées ci-dessous.

### **I.1. Formation du méthane bactérien au cours de la diagenèse précoce**

La diagenèse précoce regroupe l'ensemble des processus biologiques, chimiques et physiques qui affectent les sédiments après leur dépôt. On distingue la diagenèse minérale relative aux constituants minéraux du réseaux poreux (compaction et cimentation) et la diagenèse organique relative à la minéralisation de la matière organique. Seule la diagenèse organique sera abordée dans cette étude.

#### **I.1.1. Processus de dégradation de la matière organique par les bactéries**

La matière organique enfouie dans les sédiments est composée de biopolymères complexes. Les bactéries doivent d'abord dégrader ces polymères en produits monomères pour pouvoir les assimiler. La dépolymérisation de la matière organique commence par une hydrolyse enzymatique qui amène à la formation de sucres, d'acides aminés et d'acides gras, qui par fermentation se transforment en alcools, acides volatils (ex : acide acétique),  $H_2$  et  $CO_2$  (Fenchel and Jorgensen, 1977; Floodgate and Judd, 1992). Ensuite l'oxydation de ces monomères apportent l'énergie nécessaire aux bactéries. Elles utilisent en premier l'oxydant externe (accepteur d'électrons) apportant la plus grande quantité d'énergie libre, et quand cet oxydant est épuisé le prochain oxydant le plus efficace sera utilisé (Froelich, et al., 1979). Il existe alors une distribution verticale des réactions redox contrôlées par l'activité bactérienne. En présence d' $O_2$ , la respiration oxygène est énergiquement la plus lucrative. Après l'épuisement de l' $O_2$ , il y a dans l'ordre la dénitrification, la réduction des oxydes Mn(IV) et Fe(III), la réduction des sulfates et enfin la méthanogénèse (Figure II. 1).

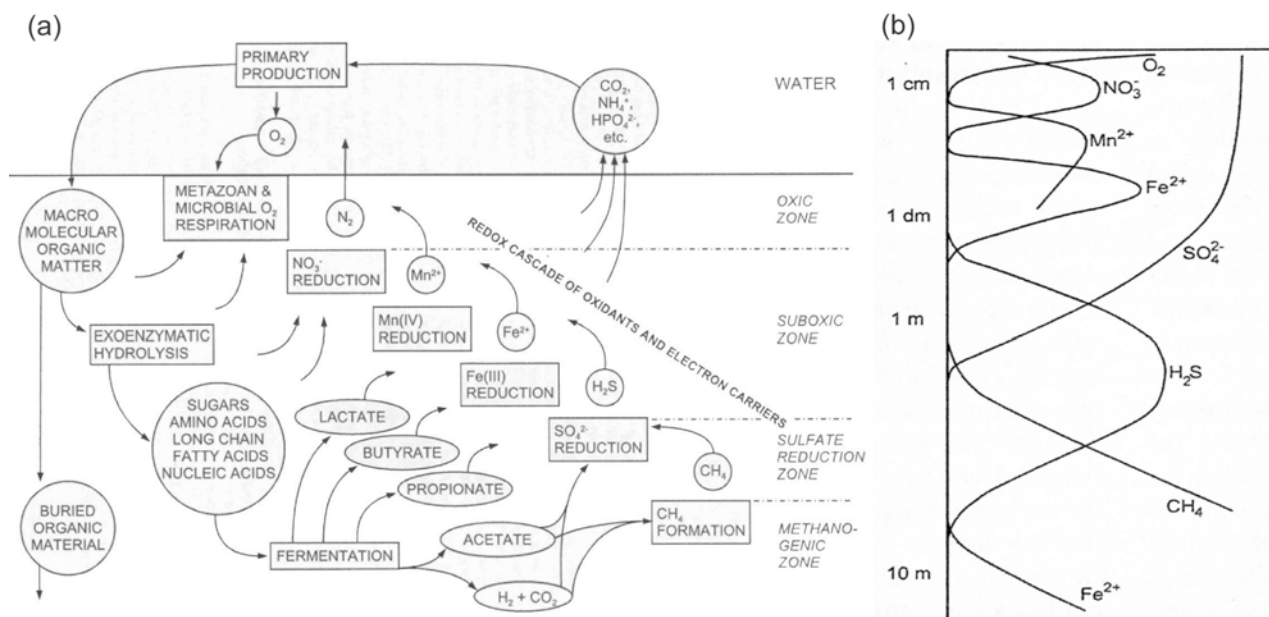


Figure II. 1: (a) Voies de dégradation de la matière organique dans les sédiments marins (Fenchel and Jorgensen, 1977) ; (b) Profils chimiques des eaux interstitielles reflétant la distribution verticale des processus dominants de minéralisation (Froelich, et al., 1979).

### I.1.2. Méthanogenèse

Les sulfates dissous sont abondants dans l'eau de mer (~ 28 mMol/L) et leur réduction par des bactéries sulfato-réductrices est donc un des processus dominants dans la diagenèse des sédiments marins (Berner, 1980) par rapport à celle des sédiments d'eaux douces. La méthanogenèse, qui commence lorsque les sulfates sont épuisés, intervient en général à profondeur plus grande dans les sédiments marins. Elle est réalisée par des *archaea* méthanogènes qui utilisent principalement deux voies pour former du méthane : la réduction du CO<sub>2</sub> (équation 1) et la fermentation de l'acide acétique (équation 2).



La réduction du CO<sub>2</sub> est le processus dominant dans les sédiments marins et la fermentation de l'acide acétique dans les sédiments d'eaux douces (Whiticar, et al., 1986). Dans les sédiments marins, la dominance de la réduction du CO<sub>2</sub> s'explique en partie par son plus grand rendement énergétique, mais aussi par l'importante disponibilité du CO<sub>2</sub> provenant de la réduction des sulfates. Les conditions dans lesquelles la méthanogenèse est possible sont un environnement anoxique, une concentration faible en sulfates, une température optimale entre 35 et 45°C, une teneur en matière organique supérieure à 0,5 % et un taux de sédimentation entre 20 et 100 cm/ka (Rice, 1992).

### I.1.3. Oxydation anaérobie du méthane (OAM)

A l'opposé des méthanogènes, il y a les bactéries méthanotrophes, dont toutes celles connues sont aérobies, exigeant de l'oxygène pour consommer le méthane. Cependant, des géochimistes ont suggéré que

le méthane serait également oxydé dans les sédiments anoxiques (*Barnes and Goldberg, 1976; Martens and Berner, 1974; Reeburgh, 1969*). De nombreuses études basées sur des expériences de radio-traceurs (*Iversen and Jorgensen, 1985*), des techniques d'inhibition métabolique (*Alperin and Reeburgh, 1985*) et des données d'isotopes stables (*Alperin, et al., 1988*) ont depuis confirmé que le méthane qui remonte par diffusion est oxydé en l'absence d'O<sub>2</sub> à l'interface sulfate-méthane.

*Zehnder et Brock (1979)* ont montré que certaines *archaea* méthanogènes avaient la capacité d'inverser leur métabolisme en oxydant le méthane plutôt que de le produire à partir du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub> (équation 3). Cette méthanogénèse inverse serait énergétiquement favorable à condition que le H<sub>2</sub> soit rapidement consommé par des bactéries sulfato-réductrices et reste donc à faible concentration (*Hoehler, et al., 1994*) (équation 4). La somme de ces deux processus, oxydation du méthane et réduction des sulfates, permettrait la consommation à la fois du méthane et des sulfates à l'interface sulfate-méthane (équation 5) (Figure II. 2a). Ce type d'interaction métabolique inter-bactérienne est appelé réaction syntrophique.



*Hoehler et al. (1994)* ont donc suggéré que l'hydrogène pouvait être un intermédiaire clé dans cette association syntrophique, cependant d'autres possibilités plus compatibles avec les exigences énergétiques de l'OAM ont été proposées comme le transfert d'acétate et de H<sub>2</sub> (*Valentine and Reeburgh, 2000*) ou le transfert de formate (*Sørensen, et al., 2001*).

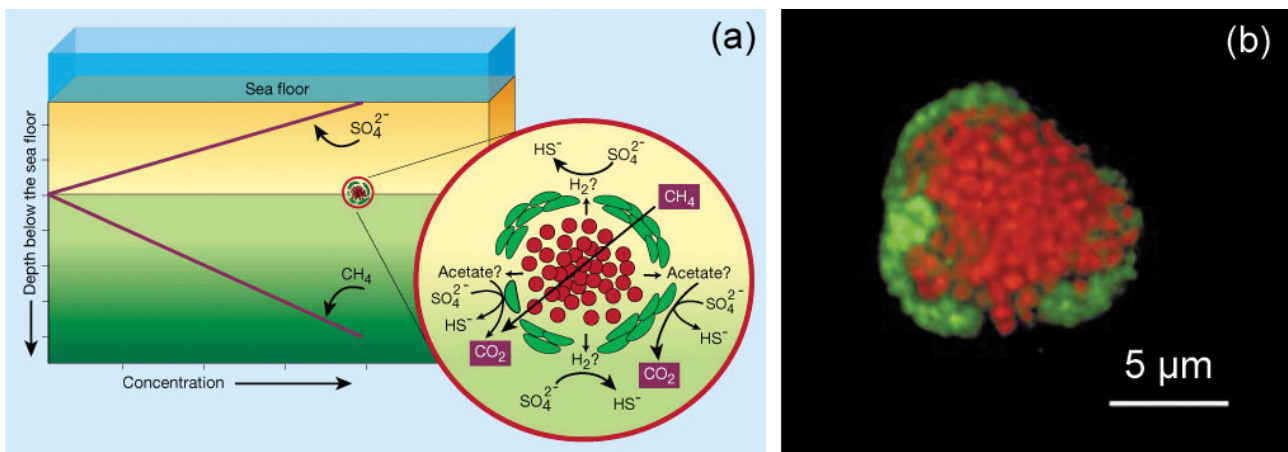


Figure II. 2: (a) Schéma représentant les interactions métaboliques possibles entre les *archaea* et les bactéries sulfato-réductrices à l'interface sulfate-méthane (*DeLong, 2000*); (b) Image par microscope à fluorescence d'un agrégat (*Boetius, et al., 2000*). Sur les 2, les *archaea* sont en rouge et les bactéries sulfato-réductrices en vert.

*Boetius et al. (2000)* ont identifié pour la première fois ce consortium de micro-organismes par hybridations *in situ* avec des sondes fluorescentes et études sous microscope à fluorescence (Figure II. 1b) : les *archaea* se développent sous la forme d'agrégats d'environ 100 cellules et sont entourées par des bactéries sulfato-réductrices.

## I.2. Formation du méthane thermogénique dans les systèmes pétroliers

La production de méthane bactérien dans les premiers 1000 mètres de sédiments s'accompagne également de la formation de kérogène. Les molécules, issues de la dégradation bactérienne des biopolymères réguliers, s'unissent pour former de nouveaux géopolymères de structures complexes et totalement irrégulières. Pendant l'enfouissement progressif des sédiments, ces nouvelles molécules s'agrandissent pour former le kérogène, difficilement dégradé par les bactéries. Trois types de kérogènes initiaux se différencient par leur composition (lipides, chaînes paraffiniques, groupes naphthéniques et aromatiques) et par leur rapport H/C et O/C (Figure II. 3a) (*Van Krevelen, 1961*). Cette différence s'explique principalement par la nature de la biomasse initiale : le type I est caractéristique des milieux d'eaux douces (algues), le type II des milieux marins (plancton) et le type III (charbon) du milieu continental (plantes supérieures).

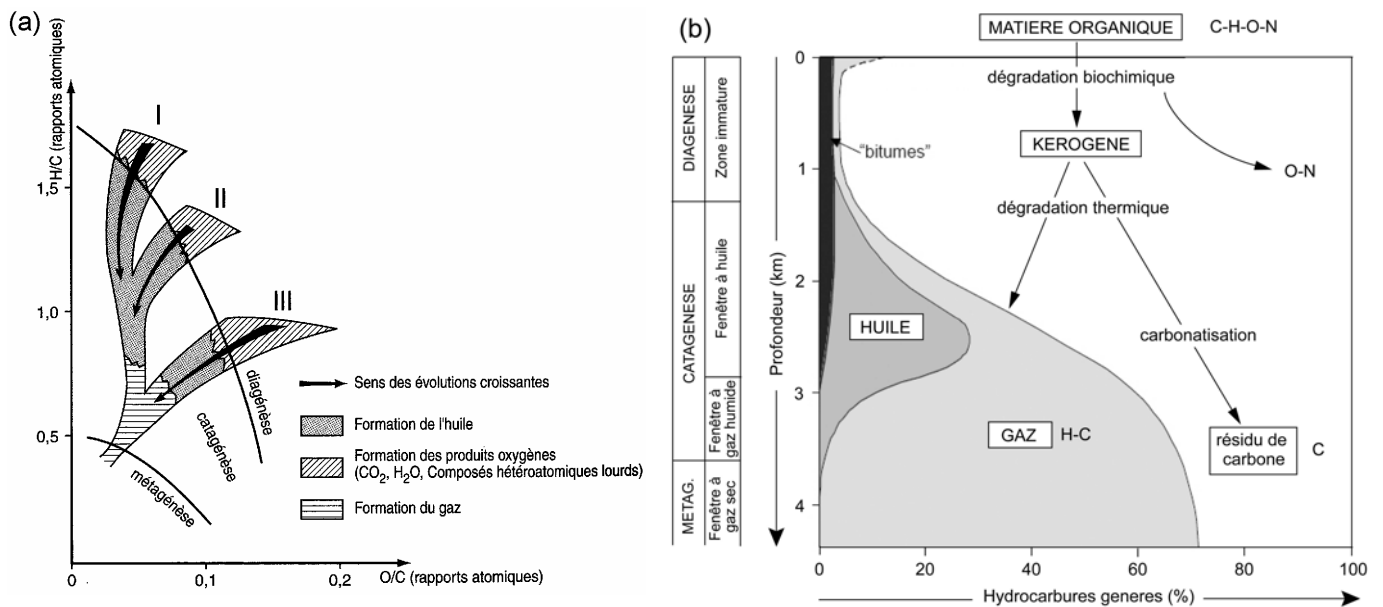


Figure II. 3: (a) Diagramme de Van Krevelen montrant les trois types de kérogènes initiaux et leur évolution pendant l'enfouissement en fonction des rapports atomiques H/C et O/C; (b) Schéma de la dégradation de la matière organique et de la formation de produits pétroliers (*Tissot and Welte, 1984*).

Lors de l'enfouissement, les kérogènes initiaux vont être soumis à une température et à une pression croissantes. Ils vont ainsi être transformés pour former divers produits pétroliers : huile, gaz et kérogène résiduel (Figure II. 3b). Lors de la diagenèse, la dégradation thermique du kérogène élimine les groupements carbonyles O=C et carboxyliques O=C-OH moins stables, abaissant ainsi le rapport O/C du kérogène par libération de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> (Figure II. 3a). Durant la catagénèse, il y a formation par craquage thermique d'huile majoritairement (hydrocarbures + résines + asphaltènes) et de gaz humides (hydrocarbures volatils). Avec la profondeur, le craquage est de plus en plus intense, le rapport H/C du kérogène résiduel diminue fortement (Figure II. 3a) et le poids moléculaire moyen des hydrocarbures décroît. Enfin au cours de la métagénèse, le craquage thermique du kérogène restant et des hydrocarbures précédemment formés entraîne

la libération de gaz secs de poids moléculaire réduit, c'est à dire essentiellement du méthane : le méthane thermogénique. Le kérogène résiduel évolue vers des composés carbonés très pauvres en hydrogène (Durand, 1980; Tissot and Welte, 1984).

## **II. Méthane abiogénique issu de l'interaction eau-roche sous la colonne sédimentaire**

L'interaction de l'eau de mer avec la croûte océanique et le manteau a été étudiée de manière approfondie le long des dorsales non sédimentées. Les fluides hydrothermaux issus de cette interaction présentent des enrichissements en CH<sub>4</sub> qui proviennent : (1) du dégazage primordial du manteau dans les systèmes hydrothermaux de haute température par perte directe de gaz au stade magmatique ou par lessivage de la croûte océanique durant la circulation du fluide hydrothermal et (2) de la synthèse minérale à partir de CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> dans les processus de serpentinisation du manteau. Au niveau des dorsales non sédimentées, le CH<sub>4</sub> ainsi produit est expulsé directement dans la colonne d'eau, cependant ces processus peuvent également se produire dans des environnements sédimentés. Le CH<sub>4</sub> serait alors émis dans la colonne sédimentaire, mais sa présence au même titre que le CH<sub>4</sub> biogénique reste encore à démontrer.

### **II.1. Systèmes hydrothermaux associés au volcanisme**

C'est au niveau des dorsales médio-océaniques, où se forme la croûte océanique par fusion partielle du manteau, que les premiers fumeurs émettant des fluides de haute température ont été découverts en 1977 (Corliss, et al., 1979; Edmond, et al., 1979). C'est également au niveau des dorsales non sédimentées que le mécanisme de circulation hydrothermale de haute température a pu être étudié. Il se décrit sur 3 zones (Alt, 1995; Von Damm, 1995) (Figure II. 4) : (1) la zone de « recharge » : l'eau de mer dense et froide s'infiltré en profondeur dans la croûte océanique jeune, poreuse et fissurée lors de son refroidissement, et peut atteindre les roches du manteau ; (2) la zone de réaction « haute température » (> 350°C) : à proximité de la chambre magmatique, le fluide acquiert ses principales propriétés physico-chimiques, qui sont contrôlées par des paramètres comme la pression, la température, le rapport eau/roche et la nature de la roche, par l'addition de volatils magmatiques (essentiellement CO<sub>2</sub> mais également H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et <sup>3</sup>He) et par le processus de séparation de phases (séparation en une phase vapeur et une phase saumure), qui se produit si le fluide atteint le point critique situé à 407°C et 298 bar pour une solution contenant 3,2-3,5 % en masse de NaCl (Bischoff and Rosenbauer, 1984; Charlou, et al., 1996) ; (3) la zone de « décharge » : le fluide remonte rapidement (~ 2 m/s) vers le plancher océanique par convection et par augmentation de son volume spécifique. Au contact avec l'eau de mer froide, le fluide hydrothermal de haute température (> 350°C) donne naissance aux fumeurs noirs et fumeurs blancs, qui doivent respectivement leur nom à la précipitation de sulfate de fer et de sulfate de baryum.

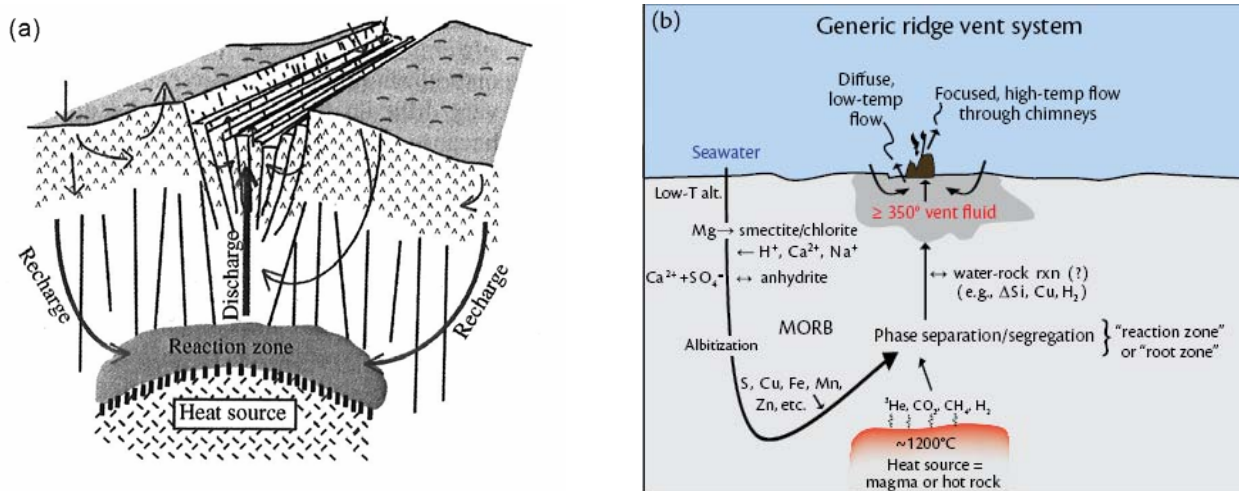


Figure II. 4: (a) Schéma des 3 zones de la circulation hydrothermale de haute température (Alt, 1995) ; (b) Schéma des processus contrôlant la composition des fluides hydrothermaux (Tivey, 2007).

Il existe également un régime de convection basse température ( $< 200^\circ C$ ) basé sur un flux lent de chaleur. Cette convection prend principalement place à l'extérieur de l'axe des dorsales, se répartit uniformément dans les bassins océaniques, implique un fort rapport massique eau/roche, et permet l'échange entre la lithosphère et l'hydrosphère d'une quantité de chaleur largement supérieure à celle échangée dans les systèmes hydrothermaux de haute température. La perte de chaleur par convection dans la lithosphère océanique continue dans la croûte âgée de 0 à 65 Ma (Stein and Stein, 1995) et serait responsable de 70-80 % de la perte de chaleur par hydrothermalisme associée aux dorsales (Wheat and Mottl, 1994).

La Figure II. 5a localise les sites hydrothermaux découverts à ce jour, ainsi que ceux suspectés d'exister par les anomalies chimiques dans la colonne d'eau (Tivey, 2007). Les dorsales médio-océaniques s'étendent sur plus de 60000 kilomètres et représentent 70% de l'hydrothermalisme total. Cependant, l'activité hydrothermale sous-marine est également connue pour être associée aux centres d'extension des bassins arrière-arc formés en arrière des zones de subduction océan-océan (Figure II. 5b) et aux points chauds reliés au volcanisme intra-plaque (German and von Damm, 2003). La circulation hydrothermale peut avoir lieu à travers un plancher océanique uniquement constitué de roches solides, les fluides hydrothermaux sont alors émis directement dans la colonne d'eau. Cependant des systèmes hydrothermaux peuvent être recouverts de sédiments, au niveau des bassins arrière-arc et de certaines dorsales (ex : dorsale Juan de Fuca, Figure II. 5a). Les fluides hydrothermaux émis dans la couche sédimentaire augmentent la température des fluides interstitiels, ce qui peut accélérer la dégradation de la matière organique et donc la formation de pétrole y compris du  $CH_4$  thermogénique (Simoneit, 1993). Dans le bassin de Guaymas (Figure II. 5a), des hydrocarbures formés entre 120 et  $230^\circ C$ , c'est à dire dans le domaine de température de la catagénèse, ont été trouvés en grande quantité (Peter, et al., 1990).



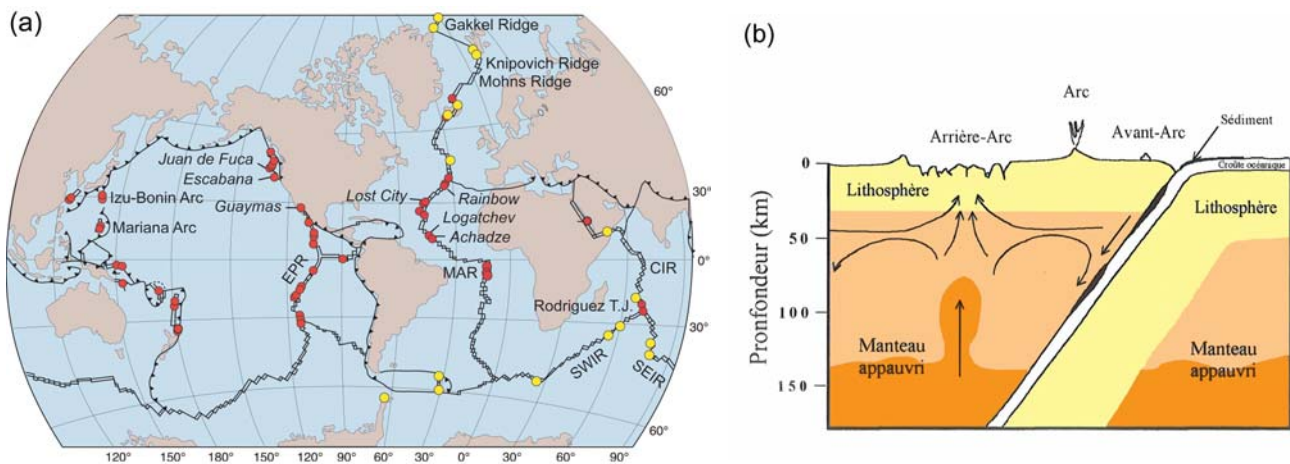
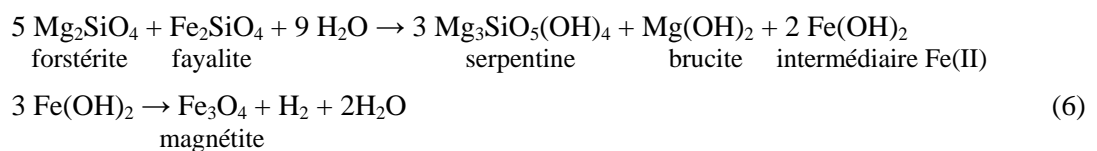


Figure II. 5: (a) Sites connus d'événements hydrothermaux le long des dorsales et dans les bassins arrière-arc (rouge) et aires d'activité détectées par les anomalies chimiques dans la colonne d'eau (jaune) (Tivey, 2007) ; (b) Schéma du contexte géodynamique dans les bassins arrière-arc (You, et al., 1996).

Dans les environnements basaltiques non sédimentés, les fluides hydrothermaux issus uniquement de l'interaction eau-roche montrent des concentrations en  $H_2$  et  $CH_4$  variant respectivement entre 0,1 et 0,6 mmol/kg et 50 et 120  $\mu\text{mol/kg}$  (Lilley, et al., 1993), un rapport  $Mn/CH_4$  relativement homogène (Ishibashi, et al., 1997; Mottl, et al., 1995) et la prédominance des gaz  $H_2S$  et  $CO_2$  (80 % du gaz total). En revanche dans les environnements où affleurent des roches mantelliques, les fluides se caractérisent par des émissions de  $H_2$  et  $CH_4$  beaucoup plus importantes, un rapport  $Mn/CH_4$  beaucoup plus faible et la prédominance des gaz  $CO_2$  (40 %) et  $H_2$  (40 %) (ex : Charlou, et al., 1998). Par exemple, le site actif Rainbow, situé à  $36^\circ 14' N$  sur la dorsale lente médio-Atlantique (MAR) (Figure II. 5a) montre des concentrations extraordinairement élevées en  $H_2$  (16 mmol/kg) et  $CH_4$  (2,5 mmol/kg) ainsi que la présence importante de molécules hydrocarbonées plus complexes allant jusqu'à  $C_{29}$  (Charlou, et al., 2002; Holm and Charlou, 2001). Ces fortes anomalies sont associées au processus de serpentinisation (hydratation des roches mantelliques) actif tout le long de l'axe de la dorsale médio-Atlantique, qui va être explicité dans la partie suivante.

## II.2. Processus de serpentinisation du manteau

Sur les premiers 400 km, le manteau terrestre est un assemblage de minéraux d'olivine  $[(Fe, Mg)_2SiO_4]$  et de pyroxène  $[(Al, Fe, Mg, Ca)_2SiO_3]$  appelé péridotite. La serpentinisation est la réaction d'hydratation des minéraux des roches ultrabasiques ( $< 45\% SiO_2$ ) du manteau. Cette réaction est exothermique, augmente le volume de la roche jusqu'à 40 % et libère de l'hydrogène. La réaction d'hydratation de l'olivine, dont les deux pôles sont la forstérite et la fayalite, se résume par l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) et la réduction de l'eau en hydrogène, suivant la réaction globale (Moody, 1976) :



Les pyroxènes représentent aussi une source potentielle de fer réduit susceptible d'être transformé en magnétite en générant de l'hydrogène.

Le CO<sub>2</sub>, dérivé de l'éruption et de la cristallisation du magma basaltique, peut alors réagir avec H<sub>2</sub> en excès pour former du CH<sub>4</sub> et d'autres hydrocarbures plus lourds par une réaction de type Fischer-Tropsch (*Berndt, et al., 1996*). Les réactions de type Fischer-Tropsch sont des réactions catalytiques de synthèse abiotique de molécules organiques à partir de H<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> ou CO selon les équations 7 et 8 :



Les métaux fer, nickel et cobalt sont connus pour être d'excellents catalyseurs, qui sont naturellement présents dans les roches ultramafiques du manteau (*Horita and Berndt, 1999*), par exemple sous forme de magnétite ou d'alliage FeNi.

De nombreux laboratoires travaillent à recréer les conditions nécessaires à l'association de ces deux mécanismes, processus de serpentinisation et réactions de type Fischer-Tropsch. Ils étudient l'interaction olivine-eau de mer en faisant varier différents paramètres : les conditions de pression et de température, le rapport eau-roche, la nature des catalyseurs et le temps de réaction. Ces expérimentations montrent toujours une forte production de H<sub>2</sub> qui réagit de manière catalytique avec le CO<sub>2</sub> pour produire de manière abiogénique des composés organiques variés : méthane, éthane, propane (*Berndt, et al., 1996*), acide formique, alcanes, alcènes gazeux (*Allen, et al., 1998*), méthanol (*Voglesonger, et al., 2001*), éthanol et acide acétique (*Chen and Bahnemann, 2000*).

La réduction du CO<sub>2</sub> par des réactions de type Fischer-Tropsch est beaucoup plus rapide et efficace dans la phase vapeur que dans la phase liquide. Le processus de séparation de phases, qui se produit quand le fluide hydrothermal est en domaine supercritique, doit donc favoriser également la synthèse des hydrocarbures légers et des composés organiques plus complexes (*McCollom and Seewald, 2001*).

### **II.3. Affleurements de péridotites serpentinisées dans différents contextes géodynamiques**

Les péridotites serpentinisées affleurent sur le plancher océanique en de nombreuses localités à travers les océans du monde (Figure II. 6). La présence des serpentines dans les océans est associée principalement à des structures de failles majeures, qui exposent les péridotites à l'interaction avec l'eau de mer. Ces interactions prennent ainsi place au niveau des dorsales médio-océaniques, par le développement des failles transformantes entre les segments et des failles d'extension sur les segments amagmatiques, mais également au niveau des bassins océaniques profonds par la présence de failles d'extension, des marges passives nées du « rifting » continental et des marges actives dans les bassins avant-arc (*Fryer, 2002*). La seule exception est la remontée par diapirisme de serpentines issues de l'interaction des fluides de la plaque plongeante avec

les péridotites de la plaque chevauchante au niveau des zones de subduction, ce qui entraîne la formation de volcans de boue de serpentines sur les bassins avant-arc (*Hyndman and Peacock, 2003*).

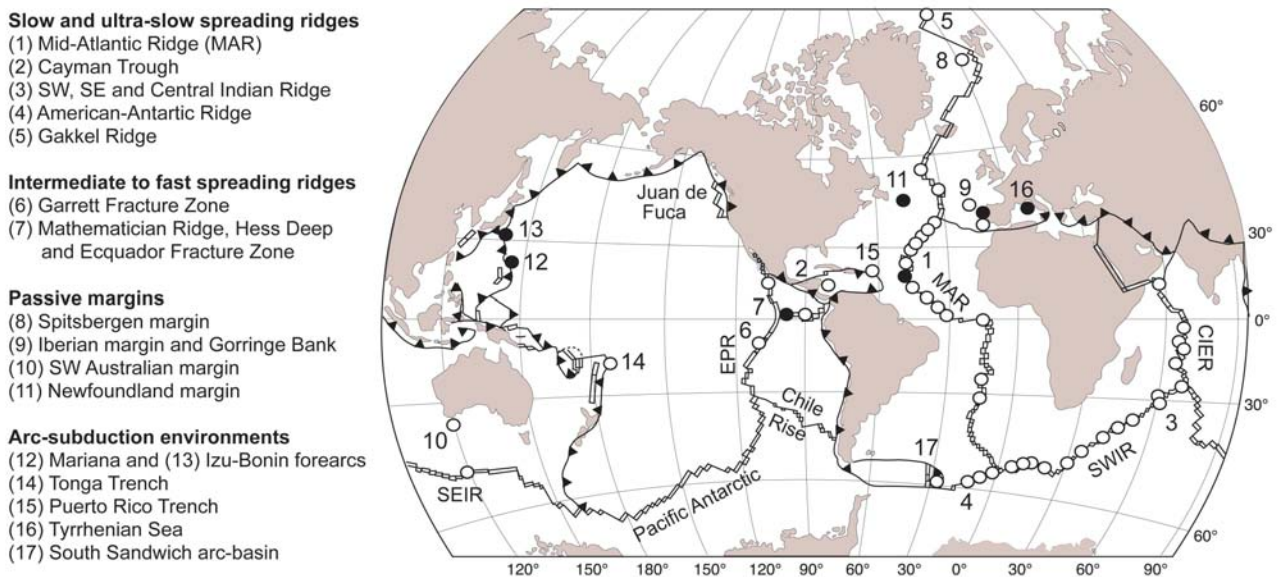


Figure II. 6: Distribution des péridotites océaniques récupérées par dragage, submersible (cercles blancs) ou par forage ODP (cercles noirs) dans des contextes tectoniques variés (modifiée d'après *Fruh-Green, et al. (2004)* et complétée avec *Michael, et al. (2003)* et *Muntener and Manatschal (2006)*).

### II.3.1. Dorsales médio-océaniques

Les roches ultra-mafiques sont particulièrement abondantes sur les dorsales lentes et ultra-lentes, où elles pourraient représenter jusqu'à 20 % du plancher océanique (*Cannat, et al., 1995*). Des affleurements de péridotites serpentinisées ont été trouvés principalement le long de la dorsale médio-Atlantique (MAR), qui est la dorsale la plus largement étudiée. Cependant des affleurements ont également été découverts le long des dorsales ultra-lentes comme sur la dorsale Cayman en mer des Caraïbes (*Rosencrantz, et al., 1988*), les dorsales Sud-Ouest Indienne et Américano-Antarctique (*Dick, 1989*) et récemment sur la dorsale Gakkel en Arctique (*Michael, et al., 2003*) (Figure II. 6).

Ces dorsales à faible taux d'expansion (< 3 cm/an) sont caractérisées par la présence d'une large (jusqu'à 10 km) et profonde (1-3 km) vallée axiale, de nombreuses zones de fractures et failles de rejet (Figure II. 7a), qui font remonter les niveaux les plus superficiels du manteau (ex : *Cannat, 1993*). En comparaison, les dorsales rapides ou ultra-rapides (> 5 cm/an) présentent une nature de roche en surface beaucoup plus homogène, principalement basaltique (*Juteau, et al., 1980*) et un petit fossé au sommet de la ride (Figure II. 7b). Cependant quelques affleurements de péridotites serpentinisées ont été découverts sur les dorsales rapides sur des portions où le taux d'expansion est relativement lent (*Cannat, 1993*).

*Sinton and Detrick (1992)* ont montré l'influence de la chambre magmatique sur la morphologie structurale des dorsales médio-océaniques : la dorsale lente MAR possède une chambre magmatique plus profonde et moins développée que la dorsale rapide Est Pacifique (EPR) (Figure II. 7). La quantité de magma

produit par fusion partielle est certainement plus faible au niveau des dorsales lentes et ultra-lentes et la lithosphère est également plus épaisse. La remontée vers la surface du magma est alors plus difficile et a donc tendance à être épisodique et focalisée aux centres des segments. De plus, la lithosphère épaisse favorise une activité tectonique et le développement de failles profondes (Mevel, 2003). Les péridotites serpentinisées se rencontrent aux intersections des zones de fracture avec les dorsales, mais donc également le long des murs de la vallée axiale et même sur le plancher de la vallée axiale près des extrémités amagmatiques des segments (Mevel, 2003).

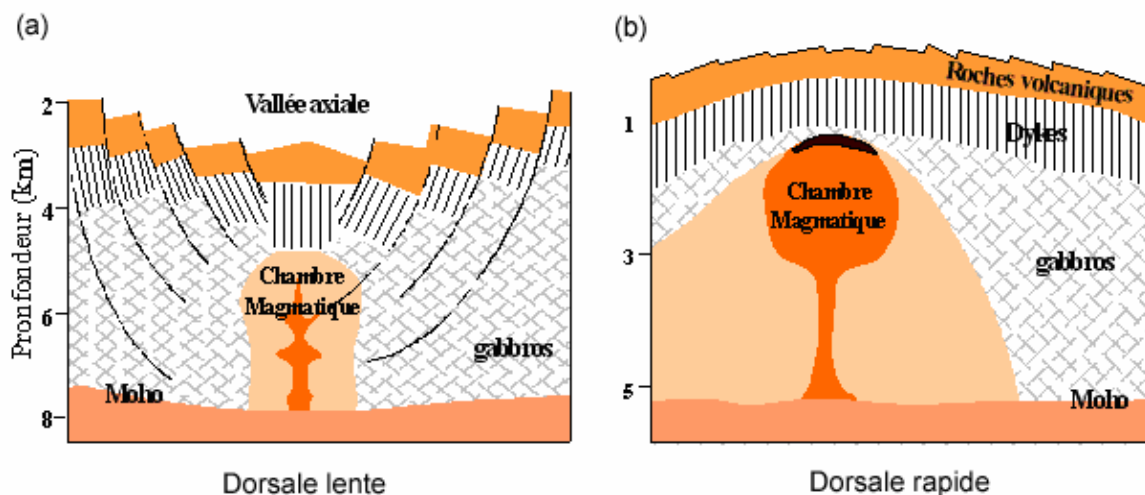


Figure II. 7: Représentation schématique de l'influence des chambres magmatiques sur la morphologie des dorsales médio-océaniques (Sinton and Detrick, 1992) : (a) Dorsale médio-Atlantique (MAR) et (b) Dorsale Est Pacifique (EPR).

En conséquence, des panaches de méthane associés au processus de serpentinisation ont été détectés dans la colonne d'eau le long de la MAR (Bougault, et al., 1993; Charlou, et al., 1991; Charlou and Donval, 1993; Charlou, et al., 1998; Gracia, et al., 2000). Des champs hydrothermaux, caractérisés par des émissions de fluides de concentrations élevées en  $H_2$  et  $CH_4$ , ont été trouvés également le long de la MAR sur les sites de Rainbow, Logatchev, Lost City et récemment Achadze (Figure II. 5a) (Charlou, et al., 2002; Kelley, et al., 2001). Les sites Rainbow, Logatchev et Achadze émettent des fluides de haute température ( $350^\circ C$ ) caractéristiques d'une circulation hydrothermale activée par l'activité magmatique à l'axe de la dorsale (Fouquet, et al., 2005). En revanche, le site Lost City est situé à 15 km de l'axe sur une croûte âgée de 1,5 Ma et émet des fluides de basse température ( $40-75^\circ C$ ) activé probablement par la chaleur exothermique produite lors de la serpentinisation (Fouquet, et al., 2005; Kelley, et al., 2001).

Au niveau du point triple de Rodriguez dans l'océan Indien (Figure II. 5a), de fortes anomalies en  $CH_4$  associées à de faibles transmissions dans les panaches suggèrent la présence de fluides plus enrichis en  $CH_4$  que ceux prélevés jusqu'à présent dans la zone, ce qui pourrait être associé au processus de serpentinisation (Gamo, et al., 2001). Sur la portion ultra-lente de la dorsale Sud-Ouest Indienne ( $10-16^\circ E$ ), où il y a très peu d'activité volcanique, plusieurs sites hydrothermaux sur des roches ultra-mafiques ont été découverts (Bach,

*et al.*, 2002). Sur la dorsale Gakkel (Figure II. 5a), *Edmonds et al.* (2003) ont identifié au moins 9 événements hydrothermaux, dont un qui semble être associé avec des roches ultramafiques. Une nouvelle expédition « Dive and Discover's Expedition 11 » avec le navire brise-glace Suédois « Oden » s'est déroulée en juillet 2007 et devrait confirmer cette hypothèse (<http://www.divediscover.whoi.edu/>).

### II.3.2. Marges actives : zones de subduction

Les marges actives, où une plaque lithosphérique subducte en dessous d'une autre, s'étendent sur plus de 50000 km, principalement dans l'océan Pacifique, mais également dans l'océan Est Indien, avec des segments relativement courts dans l'océan Atlantique et en mer Méditerranée. Structurellement, il existe deux types de marges actives : avec ou sans prisme d'accrétion. Les prismes d'accrétion sont formés par l'accumulation de sédiments arrachés à la plaque plongeante (« slab ») ou déversés par les rivières du continent ou de l'arc volcanique proche. En général, les sédiments accumulés recouvrent le bassin avant-arc, situé entre la fosse et l'arc volcanique, et empêchent l'affleurement de roches mantelliques. En revanche, les marges actives sans prisme d'accrétion, qui caractérisent en général les systèmes d'arc édifiés sur la lithosphère océanique, exposent des péridotites serpentinisées du bassin avant-arc sur la pente intérieure profonde de la fosse, comme dans les fosses d'Izu-Bonin/Marianes (*Skornyakova and Lipkina*, 1976), de Puerto-Rico (*Bowin, et al.*, 1966), de Tonga (*Fisher and Engel*, 1969) et South Sandwich (*Pearce, et al.*, 2000). La formation de failles profondes durant l'initiation de la subduction était le mécanisme généralement accepté par lequel les roches du manteau supérieur affleurent et sont serpentinisées par l'eau de mer. Cependant des études ont montré l'implication des fluides dérivés du « slab » dans l'enrichissement des péridotites du manteau de la plaque chevauchante : le degré auquel cette serpentinisation se produit, la composition des fluides impliqués dans le processus et les mécanismes par lesquels ces péridotites serpentinisées affleurent, sont les problèmes actuels que les chercheurs tentent de résoudre (pour revue : *Fryer*, 2002).

Sur les bassins avant-arc des zones de subduction des Marianes et d'Izu-Bonin, des péridotites serpentinisées ont été récupérées également sur des volcans de boue de serpentine (ex : *Fryer and Salisbury*, 2006). Les sédiments et la croûte océanique altérée de la plaque subductée contiennent de l'eau libre dans les espaces interstitiels et de l'eau liée dans les minéraux hydratés. À des faibles profondeurs, l'eau libre est expulsée par compaction, tandis qu'à des profondeurs plus grandes, des fluides aqueux sont produits par des réactions de déshydratation de minéraux hydratés (*Peacock*, 1990). Dans les zones de subduction océaniques, où la croûte

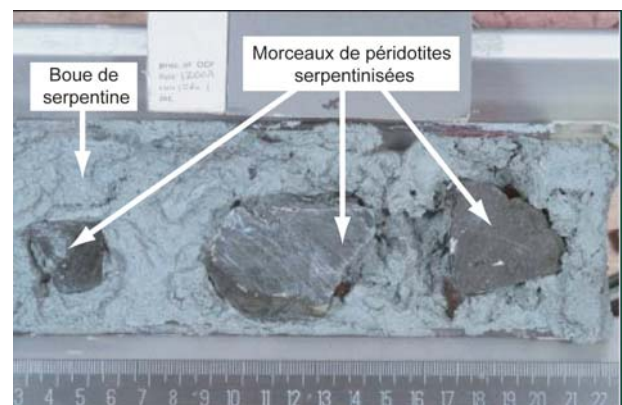


Figure II. 8 : Photo d'une section de carotte du volcan de boue Sud Chamorro forée au cours du leg ODP 195 (*Savov, et al.*, 2007).

du bassin avant-arc est mince, une grande quantité des fluides expulsés du « slab » interagit avec un volume important du manteau lithosphérique du bassin avant-arc, appelé « coin mantellique » (*Hyndman and Peacock, 2003*). Il en résulte une boue de serpentine contenant des fragments de péridotites serpentinisées (Figure II. 8), qui, par sa plus faible densité, a tendance à remonter le long des failles d'extension, formant ainsi sur le plancher océanique les volcans de boue de serpentine. Sur le bassin avant-arc des Mariannes, ces volcans font 3 km de hauteur et de 20 à 50 km de diamètre et s'étendent de 30 à 120 km derrière l'axe de la fosse (Figure II. 9) (*Fryer, et al., 1999*).

Les études des fluides interstitiels dans les volcans de boue de serpentine apportent une preuve directe de l'implication des fluides dérivés du « slab » dans la formation des serpentines des bassins avant-arc d'Izu-Bonin/Mariannes, grâce aux rapports des éléments traces (*Mottl, 1992*) et aux isotopes du bore (*Benton, et al., 2001*). Les fluides interstitiels des volcans Conical et Sud Chamorro (Figure II. 9), forés respectivement au cours des legs ODP 125 et 195, présentent un  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  exceptionnellement lourd ( $-11 \pm 5\%$  pour le volcan Sud Chamorro) et un rapport  $\text{C}_1/\text{C}_2$  élevé ( $290 \pm 15$  et  $780 \pm 10$  respectivement). *Mottl et al. (2003)* suggèrent alors une production abiogénique des hydrocarbures légers, par réduction des carbonates dissous par l'hydrogène produit au cours du processus de serpentinisation.

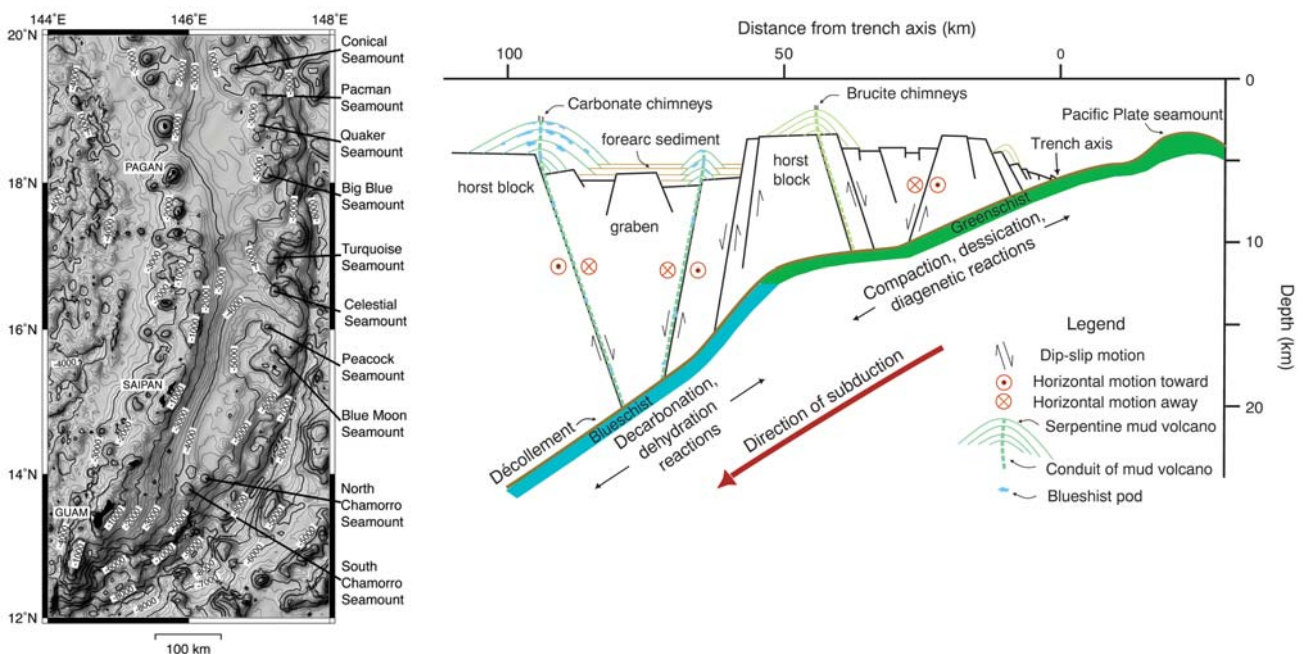


Figure II. 9: (gauche) Carte bathymétrique du bassin avant-arc des Mariannes localisant des volcans de boue de serpentine; (droite) Section schématique à travers le bassin avant-arc des Mariannes (*Fryer, et al., 1999*).

### II.3.3. Marges passives : Transition Océan-Continent (TOC)

Les marges passives naissent de la déchirure des masses continentales. Pour compenser la divergence de deux plaques lithosphériques, il y a tout d'abord étirement et amincissement de la lithosphère par la mise en

place d'un rift jusqu'à la déchirure continentale, puis il y a expansion océanique par la création de nouvelle croûte. Il se forme ainsi une dorsale médio-océanique et deux marges passives conjuguées. Cependant, il ne semble pas y avoir une limite franche entre les croûtes continentale et océanique, mais plutôt un domaine de transition entre les deux types de croûte appelé Transition Océan-Continent soit TOC.

Les marges passives sont subdivisées en marge volcanique et non volcanique, suivant l'état thermique du manteau supérieur sous-jacent au moment de la déchirure continentale (Figure II. 10). Les marges volcaniques sont caractérisées par une forte activité magmatique soit à cause de la remontée d'un panache asthénosphérique, soit à cause d'une divergence lithosphérique rapide (les péridotites subissent une décompression à température constante par amincissement rapide de la lithosphère et fondent). Au contraire, les marges non-volcaniques sont caractérisées par peu ou pas de magmatisme à cause d'une divergence lithosphérique lente, où la chaleur est dissipée principalement par conduction thermique (*Boillot and Coulon, 1998*).

Des péridotites serpentinisées affleurent sur certaines marges passives non-volcaniques. Les premières ont été draguées sur la marge de Galice (*Boillot, et al., 1980*), où elles forment une ride large de 10 à 12 km et haute de 2 à 3 km (*Mauffret and Montadert, 1987*). Des travaux complémentaires ont montré que la ride de péridotites se prolonge dans la plaine abyssale ibérique, où le plancher océanique ultramafique s'étend alors jusqu'à 100 km de large (*Beslier, et al., 1996*). Les serpentines exposées sur la marge de Galice et sur la marge ibérique ont été forées durant les legs ODP 103 et 149 respectivement. Bien qu'il existe divers modèles analogiques (*Brun and Beslier, 1996*), numériques (*Lavier and Manatschal, 2006*) et conceptuels (*Boillot and Froitzheim, 2001; Whitmarsh, et al., 2001*) sur l'extension lithosphérique des marges passives non-volcaniques, tous s'accordent pour expliquer la présence d'une zone ultramafique par une dénudation tectonique syn-rift du manteau sous-continentale. La serpentinisation des péridotites résulte alors d'une activité hydrothermale syn-rift et probablement post-rift à des niveaux peu profonds (*Agrinier, et al., 1996*).

Des interprétations sismiques récentes sur la marge de Terre Neuve, marge conjuguée de la marge Ibérique, ont suggéré la présence de manteau serpentinisé exhumé, ce qui a été confirmé grâce à l'étude détaillée des péridotites serpentinisées forées lors du leg ODP 210 sur le site 1277 (*Muntener and Manatschal, 2006*). La présence de serpentines récupérées par dragage sur la marge passive Sud-Ouest Australienne (*Nicholls, et al., 1981*) a également été expliquée par l'exhumation des niveaux lithosphériques profonds lors du rifting entre l'Australie et l'Antarctique (*Beslier, et al., 2004*). Il est alors possible de généraliser les modèles proposés pour la marge Ibérique à l'ensemble des marges passives non-volcaniques : le manteau sous-continentale affleure dans des fenêtres tectoniques ouvertes par l'extension syn-rift et caractérise la transition océan-continent sous une épaisseur variée de sédiments (Figure II. 10).

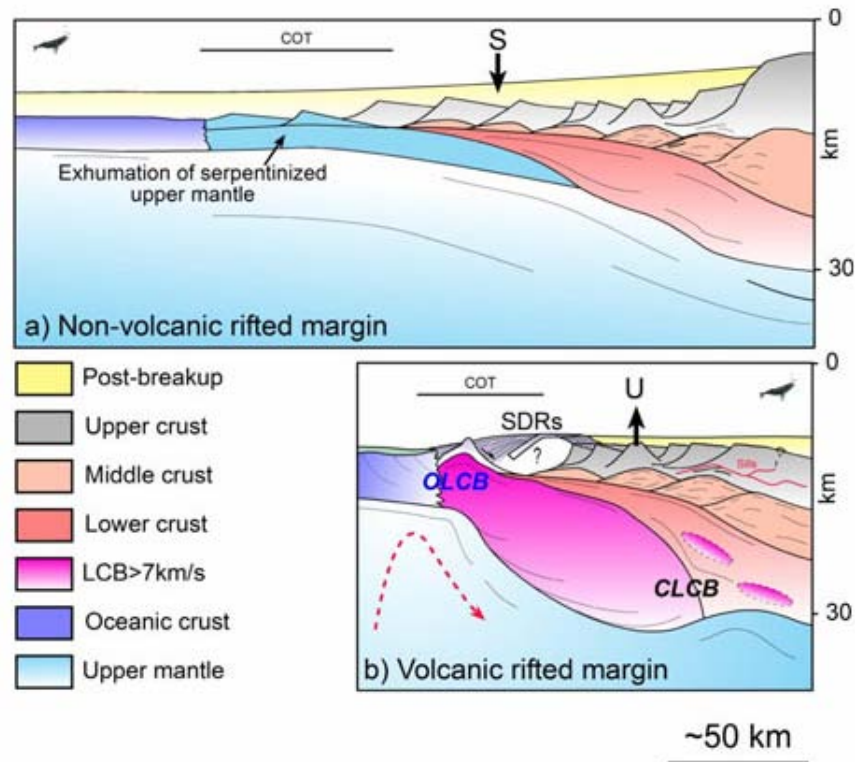


Figure II. 10: Coupes schématiques des marges passives non-volcanique (a) et volcanique (b) avec CLCB : continental lower-crustal body, OLCB: oceanic lower-crustal body et COT: continent-ocean transition (d'après [http://www.mantleplumes.org/VM\\_Norway.html](http://www.mantleplumes.org/VM_Norway.html)).

#### II.4. Présence de méthane issu de la serpentinisation dans les sédiments ?

Des péridotites serpentinisées affleurent donc en dehors des dorsales médio-océaniques au niveau des marges, plus particulièrement sur des marges passives non volcaniques et dans la fosse et sur le bassin avant-arc de marges actives sans prisme d'accrétion. Ces indices de serpentinisation indiquent que ce processus n'est pas seulement actif au niveau des dorsales non sédimentées mais également dans des zones sédimentées.

Bien que les données thermodynamiques montrent que la serpentinisation des péridotites est possible à des températures entre 400 et 700°C (*Schmidt and Poli, 1998*), le rendement de la réaction devient plus important entre 150 et 350°C à pression modérée (*Martin and Fyfe, 1970*). Durant le refroidissement de la lithosphère océanique en extension permanente, l'isotherme 400°C, considérée comme température limite supérieure de serpentinisation, descend progressivement en profondeur pour atteindre 10 à 15 km sur les marges passives de 150 à 170 Ma (Figure II. 11a) (*Langseth and Uyeda, 1990*). Des péridotites non serpentinisées à l'axe de la dorsale se refroidissent donc progressivement en s'éloignant de l'axe jusqu'à atteindre un domaine de température pouvant permettre leur serpentinisation. Sur les marges actives, la subduction de la lithosphère océanique refroidit l'avant-arc de la plaque chevauchante. La zone de serpentinisation potentielle peut alors atteindre des profondeurs supérieures à 50 km (Figure II. 11b)



(Schmidt and Poli, 1998). D'après Hyndman and Peacock (2003), les fluides de la plaque subductée seraient suffisants pour serpentiner l'ensemble du coin mantellique en quelques dizaines de millions d'années, en considérant que jusqu'à 700°C les minéraux hydratés des serpentines sont stables. Le coin mantellique est moins profond dans les zones de subduction océaniques que dans les zones de subduction continentales, car la croûte est moins épaisse. La zone de serpentinitisation potentielle est donc plus importante sur les zones de subduction océaniques, cependant grâce aux mesures des vitesses sismiques, la présence de serpentines dans le manteau avant-arc a été mise en évidence dans les différents types de zone de subduction (Hyndman and Peacock, 2003).

Le processus actif de serpentinitisation en milieux sédimentés pourrait alors conduire à la formation de méthane, voire contribuer à la production de pétrole d'origine abiogénique dans les sédiments. Cette hypothèse reste à confirmer.

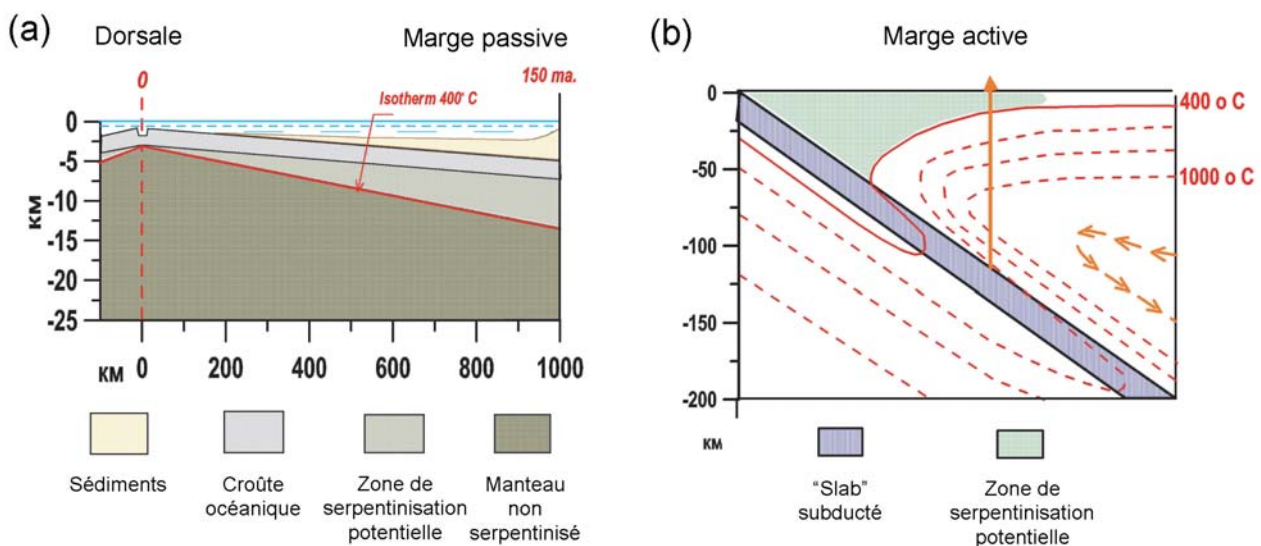


Figure II. 11: Représentation de l'isotherme 400°C limite supérieure de serpentinitisation (a) des dorsales aux marges passives (Langseth and Uyeda, 1990) et (b) au niveau de l'avant-arc d'une zone de subduction (Schmidt and Poli, 1998)

### III. Traceurs de l'origine des fluides

#### III.1. Les isotopes du méthane

Le carbone possède 2 isotopes stables dans la nature :  $^{12}\text{C}$  (98,89 %) et  $^{13}\text{C}$  (1,11 %). Le rapport de ces 2 isotopes varie selon les différents composés carbonés. Sa déviation par rapport au standard PDB (PeeDee Belemnite) est exprimé par le  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) =  $[(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{échantillon}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} - 1] \times 100$ . Le méthane thermogénique est en général enrichi en  $^{13}\text{C}$  par rapport au méthane bactérien, ce qui s'explique par des différences de composés précurseurs, d'effets cinétiques et de températures. Le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  du méthane thermogénique varie entre -50 ‰ et -20 ‰ environ avec un enrichissement progressif en  $^{13}\text{C}$  au cours de la maturation, celui du

méthane bactérien varie entre  $-110\text{ ‰}$  à  $-50\text{ ‰}$  environ, enfin celui du méthane abiogénique varie entre  $-18\text{ ‰}$  et  $-15\text{ ‰}$  (Schoell, 1988; Whiticar, 1999). Cependant ces domaines ne sont pas aussi clairement délimités et peuvent donc se chevaucher. En particulier, Horita et Berndt (1999) ont montré expérimentalement qu'un fractionnement isotopique durant les processus abiotiques pouvait aussi produire des produits carbonés aux valeurs de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  comprises entre  $-50\text{ ‰}$  et  $-25\text{ ‰}$ .

L'utilisation seule du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  ne peut permettre de distinguer les différentes origines du méthane sans ambiguïté, c'est pourquoi il est combiné en général au  $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$  ou/et au rapport  $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$  (Figure II. 12). Le rapport des isotopes de l'hydrogène ( $^1\text{H}$  et  $^2\text{H}\equiv\text{Deutérium}$ ), exprimé par rapport au standard SMOW (Standard Mean Ocean Water) par le  $\delta\text{D}$  (‰) =  $[(\text{D}/\text{H})_{\text{échantillon}} / (\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}} - 1] \times 100$ , varie selon les différentes origines du méthane : de  $-275\text{ ‰}$  à  $-100\text{ ‰}$  pour le méthane thermogénique, de  $-400\text{ ‰}$  à  $-150\text{ ‰}$  pour le méthane bactérien et de  $-150\text{ ‰}$  à  $-100\text{ ‰}$  pour le méthane abiogénique (Schoell, 1988; Whiticar, 1999). La combinaison des isotopes C et H du méthane peut également servir à distinguer les différentes voies de synthèse du méthane par des bactéries méthanogènes : réduction du  $\text{CO}_2$  ou fermentation de l'acide acétique (Schoell, 1988; Whiticar, et al., 1986). Le méthane bactérien accumulé par réduction du  $\text{CO}_2$  est en général appauvri en  $^{13}\text{C}$  et enrichi en deutérium par rapport à celui observé par fermentation de l'acide acétique (Figure II. 12a). Le rapport du méthane ( $\text{C}_1$ ) par rapport aux hydrocarbures plus lourds, exprimé usuellement par la somme de l'éthane et du propane ( $\text{C}_2+\text{C}_3$ ), apporte également des informations sur la source du méthane. Le gaz formé par des processus bactériens est constitué essentiellement de méthane et a typiquement un rapport  $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$  supérieur à 1000, alors que le gaz thermogénique a usuellement un rapport inférieur à 100 (Bernard, et al., 1976).

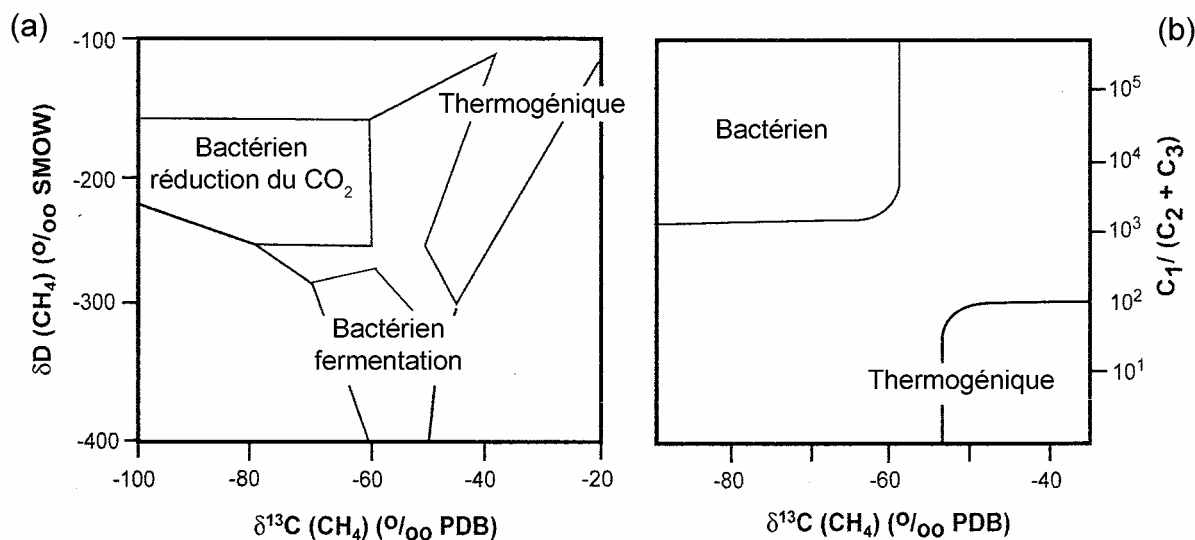


Figure II. 12: Différenciation des sources de méthane basée (a) sur la composition isotopique en H et C du méthane (Schoell, 1988) et (b) sur le rapport  $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$  en fonction de la composition isotopique en C du méthane (Claypool and Kvenvolden, 1983).

Une consommation importante du méthane par oxydation bactérienne peut cependant fausser les informations apportées par les isotopes H et C du méthane ainsi que le rapport  $C_1/(C_2+C_3)$  (Whiticar, 1999). En effet, la consommation bactérienne du méthane apparaît être plus importante que celle de l'éthane et du propane entraînant une baisse du rapport  $C_1/(C_2+C_3)$  jusqu'à des valeurs inférieures à 10. De même, les bactéries oxydant le méthane consomment préférentiellement le  $^{12}\text{C}$  et le  $^1\text{H}$  enrichissant le méthane résiduel en isotopes lourds (Coleman, et al., 1981). Dans ces cas et dans celui où il y a un mélange entre du méthane de différentes sources, la combinaison des isotopes C et H du méthane aux isotopes du  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  permettent de mieux tracer les processus de la formation bactérienne et de sa consommation (Borowski, et al., 1997; Whiticar, 1999). En revanche, il reste difficile d'avoir une certitude sur une origine abiogénique du méthane.

Récemment, il a été proposé que le  $\delta^{13}\text{C}$  des hydrocarbures plus lourds permettait de déterminer une origine abiogénique des gaz. En effet, les hydrocarbures  $\text{C}_1\text{-C}_4$  d'origine thermogénique ont montré empiriquement et expérimentalement qu'ils s'enrichissaient en  $^{13}\text{C}$  avec l'augmentation du nombre de carbone (Figure II. 13). Cette distribution isotopique résulte des effets de fractionnement cinétique : les groupes alkyles se séparant de la matière organique cassent préférentiellement les liaisons plus faibles  $^{12}\text{C}\text{-}^{12}\text{C}$  que les liaisons  $^{12}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$  (Des Marais, et al., 1981). Au contraire, des fluides issus de roches granitiques présentent des hydrocarbures qui ont donc une origine supposée abiogénique et qui montrent une tendance à s'appauvrir en  $^{13}\text{C}$  avec l'augmentation du nombre de carbone (Potter, et al., 2004; Sherwood Lollar, et al., 2002) (Figure II. 13). Un tel appauvrissement se produit dans des réactions de polymérisation, où des hydrocarbures plus lourds sont formés à partir du méthane, comme il a été démontré dans une expérience de polymérisation par décharge électrique disruptive (Des Marais, et al., 1981). Cet appauvrissement s'explique alors par le fait que le  $^{12}\text{CH}_4$  réagit plus vite que le  $^{13}\text{CH}_4$  pour former des chaînes et donc que le  $^{12}\text{C}$  est probablement plus incorporé dans les chaînes d'hydrocarbures plus grandes. Cependant, McCollom et Seewald (2006) ont observé expérimentalement sous des conditions hydrothermales, que les hydrocarbures, formés dans la réaction abiogénique de polymérisation de type Fischer-Tropsch à partir de  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ , avaient une signature isotopique similaire à celle du méthane. De plus, ils obtiennent une signature isotopique en  $\delta^{13}\text{C}$  pour les composés carbonés formés abiotiquement autour de  $-50\text{‰}$ , indiscernable de celle des composés formés par des processus bactériens. Ils en concluent alors que sur la base de la composition isotopique il n'est pas possible de distinguer entre des sources biogénique et abiogénique du carbone réduit, en particulier dans les systèmes hydrothermaux recouverts de sédiment.

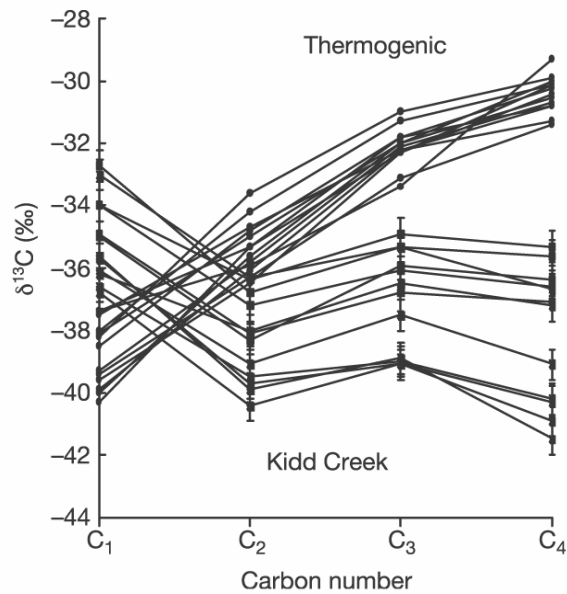


Figure II. 13: Diagramme représentant l'évolution du  $\delta^{13}\text{C}$  des alcanes en fonction de leur nombre d'atomes de carbone : croissante pour des gaz thermogéniques et décroissante pour des gaz supposés abiogéniques provenant du complexe granitique de Kidd Creek (Sherwood Lollar, *et al.*, 2002).

Étant donné l'existence de différentes sources, le mélange potentiel de ces sources et la consommation anaérobie du méthane, l'interprétation de la géochimie isotopique du méthane dans les sédiments marins est donc complexe. Une origine abiogénique du méthane est ainsi difficilement irréfutable ; c'est pourquoi l'utilisation d'un traceur de l'hydrothermalisme tel que l'hélium a été développée dans notre étude pour pouvoir mettre en évidence indiscutablement une interaction eau-manteau susceptible de générer du méthane abiogénique.

## III.2. Les isotopes de l'hélium

### III.2.1. Carte d'identité

L'hélium appartient à la famille des gaz rares, appelés également gaz nobles. Situés dans la dernière colonne du tableau de Mendeleïv, ils ont la particularité d'avoir leur dernière couche électronique (couche de valence) saturée ce qui implique qu'ils sont inertes chimiquement. En revanche, ils sont sensibles à des phénomènes physiques tels que la diffusion, l'advection, la solubilité ou l'adsorption sur des surfaces. L'hélium possède 2 isotopes stables :  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ . L' $^3\text{He}$  a été découvert par Alvarez and Cornog (1939). Il est dit « primordial », « juvénile » ou « primitif » sur Terre, car il provient principalement de la nucléosynthèse primordiale de l'Univers. Il est également le produit de réactions cosmogéniques dans les roches de surface et l'atmosphère, négligeable à l'échelle des grands réservoirs terrestres. L' $^4\text{He}$  est dit « radiogénique », car il est essentiellement produit en tant que particules  $\alpha$  dans les chaînes de désintégrations radioactives du  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  contenus dans les roches.

### III.2.2. Signature isotopique des grands réservoirs de la Terre

Les grands réservoirs terrestres, le manteau, la croûte et l'atmosphère, présentent des rapports isotopiques  $^3\text{He}/^4\text{He}$  très différenciés. La croûte continentale, formée par fusion du manteau lors de la différenciation de la Terre, s'est enrichie en éléments incompatibles dont l'uranium et le thorium, c'est pourquoi ses rapports isotopiques  $^3\text{He}/^4\text{He}$  sont les plus radiogéniques ( $< 0,1 \text{ Ra}$ ) (Morrison and Pine, 1955). Ra est le rapport atmosphérique. Il est égal à  $1,39 \times 10^{-6}$  (Clarke, et al., 1976; Mamyrin, et al., 1970) et est considéré radiogénique, ce qui s'explique par le dégazage continu de la Terre solide dont la croûte continentale très radiogénique.

Pour le manteau, il y a peu d'échantillonnage direct, mais les mesures isotopiques  $^3\text{He}/^4\text{He}$  des MORB (Mid-Ocean Ridge Basalts) et de certains OIB (Ocean Island Basalts) sont représentatives de leur réservoir source « le manteau », dont ils sont issus par fusion. Les MORB affichent des valeurs plutôt uniformes entre 7 et 9 Ra (pour revue : Graham, 2002), tandis que certains OIB associés à des points chauds sont enrichis en  $^3\text{He}$  (pour revue : Graham, 2002) avec des valeurs  $^3\text{He}/^4\text{He}$  au-dessus de 25 Ra en Islande (Moreira, et al., 2001) et 35 Ra à Hawaï (Hilton, et al., 1999; Valbracht, et al., 1997). Pour expliquer cette différence de rapport, une des hypothèses est que ces OIB proviennent d'un réservoir plus riche en  $^3\text{He}$  primordial et donc moins dégazé que celui des MORB (Allegre, et al., 1983). Ce réservoir primitif est souvent associé au manteau inférieur, le moins susceptible d'être dégazé car plus profond.

La croûte océanique, formée par fusion du manteau à l'axe de la dorsale, a donc la signature du manteau supérieur dégazé. Cependant la fusion entraînant un enrichissement en éléments incompatibles, la croûte océanique s'enrichit en  $^4\text{He}$  au cours de son vieillissement et de son éloignement de l'axe.

### III.2.3. Traceur de l'interaction eau-roche

Grâce à son inertie chimique combinée aux signatures isotopiques distinctes des grands réservoirs, l'hélium est l'un des traceurs les plus sensibles pour déterminer l'origine des fluides. Les sources d'hélium en excès par rapport à la solubilité d'équilibre avec l'atmosphère (Weiss, 1971) peuvent être identifiées et quantifiées grâce à leur signature isotopique spécifique.

Depuis la découverte d'un excès d' $^3\text{He}$  dans les eaux profondes du Pacifique attribué au dégazage d'hélium primordial (Clarke, et al., 1969), l'hélium dissous dans l'eau de mer s'est avéré un excellent traceur pour détecter les panaches hydrothermaux et étudier la circulation océanique (Jenkins and Clarke, 1976; Lupton and Craig, 1981). En effet, la signature isotopique en hélium des fluides hydrothermaux est proche de celle des MORB autour de 8 Ra (Craig and Lupton, 1981). Comme l'hélium est inerte chimiquement, seule la dilution disperse le panache enrichi en  $^3\text{He}$  permettant de l'observer sur des milliers de kilomètres et de l'utiliser ainsi comme traceur de la circulation des masses océaniques. La Figure II. 14 illustre un exemple d'un panache riche en  $^3\text{He}$  dans l'océan Est Pacifique (Lupton and Craig, 1981).

Récemment, des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  élevés (jusqu'à 7,4 Ra) ont été mesurés dans des sources chaudes situées dans des régions non volcaniques des arcs insulaires du sud-ouest du Japon, ce qui a été attribué à la

présence d'hélium mantellique transporté par les fluides du « slab » traversant le coin mantellique du bassin avant-arc (*Dogan, et al., 2006; Matsumoto, et al., 2003; Umeda, et al., 2006*). *Umeda et al. (2007)* ont également montré qu'il existait une bonne corrélation entre les rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  élevés des sources chaudes et les évidences géophysiques de serpentinisation du manteau avant-arc, suggérant ainsi que les isotopes de l'hélium pouvaient être un traceur géochimique de la serpentinisation du coin mantellique.

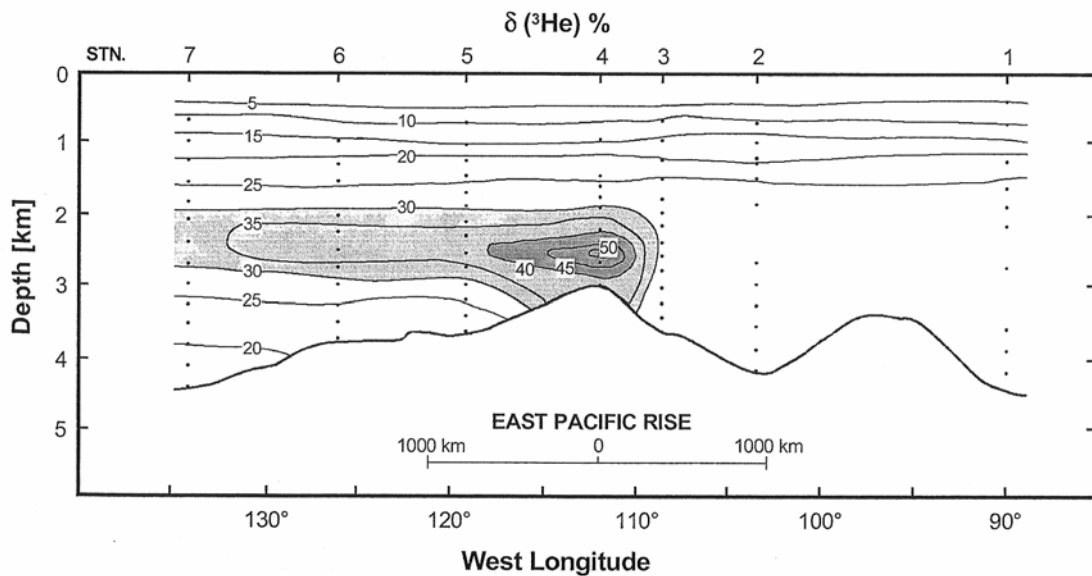


Figure II. 14: Panache d'hélium au niveau de la dorsale Est Pacifique ( $\delta^3\text{He} = (R/Ra-1)*100$ ) (*Lupton and Craig, 1981*).

Les sédiments peuvent piéger les gaz dissous dans les eaux interstitielles. Malgré le potentiel de l'hélium comme traceur de source, très peu d'études existent sur l'analyse isotopique de l'hélium des fluides interstitiels, à cause des difficultés pour collecter des échantillons en évitant les pertes de gaz et/ou les contaminations atmosphériques. Néanmoins, quelques données existent (*Barnes and Clarke, 1987; Ishibashi, et al., 2002; Sano, et al., 1992; Torres, et al., 1995*) et sont compilées dans la Figure II. 15. Les techniques utilisées et la qualité des données sont discutées dans l'introduction de l'article « A new method for quantitative analysis of helium isotopes in sediment pore-waters » inclus au chapitre III. Ce graphique représente les rapports  $R/Ra$  en fonction des rapports  $^4\text{He}_{\text{BSW}}/^4\text{He}$  (BSW: Bottom Sea Water) des eaux interstitielles des sédiments. Trois pôles y ont été ajoutés : l'eau de mer, un pôle radiogénique et le pôle mantellique représenté par la signature des MORB. Il montre clairement que l'analyse isotopique en hélium des fluides interstitiels peut révéler la présence d'un composant en hélium d'origine mantellique, en particulier pour les sédiments du système hydrothermal d'Escanaba Trough (*Ishibashi, et al., 2002*) (Figure II. 5a) et de la fosse du Japon (*Barnes and Clarke, 1987*).

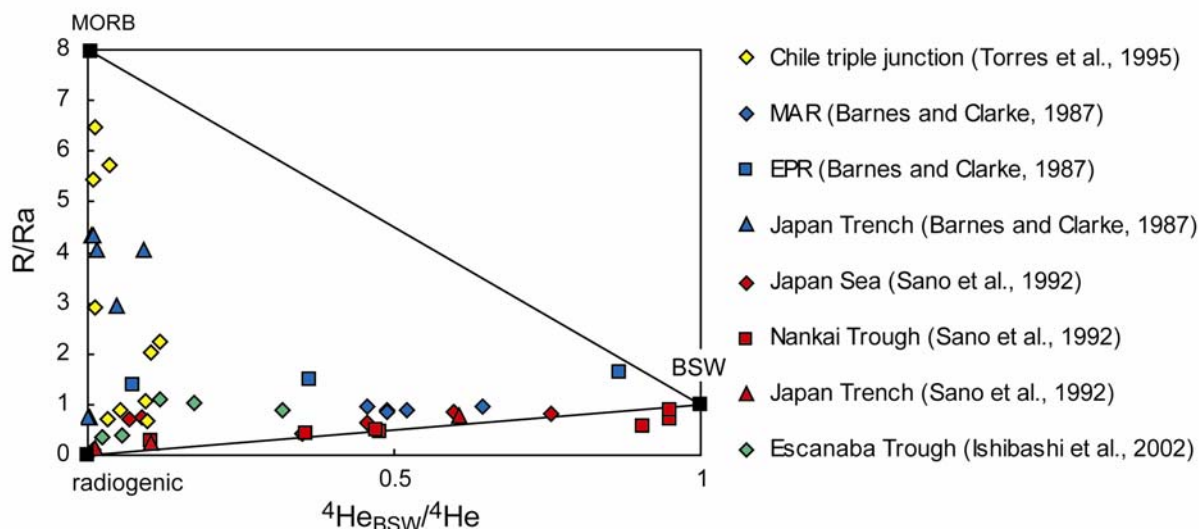


Figure II. 15 : Graphique des rapports R/Ra en fonction des rapports  ${}^4\text{He}_{\text{BSW}}/{}^4\text{He}$  des eaux interstitielles des sédiments de la littérature.

#### IV. Conclusion

Le méthane est le gaz prédominant dans les sédiments marins, où son origine est essentiellement biogénique, c'est-à-dire dérivé de la dégradation de la matière organique soit par l'activité bactérienne soit par craquage thermique. Cependant la présence de méthane abiogénique issu du substratum sous-jacent n'est pas improbable. En effet, le processus de serpentinisation génère de grande quantité de méthane, comme il a pu être observé sur les dorsales médio-océaniques, et des serpentines ont été trouvées sur les marges. Ces 2 conditions réunies suggèrent la présence potentielle de méthane d'origine abiogénique dans les sédiments de certaines marges au même titre que le méthane biogénique. Il serait néanmoins difficile d'affirmer irréfutablement la présence de ce méthane abiogénique, basé sur l'isotopie du méthane à cause du mélange potentiel avec des sources biogéniques et de la consommation anaérobie du méthane qui modifie la signature isotopique. Une des motivations principales pour développer une technique pour déterminer le rapport isotopique de l'hélium des fluides est que les isotopes de l'hélium sont des traceurs indiscutables de l'interaction avec le manteau et que l'hélium est conservatif et n'est pas affecté par les processus diagénétiques. Cette nouvelle technique est présentée dans le chapitre suivant et a fait l'objet d'une publication dans *Limnology and Oceanography : Methods* (Chaduteau, et al., 2007).

## **Bibliographie**

- Agrinier, P., G. Cornen, and M. O. Beslier (1996), Mineralogical and oxygen isotopic features of serpentinites recovered from the ocean/continent transition in the Iberia Abyssal Plain, in *Proc. ODP, Sci. Results*, edited by R.B. Whitmarsh, D.S. Sawyer, A. Klaus and D.G. Masson, pp. 541-552, Ocean Drilling Program, College Station, TX.
- Allegre, C. J., T. Staudacher, P. Sarda, and M. Kurz (1983), Constraints on evolution of Earth's mantle from rare gas systematics, *Nature*, *303*, 762-766.
- Allen, D. E., M. E. Berndt, W. E. Seyfried, and J. Horita (1998), Inorganic reduction of CO<sub>2</sub> to HCCOH, CH<sub>4</sub> and other reduced carbon compounds with application to subseafloor hydrothermal systems, *Eos Trans AGU*, *79*, 58-59.
- Alperin, M. J., and W. S. Reeburgh (1985), Inhibition Experiments on Anaerobic Methane Oxidation, *Appl. Environ. Microbiol.*, *50*, 940-945.
- Alperin, M. J., W. S. Reeburgh, and M. J. Whiticar (1988), Carbon and hydrogen isotope fractionation resulting from anaerobic methane oxidation, *Global Biogeochem Cycles*, *2*, 279-288.
- Alt, J. C. (1995), Subseafloor processes in mid-ocean ridge hydrothermal systems, in *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions*, edited by S.E. Humphris, R.A. Zierenberg, L.S. Mullineaux and R.E. Thompson, pp. 85-114, Am. Geophys. Union Geophys. Monogr., Washington.
- Alvarez, L. W., and R. Cornog (1939), Helium and Hydrogen of Mass 3, *Physical Review*, *56*, 613.
- Bach, W., N. R. Banerjee, H. J. B. Dick, and E. T. Baker (2002), Discovery of ancient and active hydrothermal systems along the ultra-slow spreading Southwest Indian Ridge 10°-16° E, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, *3*, -.
- Barnes, R. O., and W. B. Clarke (1987), Fluid Kinematics, Fluid Residence Times, and Rock Degassing in Oceanic-Crust Determined from Noble-Gas Contents of Deep-Sea Drilling Project Pore Waters, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, *92*, 12491-12506.
- Barnes, R. O., and E. D. Goldberg (1976), Methane Production and Consumption in Anoxic Marine-Sediments, *Geology*, *4*, 297-300.
- Benton, L. D., J. G. Ryan, and F. Tera (2001), Boron isotope systematics of slab fluids as inferred from a serpentine seamount, Mariana forearc, *Earth and Planetary Science Letters*, *187*, 273-282.
- Bernard, B. B., J. M. Brooks, and W. M. Sackett (1976), Natural gas seepage in the Gulf of Mexico, *Earth and Planetary Science Letters*, *31*, 48-54.
- Berndt, M. E., D. E. Allen, and W. E. Seyfried (1996), Reduction of CO<sub>2</sub> during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bar, *Geology*, *24*, 351-354.
- Berner, R. A. (1980), *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*, Princeton University Press, Princeton New Jersey.
- Beslier, M. O., G. Cornen, and J. Girardeau (1996), Tectono-metamorphic evolution of peridotites from the ocean-continent transition of the Iberia Abyssal plain margin, in *Proc. ODP, Sci. Results*, edited by R.B. Whitmarsh, D.S. Sawyer, A. Klaus and D.G. Masson, pp. 397-412, Ocean Drilling Program, College Station, TX.



- Beslier, M. O., J. Y. Royer, J. Girardeau, P. J. Hill, E. Boeuf, C. Buchanan, F. Chatin, G. Jacovetti, A. Moreau, M. Munsch, C. Partouche, U. Robert, and S. Thomas (2004), A wide ocean-continent transition along the south-west Australian margin: first results of the MARGAU/MD110 cruise, *Bulletin De La Societe Geologique De France*, 175, 629-641.
- Bischoff, J. L., and R. J. Rosenbauer (1984), The critical point and two-phase boundary of seawater, 200-500°C, *Earth and Planetary Science Letters*, 68, 172-180.
- Boetius, A., K. Ravenschlag, C. J. Schubert, D. Rickert, F. Widdel, A. Gieseke, R. Amann, B. B. Jorgensen, U. Witte, and O. Pfannkuche (2000), A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane, *Nature*, 407, 623-626.
- Boillot, G., and C. Coulon (1998), *La déchirure continentale et l'ouverture océanique : géologie des marges passives*, Gordon and Breach Science Publishers, Paris.
- Boillot, G., and N. Froitzheim (2001), Non-volcanic rifted margins, continental break-up and the onset of sea-floor spreading : some outstanding questions, *Geological Society, London, Special Publications*, 187, 9-30.
- Boillot, G., S. Grimaud, A. Mauffret, D. Mougenot, J. Kornprobst, J. Mergoildaniel, and G. Torrent (1980), Ocean-Continent Boundary Off the Iberian Margin - a Serpentinite Diapir West of the Galicia Bank, *Earth and Planetary Science Letters*, 48, 23-34.
- Borowski, W. S., C. K. Paull, and W. Ussler (1997), Carbon cycling within the upper methanogenic zone of continental rise sediments: An example from the methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrate deposits, *Marine Chemistry*, 57, 299-311.
- Bougault, H., J. L. Charlou, Y. Fouquet, H. D. Needham, N. Vaslet, P. Appriou, P. J. Baptiste, P. A. Rona, L. Dmitriev, and S. Silantiev (1993), Fast and Slow-Spreading Ridges - Structure and Hydrothermal Activity, Ultramafic Topographic Highs, and CH<sub>4</sub> Output, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 98, 9643-9651.
- Bowin, C. O., A. J. Nalwalk, and J. B. Hersey (1966), Serpentinized peridotite from the north wall of the puerto rico trench, *Geol Soc Am Bull*, 77, 257-269.
- Brun, J. P., and M. O. Beslier (1996), Mantle exhumation at passive margins, *Earth and Planetary Science Letters*, 142, 161-173.
- Cannat, M. (1993), Emplacement of Mantle Rocks in the Sea-Floor at Midocean Ridges, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 98, 4163-4172.
- Cannat, M., C. Mevel, M. Maia, C. Deplus, C. Durand, P. Gente, P. Agrinier, A. Belarouchi, G. Dubuisson, E. Humler, and J. Reynolds (1995), Thin Crust, Ultramafic Exposures, and Rugged Faulting Patterns at Mid-Atlantic Ridge (22°-24°N), *Geology*, 23, 49-52.
- Chaduteau, C., E. Fourré, P. Jean-Baptiste, A. Dapoigny, D. Baumier, and J. L. Charlou (2007), A new method for quantitative analysis of helium isotopes in sediment pore-waters, *Limnology and Oceanography : Methods*, 5, 425-432.
- Charlou, J. L., H. Bougault, P. Appriou, T. Nelsen, and P. Rona (1991), Different TDM/CH<sub>4</sub> hydrothermal plume signatures: TAG site at 26°N and serpentinized ultrabasic diapir at 15°05'N on the Mid-Atlantic Ridge, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 3209-3222.
- Charlou, J. L., and J. P. Donval (1993), Hydrothermal Methane Venting between 12°N and 26°N Along the Mid-Atlantic Ridge, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 98, 9625-9642.

- Charlou, J. L., J. P. Donval, Y. Fouquet, P. Jean-Baptiste, and N. Holm (2002), Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR), *Chemical Geology*, *191*, 345-359.
- Charlou, J. L., Y. Fouquet, H. Bougault, J. P. Donval, J. Etoubleau, P. Jean-Baptiste, A. Dapoigny, P. Appriou, and P. A. Rona (1998), Intense CH<sub>4</sub> plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20' N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, *62*, 2323-2333.
- Charlou, J. L., Y. Fouquet, J. P. Donval, J. M. Auzende, P. JeanBaptiste, M. Stievenard, and S. Michel (1996), Mineral and gas chemistry of hydrothermal fluids on an ultrafast spreading ridge: East Pacific Rise, 17° to 19° S (Naudur cruise, 1993) phase separation processes controlled by volcanic and tectonic activity, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, *101*, 15899-15919.
- Chen, Q. W., and D. W. Bahnemann (2000), Reduction of carbon dioxide by magnetite: Implications for the primordial synthesis of organic molecules, *Journal of the American Chemical Society*, *122*, 970-971.
- Clarke, W. B., M. A. Beg, and H. Craig (1969), Excess <sup>3</sup>He in the sea : Evidence for terrestrial primordial helium, *Earth and Planetary Science Letters*, *6*, 213-220.
- Clarke, W. B., W. J. Jenkins, and Z. Top (1976), Determination of tritium by mass spectrometric measurement of <sup>3</sup>He, *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, *27*, 515-522.
- Claypool, G. E., and K. A. Kvenvolden (1983), Methane and other Hydrocarbon Gases in Marine Sediment, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *11*, 299-327.
- Coleman, D. D., J. B. Risatti, and M. Schoell (1981), Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *45*, 1033-1037.
- Corliss, J. B., J. Dymond, L. I. Gordon, J. M. Edmond, R. P. von Herzen, R. D. Ballard, K. Green, D. Williams, A. Bainbridge, K. Crane, and T. H. van Andel (1979), Submarine Thermal Springs on the Galapagos Rift, *Science*, *203*, 1073-1083.
- Craig, H., and J. E. Lupton (1981), Helium-3 and mantle volatiles in the ocean and the oceanic crust, in *The Sea*, edited by C. Emiliani, pp. 391-428, John Wiley and Sons, New York.
- DeLong, E. F. (2000), Microbiology: Resolving a methane mystery, *Nature*, *407*, 577-579.
- Des Marais, D. J., J. H. Donchin, N. L. Nehring, and A. H. Truesdell (1981), Molecular carbon isotopic evidence for the origin of geothermal hydrocarbons, *Nature*, *292*, 826-828.
- Dick, H. J. B. (1989), Abyssal peridotites, very slow spreading ridges and ocean ridge magmatism, *Geological Society, London, Special Publications*, *42*, 71-105.
- Dogan, T., H. Sumino, K. Nagao, and K. Notsu (2006), Release of mantle helium from forearc region of the Southwest Japan arc, *Chemical Geology*, *233*, 235-248.
- Durand, B. (1980), *Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*, Editions Technip, Paris.
- Edmond, J. M., C. Measures, R. E. McDuff, L. H. Chan, R. Collier, B. Grant, L. I. Gordon, and J. B. Corliss (1979), Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: The Galapagos data, *Earth and Planetary Science Letters*, *46*, 1-18.
- Edmonds, H. N., P. J. Michael, E. T. Baker, D. P. Connelly, J. E. Snow, C. H. Langmuir, H. J. B. Dick, R. Muhe, C. R. German, and D. W. Graham (2003), Discovery of abundant hydrothermal venting on the ultraslow-spreading Gakkel ridge in the Arctic, *Nature*, *421*, 252-256.

- Fenchel, T. M., and B. B. Jorgensen (1977), Detritus food chains of aquatic ecosystems: the role of bacteria, *Advances in Microbial Ecology*, 1, 1-58.
- Fisher, R. L., and C. G. Engel (1969), Ultramafic and basaltic rocks dredged from the nearshore flank of the Tonga trench, *Geol Soc Am Bull*, 80, 1373-1378.
- Floodgate, G. D., and A. G. Judd (1992), The origins of shallow gas, *Continental Shelf Research*, 12, 1145-1156.
- Fouquet, Y., J. L. Charlou, F. F. Barriga, and G. Cherkashov (2005), Diversity of Ultramafic-Hosted Hydrothermal Mineralization Along the Mid Atlantic Ridge, *Eos Trans AGU*, 86 (52).
- Froelich, P. N., G. P. Klinkhammer, M. L. Bender, N. A. Luedtke, G. R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman, and V. Maynard (1979), Early Oxidation of Organic-Matter in Pelagic Sediments of the Eastern Equatorial Atlantic - Suboxic Diagenesis, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 43, 1075-1090.
- Fruh-Green, G. L., J. A. D. Connolly, A. Plas, D. S. Kelley, and B. Grobety (2004), Serpentinization of oceanic peridotites: implications for geochemical cycles and biological activity, *Am. Geophys. Union Monogr.*, 144, 119-136.
- Fryer, P. (2002), Recent Studies of Serpentinite Occurrences in the Oceans: Mantle-Ocean Interactions in the Plate Tectonic Cycle, *Chemie der Erde - Geochemistry*, 62, 257-302.
- Fryer, P., C. G. Wheat, and M. J. Mottl (1999), Mariana blueschist mud volcanism: Implications for conditions within the subduction zone, *Geology*, 27, 103-106.
- Fryer, P. B., and M. H. Salisbury (2006), Leg 195 synthesis: Site 1200—serpentinite seamounts of the Izu-Bonin/Mariana convergent plate margin (ODP Leg 125 and 195 drilling results), in *Proc. ODP, Sci. Results*, edited by M. Shinohara, M.H. Salisbury and C. Richter, pp. 1-30.
- Gamo, T., H. Chiba, T. Yamanaka, T. Okudaira, J. Hashimoto, S. Tsuchida, J. Ishibashi, S. Kataoka, U. Tsunogai, K. Okamura, Y. Sano, and R. Shinjo (2001), Chemical characteristics of newly discovered black smoker fluids and associated hydrothermal plumes at the Rodriguez Triple Junction, Central Indian Ridge, *Earth and Planetary Science Letters*, 193, 371-379.
- German, C. R., and K. L. von Damm (2003), Hydrothermal processes, in *The treatise of geochemistry*, edited by K.K. Turekian and H.D. Holland, Elsevier, Amsterdam.
- Gracia, E., J. L. Charlou, J. Radford-Knoery, and L. M. Parson (2000), Non-transform offsets along the Mid-Atlantic Ridge south of the Azores (38°N-34°N) : ultramafic exposures and hosting of hydrothermal vents, *Earth and Planetary Science Letters*, 177, 89-103.
- Graham, D. W. (2002), Noble gas isotope geochemistry of mid-ocean ridge and ocean island basalts: Characterization of mantle source reservoirs, in *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry*, edited, pp. 247-317.
- Hilton, D. R., K. Gronvold, C. G. Macpherson, and P. R. Castillo (1999), Extreme  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios in northwest Iceland: constraining the common component in mantle plumes, *Earth and Planetary Science Letters*, 173, 53-60.
- Hoehler, T. M., M. J. Alperin, D. B. Albert, and C. S. Martens (1994), Field and Laboratory Studies of Methane Oxidation in an Anoxic Marine Sediment - Evidence for a Methanogen-Sulfate Reducer Consortium, *Global Biogeochemical Cycles*, 8, 451-463.

- Holm, N. G., and J. L. Charlou (2001), Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge, *Earth and Planetary Science Letters*, *191*, 1-8.
- Horita, J., and M. E. Berndt (1999), Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions, *Science*, *285*, 1055-1057.
- Hyndman, R. D., and S. M. Peacock (2003), Serpentinization of the forearc mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, *212*, 417-432.
- Ishibashi, J., M. Sato, Y. Sano, H. Wakita, T. Gamo, and W. C. Shanks (2002), Helium and carbon gas geochemistry of pore fluids from the sediment-rich hydrothermal system in Escanaba Trough, *Applied Geochemistry*, *17*, 1457-1466.
- Ishibashi, J., H. Wakita, K. Okamura, E. Nakayama, R. A. Feely, G. T. Lebon, E. T. Baker, and K. Marumo (1997), Hydrothermal methane and manganese variation in the plume over the superfast-spreading southern East Pacific Rise, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, *61*, 485-500.
- Iversen, N., and B. B. Jorgensen (1985), Anaerobic Methane Oxidation Rates at the Sulfate-Methane Transition in Marine Sediments from Kattegat and Skagerrak (Denmark), *Limnology and Oceanography*, *30*, 944-955.
- Jenkins, W. J., and W. B. Clarke (1976), Distribution of  $^3\text{He}$  in Western Atlantic Ocean, *Deep-Sea Research*, *23*, 481-494.
- Juteau, T., J. P. Eissen, J. Francheteau, D. Needham, P. Choukroune, C. Rangin, M. Seguret, R. D. Ballard, P. J. Fox, W. R. Normark, A. Carranza, D. Cordoba, and J. Guerrero (1980), Homogeneous Basalts from the East Pacific Rise at  $21^\circ\text{N}$  - Steady-State Magma Reservoirs at Moderately Fast Spreading Centers, *Oceanologica Acta*, *3*, 487-503.
- Kelley, D. S., J. A. Karson, D. K. Blackman, G. L. Fruh-Green, D. A. Butterfield, M. D. Lilley, E. J. Olson, M. O. Schrenk, K. K. Roe, G. T. Lebon, P. Rivizzigno, and A. T. S. P. the (2001), An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at  $30^\circ\text{N}$ , *Nature*, *412*, 145-149.
- Langseth, M. G., and S. Uyeda (1990), Geothermal investigation of the ocean floor, in *Geological-Geophysical Atlas of Atlantic Ocean*, edited by Unesco, pp. 96-100.
- Lavier, L. L., and G. Manatschal (2006), A mechanism to thin the continental lithosphere at magma-poor margins, *Nature*, *440*, 324-328.
- Lilley, M. D., D. A. Butterfield, E. J. Olson, J. E. Lupton, S. A. Macko, and R. E. McDuff (1993), Anomalous  $\text{CH}_4$  and  $\text{NH}_4^+$  Concentrations at an Unsedimented Mid-Ocean-Ridge Hydrothermal System, *Nature*, *364*, 45-47.
- Lupton, J. E., and H. Craig (1981), A Major  $^3\text{He}$  Source at  $15^\circ\text{S}$  on the East Pacific Rise, *Science*, *214*, 13-18.
- Mamyrin, B. A., G. S. Anufriev, I. L. Kamenskii, and I. N. Tolstikhin (1970), Determination of the isotopic composition of atmospheric helium *Geochem. Int.* , *7*, 498-505.
- Martens, C. S., and R. A. Berner (1974), Methane Production in the Interstitial Waters of Sulfate-Depleted Marine Sediments, *Science*, *185*, 1167-1169.
- Martin, B., and W. S. Fyfe (1970), Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization, *Chemical Geology*, *6*, 185-202.

- Matsumoto, T., T. Kawabata, J.-i. Matsuda, K. Yamamoto, and K. Mimura (2003),  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios in well gases in the Kinki district, SW Japan: surface appearance of slab-derived fluids in a non-volcanic area in Kii Peninsula, *Earth and Planetary Science Letters*, 216, 221-230.
- Mauffret, A., and L. Montadert (1987), Rift Tectonics on the Passive Continental-Margin Off Galicia (Spain), *Marine and Petroleum Geology*, 4, 49-70.
- McCollom, T. M., and J. S. Seewald (2001), A reassessment of the potential for reduction of dissolved  $\text{CO}_2$  to hydrocarbons during serpentinization of olivine, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65, 3769-3778.
- McCollom, T. M., and J. S. Seewald (2006), Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions, *Earth and Planetary Science Letters*, 243, 74-84.
- Mevel, C. (2003), Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges, *Comptes Rendus Geoscience*, 335, 825-852.
- Michael, P. J., C. H. Langmuir, H. J. B. Dick, J. E. Snow, S. L. Goldstein, D. W. Graham, K. Lehnert, G. Kurras, W. Jokat, R. Muhe, and H. N. Edmonds (2003), Magmatic and amagmatic seafloor generation at the ultraslow-spreading Gakkel ridge, Arctic Ocean, *Nature*, 423, 956-961.
- Moody, J. B. (1976), Serpentinization: a review, *Lithos*, 9, 125-138.
- Moreira, M., K. Breddam, J. Curtice, and M. D. Kurz (2001), Solar neon in the Icelandic mantle: new evidence for an undegassed lower mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, 185, 15-23.
- Morrison, P., and J. Pine (1955), Radiogenic origin of the helium isotopes in rock, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 62, 71-92.
- Mottl, M. J. (1992), Pore waters from serpentine seamounts in the Mariana and Izu-Bonin Forearcs, Leg 125: evidence for volatiles from the subducting slab, in *Proc. ODP, Sci. Results*, edited, pp. 373-385.
- Mottl, M. J., S. C. Komor, P. Fryer, and C. L. Moyer (2003), Deep-slab fuel extremophilic Archaea on a Mariana forearc serpentinite mud volcano: Ocean Drilling Program Leg 195, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4.
- Mottl, M. J., F. J. Sansone, C. G. Wheat, J. A. Resing, E. T. Baker, and J. E. Lupton (1995), Manganese and Methane in Hydrothermal Plumes Along the East Pacific Rise,  $8^{\circ}40'$  to  $11^{\circ}50'$  N, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59, 4147-4165.
- Muntener, O., and G. Manatschal (2006), High degrees of melt extraction recorded by spinel harzburgite of the Newfoundland margin: The role of inheritance and consequences for the evolution of the southern North Atlantic, *Earth and Planetary Science Letters*, 252, 437-452.
- Nicholls, I. A., J. Ferguson, H. Jones, G. P. Marks, and J. C. Mutter (1981), Ultramafic Blocks from the Ocean-Floor Southwest of Australia, *Earth and Planetary Science Letters*, 56, 362-374.
- Peacock, S. M. (1990), Fluid Processes in Subduction Zones, *Science*, 248, 329-337.
- Pearce, J. A., P. F. Barker, S. J. Edwards, I. J. Parkinson, and P. T. Leat (2000), Geochemistry and tectonic significance of peridotites from the South Sandwich arc-basin system, South Atlantic, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139, 36-53.
- Peter, J. M., B. R. T. Simoneit, O. E. Kawka, and S. D. Scott (1990), Liquid Hydrocarbon-Bearing Inclusions in Modern Hydrothermal Chimneys and Mounds from the Southern Trough of Guaymas Basin, Gulf of California, *Applied Geochemistry*, 5, 51-63.

- Potter, J., A. H. Rankin, and P. J. Treloar (2004), Abiogenic Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons in alkaline igneous rocks; fluid inclusion, textural and isotopic evidence from the Lovozero complex, N.W Russia, *Lithos*, 75, 311-330.
- Reeburgh, W. S. (1969), Observations of Gases in Chesapeake Bay Sediments, *Limnology and Oceanography*, 14, 368-375.
- Rice, D. D. (1992), Controls, habitat, and resource potential of ancient bacterial gas, in *Bacterial Gas*, edited by R. Vially, pp. 91-118, Editions Technip, Paris.
- Rosencrantz, E., M. I. Ross, and J. G. Sclater (1988), Age and Spreading History of the Cayman Trough as Determined from Depth, Heat-Flow, and Magnetic-Anomalies, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 93, 2141-2157.
- Sano, Y., M. Sakamoto, J. Ishibashi, H. Wakita, and R. Matsumoto (1992), Helium isotope ratios of pore gases in deep-sea sediments, in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, edited by K. A. Pisciotta, J. C. Ingle, M. T. Von Breyman and J. Barron, pp. 747-751.
- Savov, I. P., J. G. Ryan, M. D'Antonio, and P. Fryer (2007), Shallow slab fluid release across and along the Mariana arc-basin system: Insights from geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana Forearc, *J. Geophys. Res.*, in press.
- Schmidt, M. W., and S. Poli (1998), Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation, *Earth and Planetary Science Letters*, 163, 361-379.
- Schoell, M. (1988), Multiple origins of methane in the Earth, *Chemical Geology*, 71, 1-10.
- Sherwood Lollar, B., T. D. Westgate, J. A. Ward, G. F. Slater, and G. Lacrampe-Couloume (2002), Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs, *Nature*, 416, 522-524.
- Simoneit, B. R. T. (1993), Aqueous high-temperature and high-pressure organic geochemistry of hydrothermal vent systems, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3231-3243.
- Sinton, J. M., and R. S. Detrick (1992), Midocean Ridge Magma Chambers, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 97, 197-216.
- Skorniyakova, N. S., and M. I. Lipkina (1976), Basic and ultrabasic rocks of the Mariana Trench, *Oceanol*, 15, 688-690.
- Sørensen, K., K. Finster, and N. Ramsing (2001), Thermodynamic and kinetic requirements in anaerobic methane oxidizing consortia exclude hydrogen, acetate, and methanol as possible electron shuttles, *Microbial Ecology*, 42, 1-10.
- Stein, C. A., and S. Stein (1995), Heat flow and hydrothermal circulation, in *Seafloor hydrothermal systems: physical, chemical, biological, and geological interactions*, edited by S. E. Humphris, R. A. Zierenberg, L. S. Mullineaux and R. E. Thompson, pp. 425-445, Am. Geophys. Union Geophys. Monogr., Washington.
- Tissot, B. P., and D. H. Welte (1984), *Petroleum formation and occurrence*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin.
- Tivey, M. K. (2007), Generation of seafloor hydrothermal vent fluids and associated mineral deposits, *Oceanography*, 20.
- Torres, M. E., R. Bayer, G. Winckler, A. Suckow, and K. Froehlich (1995), Elemental and isotopic abundance of noble gases in formation fluids recovered in situ from the Chile Triple Junction, in

*Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, edited by S. D. Lewis, J. H. Behrmann, R. J. Musgrave and S. C. Cande, pp. 321-329.

Umeda, K., G. F. McCrann, and A. Ninomiya (2007), Helium isotopes as geochemical indicators of a serpentinized fore-arc mantle wedge, *Journal of Geophysical Research*, *112*, B10206.

Umeda, K., Y. Ogawa, K. Asamori, and T. Oikawa (2006), Aqueous fluids derived from a subducting slab: Observed high <sup>3</sup>He emanation and conductive anomaly in a non-volcanic region, Kii Peninsula southwest Japan, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *149*, 47-61.

Valbracht, P. J., T. Staudacher, A. Malahoff, and C. J. Allegre (1997), Noble gas systematics of deep rift zone glasses from Loihi Seamount, Hawaii, *Earth and Planetary Science Letters*, *150*, 399-411.

Valentine, D. L., and W. S. Reeburgh (2000), New perspectives on anaerobic methane oxidation, *Environmental Microbiology*, *2*, 477-484.

Van Krevelen, D. W. (1961), *Coal*, Elsevier, Amsterdam.

Voglesonger, K. M., J. R. Holloway, E. E. Dunn, P. J. Dalla-Betta, and P. A. O'Day (2001), Experimental abiotic synthesis of methanol in seafloor hydrothermal systems during diking events, *Chemical Geology*, *180*, 129-139.

Von Damm, K. L. (1995), Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids, in *Seafloor hydrothermal systems: physical, chemical, biological, and geological interactions*, edited by S. E. Humphris, R. A. Zierenberg, L. S. Mullineaux and R. E. Thompson, pp. 222-247, Am. Geophys. Union Geophys. Monogr., Washington.

Weiss, R. F. (1971), Solubility of helium and neon in water and seawater, *J. Chem. Eng. Data*, *16*, 235-241.

Wheat, C. G., and M. J. Mottl (1994), Hydrothermal Circulation, Juan-De-Fuca Ridge Eastern Flank - Factors Controlling Basement Water Composition, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, *99*, 3067-3080.

Whiticar, M. J. (1999), Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane, *Chemical Geology*, *161*, 291-314.

Whiticar, M. J., E. Faber, and M. Schoell (1986), Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO<sub>2</sub> reduction vs. acetate fermentation-Isotope evidence, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *50*, 693-709.

Whitmarsh, R. B., G. Manatschal, and T. A. Minshull (2001), Evolution of magma-poor continental margins from rifting to seafloor spreading, *Nature*, *413*, 150-154.

You, C. F., P. R. Castillo, J. M. Gieskes, L. H. Chan, and A. J. Spivack (1996), Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones, *Earth and Planetary Science Letters*, *140*, 41-52.

Zehnder, A. J. B., and T. D. Brock (1979), Methane Formation and Methane Oxidation by Methanogenic Bacteria, *Journal of Bacteriology*, *137*, 420-432.





## Chapitre III

### Techniques analytiques

Développement d'une nouvelle méthode pour  
l'analyse des isotopes de l'hélium dans les eaux  
interstitielles des sédiments



Les techniques d'analyses des hydrocarbures volatils, des éléments majeurs et des gaz rares sont des techniques actuellement bien maîtrisées pour les liquides. L'analyse des fluides interstitiels des sédiments nécessite de se mettre dans les mêmes conditions qu'un liquide. Au Laboratoire de Géochimie et Métallogénie de l'Ifremer de Brest, l'analyse des hydrocarbures et des éléments majeurs a pu être réalisée par des techniques classiques. En revanche, une technique originale a dû être développée pour l'analyse des isotopes de l'hélium, au Laboratoire des Sciences et Climat de l'Environnement du CEA de Saclay.

## I. Techniques analytiques classiques

### I.1. Analyse des hydrocarbures volatils par la technique « headspace »

Deux techniques sont essentiellement utilisées pour extraire les hydrocarbures volatils d'une solution aqueuse afin de les analyser par chromatographie en phase gazeuse:

- la méthode « purge and trap » introduite par *Swinnerton et Linnenbom* (1967) : l'échantillon est balayé par un gaz inerte (hélium) et les hydrocarbures sont extraits et piégés de manière sélective avant désorption et analyse.

- la méthode « headspace » introduite par *McAuliffe* (1971) : l'échantillon placé dans un flacon étanche est mis à l'équilibre avec une phase gazeuse appelée « espace de tête » ou « headspace », dont l'analyse d'une fraction permet de remonter à la concentration initiale du gaz dans l'échantillon.

Hormis la préparation des échantillons, la méthode « headspace » peut être entièrement automatisée, c'est pourquoi cette technique a été adoptée permettant un gain de temps considérable.

#### I.1.1. Prélèvement et conditionnement

Les prélèvements sont effectués à bord des navires océanographiques dès que possible après la récupération de la carotte sur le pont. Le principe du prélèvement est d'utiliser des seringues « tête coupée » de 5 mL, pour prélever un volume de 4 mL de sédiment.

Lors de la découpe des carottes en section d'1 ou d'1,5 mètre, un prélèvement peut être effectué à chaque extrémité de section. Lors du découpage longitudinal des sections, des prélèvements peuvent être réalisés tout le long de la section. Le volume de sédiment prélevé est alors placé dans un flacon de 20 mL complété par une solution saturée en sel (~300 g/L) et contenant du chlorure mercurique (~0,3 g/L) servant à empoisonner l'échantillon pour stopper la production de méthane due à l'activité bactérienne. Le flacon est alors serti par une capsule en aluminium insérant un septum à l'aide d'une pince à sertir (Figure III. 1) et stocké tête en bas. L'analyse s'effectue au laboratoire au retour de mission.

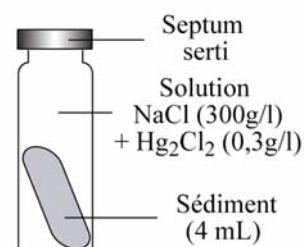


Figure III. 1 : Flacon « headspace »

### I.1.2. Réalisation des « headspace »

Le principe de l'« headspace » (espace de tête) est de créer une phase gazeuse en équilibre avec l'échantillon (solide ou liquide). La saturation en sel de la solution complétant le flacon échantillon permet de diminuer le coefficient de partage des composés volatils entre la phase liquide et gazeuse ( $K \ll 1$ ). Les composés volatils migrent dans la phase gazeuse dont un volume connu sera prélevé et analysé par chromatographie gazeuse (Kolb, 1999).

La Figure III. 2 schématise la réalisation de l'« headspace » : (a) à l'aide de deux seringues, dont l'aiguille peut traverser le septum, un volume de 10 mL d'hélium à pression atmosphérique (1013 mbar) est introduit dans le flacon A tandis que simultanément est prélevé 10 mL de l'échantillon. Un « espace de tête » est ainsi créé dans le flacon A (b). Dans le flacon B pré-rempli d'hélium à une pression de 506 mbar, le volume de 10 mL de l'échantillon est introduit (c), ramenant la pression de la phase gazeuse à la pression atmosphérique. Deux flacons « headspace » sont ainsi obtenus (d) et chacun sera analysé pour déterminer la concentration de l'échantillon initial.

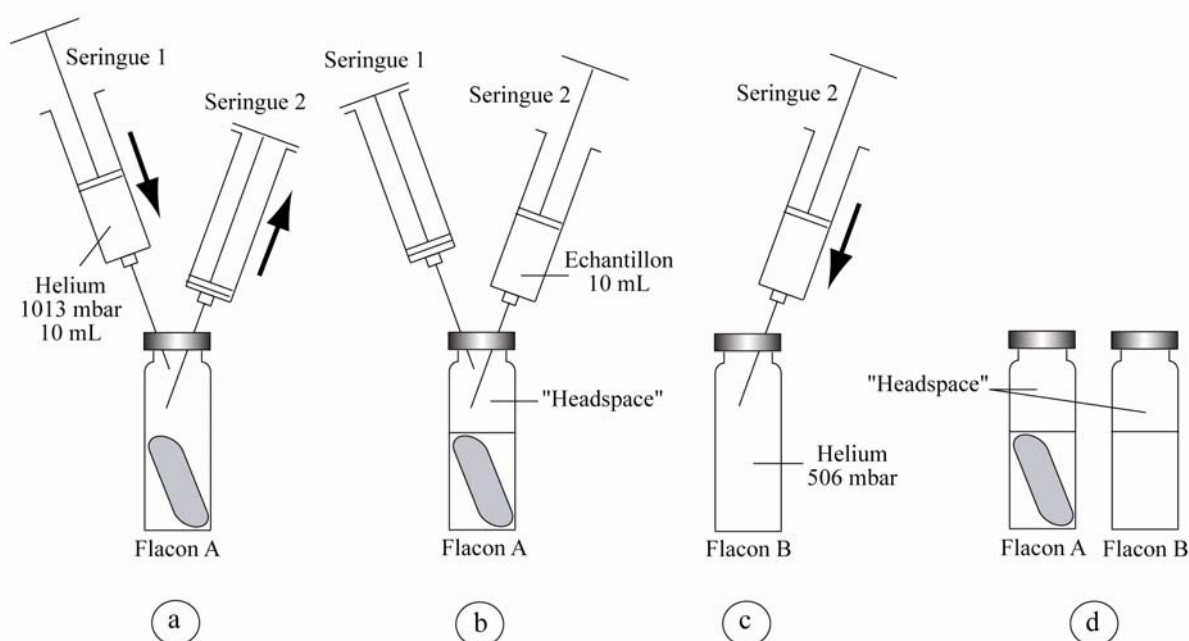


Figure III. 2 : réalisation des « headspace » à partir des flacons échantillons

### I.1.3. Échantillonneur « headspace » HP7694

L'échantillonneur « headspace » HP7694 (Figure III. 3) permet l'injection automatique des composés volatils dans le chromatographe HP5890. Composé d'un plateau tournant pouvant contenir 44 flacons, il est équipé d'un bras mécanique permettant d'amener un flacon échantillon dans un four où il est agité et chauffé à une température de 53°C. Une aiguille perce alors le septum du flacon et le pressurise avec le gaz vecteur

(hélium). Enfin le gaz de l'« headspace » remplit la boucle d'échantillonnage (1 mL), qui est injectée sur la colonne du chromatographe. Pour la reproductibilité des analyses, les temps de chauffage et de pressurisation du flacon et les temps de remplissage, d'équilibration et d'injection de la boucle sont fixes.

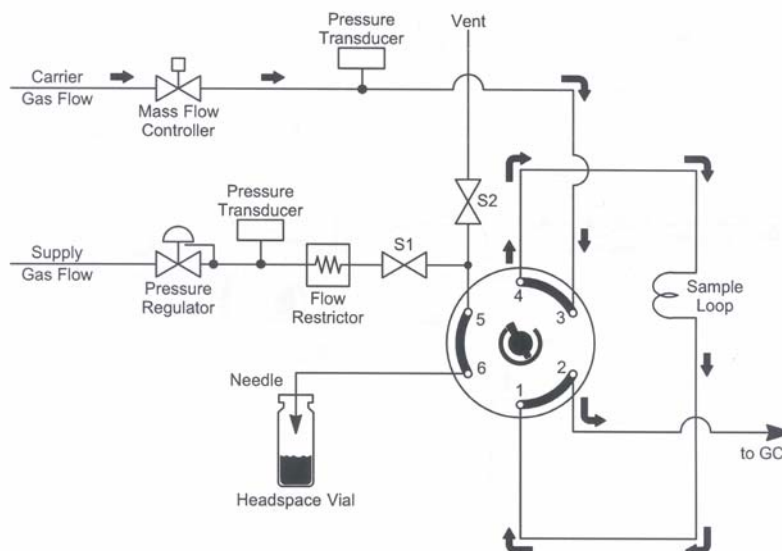


Figure III. 3 : Echantillonneur « headspace » HP7694

#### I.1.4. Chromatographe HP5890

Le chromatographe en phase gazeuse HP5890 (Figure III. 4) est équipé de deux colonnes de séparation semi-capillaires: une colonne Poraplot Q pour la séparation des hydrocarbures et une colonne Tamis Moléculaire pour la séparation des composés de l'air. Dans notre étude, seule la colonne Poraplot Q a été utilisée en commutant la vanne n° 3 à 6 voies en position 1 (Figure III. 4). En sortie de colonne, le gaz passe dans deux détecteurs montés en série: un détecteur à conductivité thermique (TCD) non destructif pour la détection des gaz permanents ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2$ ) et un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour la détection des hydrocarbures ( $C_1$  à  $C_6$ ).

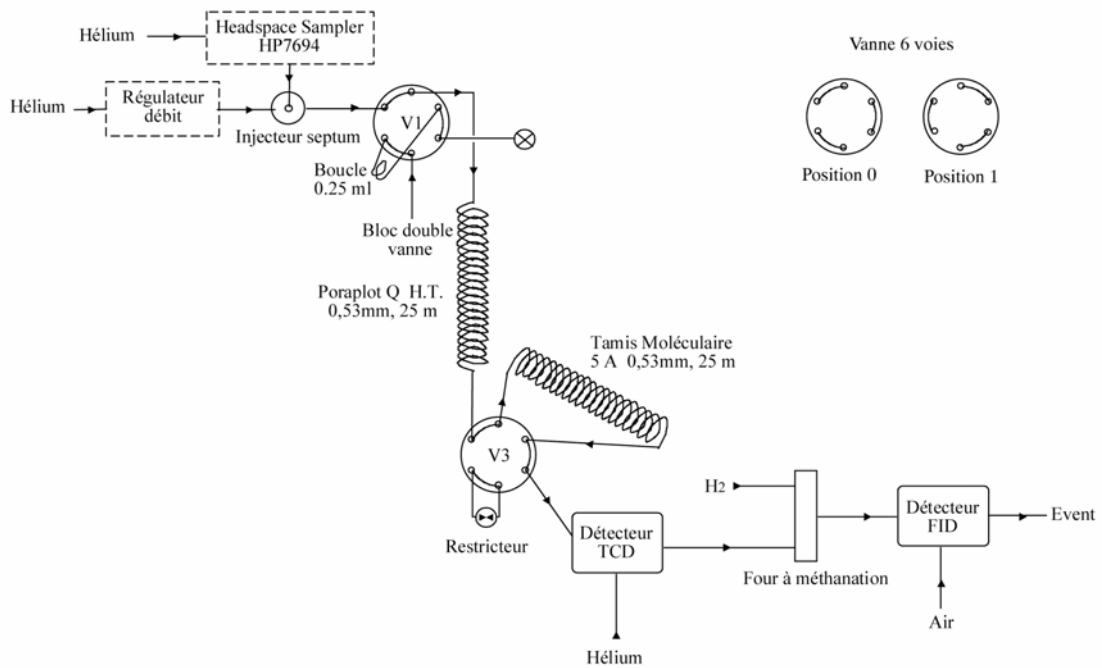


Figure III. 4 : Chromatographe HP5890

Pour étalonner le chromatographe, un bloc double vanne permet d'injecter au niveau de la vanne 1 un volume constant d'un mélange étalon à différentes pressions et donc à différentes concentrations. Pour s'assurer de la reproductibilité des analyses couplant l'échantillonneur « headspace » et le chromatographe, des flacons remplis du gaz étalon à pression atmosphérique sont analysés régulièrement dans les mêmes conditions qu'un flacon échantillon.

#### I.1.5. Calcul des concentrations

Le chromatographe mesure la quantité des hydrocarbures de la boucle d'injection. Pour remonter à leur concentration (C) dans le flacon initial, un calcul est nécessaire:

$$C = (n_{bA} + n_{bB}) * V_h * R_d / (V_B * m_s)$$

où  $n_{bA}$  est la quantité mesurée dans la boucle pour le flacon A,  $n_{bB}$  pour le flacon B,  $V_h$  le volume de l'headspace (10 mL),  $V_B$  le volume de la boucle d'injection (1 mL),  $R_d$  le facteur de dilution (1,63) et  $m_s$  la masse du sédiment séché.

## I.2. Analyse des éléments majeurs par chromatographie ionique

La chromatographie ionique, introduite en 1975 par Small, Stevens et Bauman (*Small, et al., 1975*), est une technique ultra sensible reposant sur la séparation de différentes espèces ioniques en solution aqueuse sur une résine échangeuse d'ions, suivie d'une quantification par détection conductimétrique. Dans notre étude, cette technique a été utilisée pour déterminer les concentrations en cations majeurs ( $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) et anions majeurs ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ).

### I.2.1. Prélèvement des sédiments et récupération des eaux interstitielles

A bord des navires océanographiques, des prélèvements de sédiments sont effectués à l'aide de seringues « tête coupée » de 20 mL aux extrémités de section des carottes ou tout le long de la carotte si les sections sont découpées longitudinalement. Les sédiments prélevés sont alors placés dans des tubes à centrifuger de 50 mL. Pour séparer l'eau interstitielle du sédiment, une centrifugeuse JOUAN est utilisée à 10 000 tours/minute pendant au minimum une demi-heure. L'eau interstitielle est récupérée à l'aide d'une seringue de 10 mL équipée d'un filtre et stockée dans un flacon Nalgen de 20 mL. Les analyses peuvent être effectuées à bord lorsque le chromatographe est embarqué ou au retour de campagne au laboratoire

### I.2.2. Chromatographe Dionex DX100

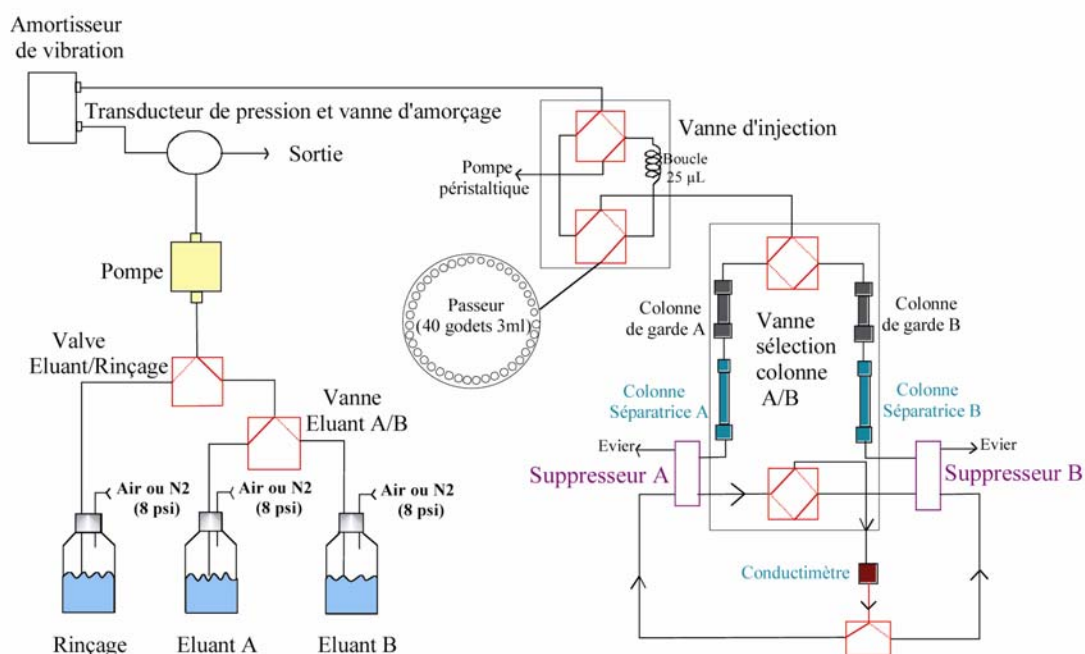


Figure III. 5 : Chromatographe Dionex DX100

Le chromatographe Dionex DX100 (Figure III. 5) comporte deux colonnes de séparation: la colonne Ionpac CS12 (10-32) (4mm) pour les cations et la colonne Ionpac AS4A SC (4mm) pour les anions. Chaque colonne est constituée d'une phase mobile (éluant) et d'une phase statique comportant des groupements fonctionnels chargés (résine échangeuse). Chaque espèce ionique contenue dans l'échantillon interagit avec les sites actifs de la résine. La vitesse de migration des ions dépend de leur affinité pour la phase statique et de la concentration de l'éluant utilisé. En aval de la colonne, la phase mobile traverse une colonne à micromembrane de suppression, permettant, par réaction acide-base ou électrolyse, de diminuer la forte conductivité de l'éluant et ainsi d'abaisser la valeur du bruit de fond de conductivité. En sortie de colonnes, le passage des ions en fonction du temps (temps de rétention) est détecté par une cellule conductimétrique. La conductivité mesurée est étalonnée par une eau de mer standard (Iapso Standard Sea Water). Un logiciel de

pilotage enregistre les chromatogrammes et permet de calculer l'aire des pics proportionnelle à la concentration.

### **I.3. Analyse de l'hélium par spectrométrie de masse**

La composition isotopique et l'abondance de l'hélium dans les échantillons d'eau sont en général déterminées au moyen de méthodes basées sur l'extraction totale des gaz dissous dans une ligne sous vide (Clarke, *et al.*, 1969; Craig, *et al.*, 1967). Une procédure fonctionne en routine au LSCE (Jean-Baptiste, *et al.*, 1988; Jean-Baptiste, *et al.*, 1992) basée sur la méthode développée par Jenkins et Clarke (1976).

#### **I.3.1. Prélèvement et conditionnement**

Les échantillons d'eau sont prélevés dans des tubes de cuivre recuit. Le tube solidaire d'un support en aluminium est raccordé aux bouteilles d'hydrologie par un tuyau flexible et l'eau est transférée dans le tube par gravité. Chaque extrémité du tube est alors scellée par des pinces métalliques (Weiss, 1968). Le taux de fuite de ce système est équivalent à celui des meilleures vannes métalliques à soufflet, soit inférieur à  $10^{-10}$  atm.cm<sup>3</sup>/s.

#### **I.3.2. Ligne d'extraction des gaz dissous des eaux**

Le tube de cuivre est relié par un raccord Cajon à la ligne d'extraction équipée d'un ballon en verre Corning pour recueillir l'eau du tube et d'une ampoule en verre Corning pour récupérer les gaz dissous (Figure III. 6b). L'ensemble du système comprend 6 lignes de ce type ainsi qu'un piège à eau et une unité de pompage composée d'une pompe primaire rotatoire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion permettant d'atteindre une pression inférieure à  $10^{-4}$  Torr (Figure III. 6a).

Au moment de l'extraction, la ligne est isolée de l'unité de pompage. La pince inférieure du tube de cuivre est enlevée et le tube légèrement réouvert à l'aide de pinces permettant ainsi à l'eau de s'écouler par gravité dans le ballon. L'ampoule est plongée dans l'azote liquide créant un flux de vapeur d'eau entraînant l'hélium. La présence d'un capillaire à l'entrée de l'ampoule empêche toute rétro-diffusion de l'hélium. Un bain d'ultrasons est placé sous le ballon pour accélérer le dégazage de l'eau. Après 15 minutes d'extraction, l'ampoule est scellée au chalumeau afin d'être analysée par la suite au spectromètre de masse.



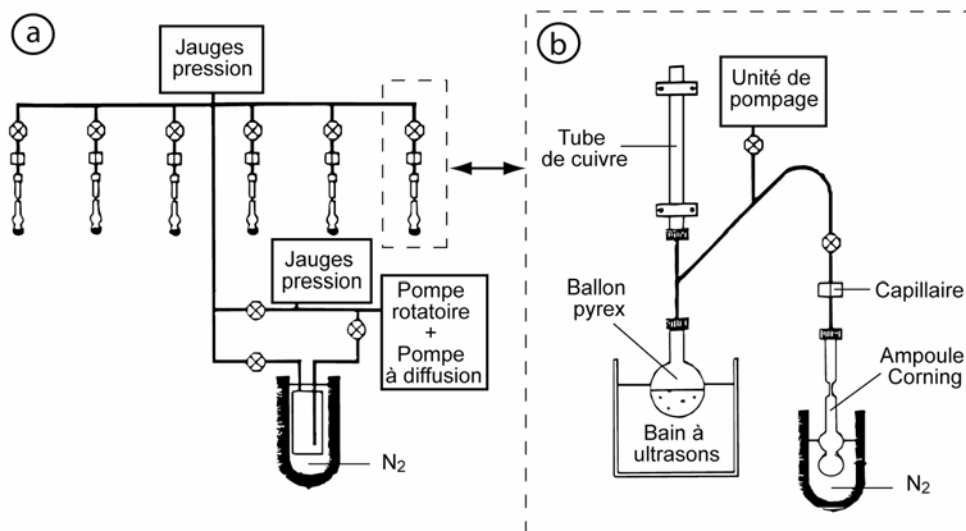


Figure III. 6 : Ligne d'extraction des gaz dissous (modifié d'après *Jean-Baptiste, et al., 1992*)

### I.3.3. Mesures au spectromètre de masse

Les ampoules échantillons sont mises en place via un raccord Cajon sur la ligne de purification reliée au spectromètre de masse (Figure III. 7), puis la ligne est pompée jusqu'à une pression résiduelle inférieure à  $10^{-5}$  Torr pendant au minimum une nuit. Les ampoules sont alors plongées dans l'azote liquide pour congeler la phase liquide, la ligne est isolée de l'unité de pompage et une ampoule est cassée. L'échantillon gazeux est transféré sur un piège à vapeur d'eau (1 minute) puis sur un piège en U à charbons actifs (5 minutes), tous deux également plongés dans l'azote liquide à 77 °K. A la suite, une pompe SAES Getter permet de piéger efficacement l'hydrogène (1 minute). Ainsi, seuls sont admis dans le spectromètre l'hélium et le néon. La mise en équilibre du spectromètre et de la ligne est de 5 minutes.

Le spectromètre de masse est un MAP215-50 à secteur magnétique de 90° muni d'une source d'ions à haute sensibilité (type Nier) fonctionnant en mode statique. Il est équipé de deux systèmes de collection utilisés alternativement: une cage de Faraday pour les ions  $^4\text{He}^+$  et un multiplicateur d'électrons fonctionnant en mode impulsionnel pour les ions  $^3\text{He}^+$ .

Les quantités d' $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$  des échantillons sont déterminés par comparaison avec des standards atmosphériques de rapport isotopique connu ( $R_a = 1,384 \cdot 10^{-6}$ ). Chaque échantillon est suivi d'un standard d'air préparé exactement dans les mêmes conditions dans la ligne de purification.

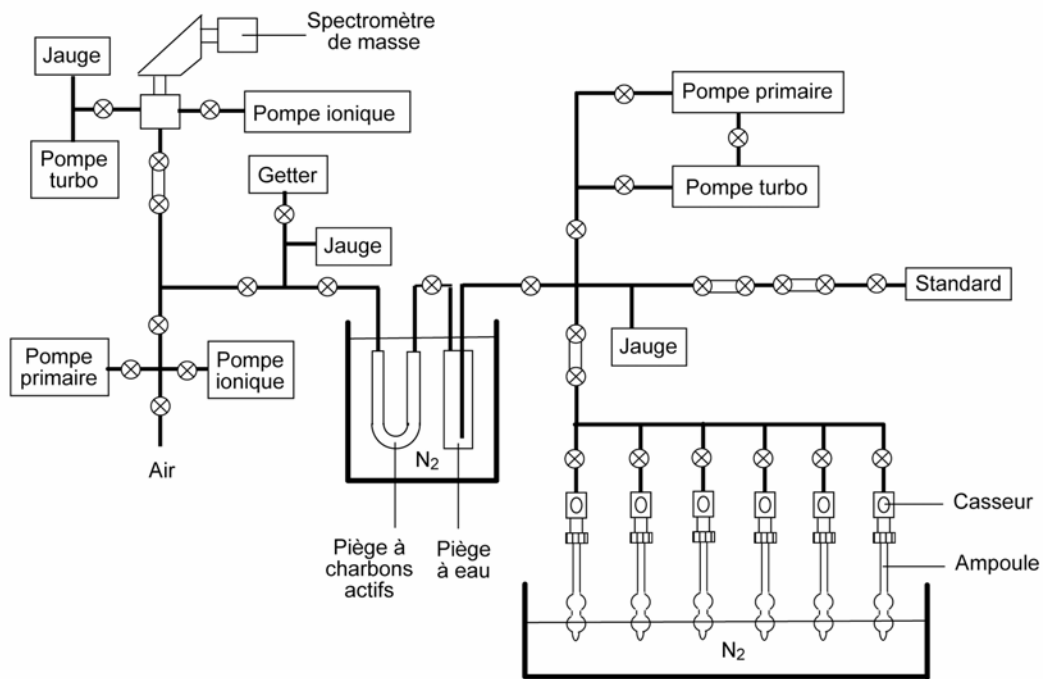


Figure III. 7 : Ligne de purification du spectromètre de masse MAP215-50

## **II. Développement analytique**

La technique classique utilisée au LSCE pour extraire l'hélium dissous des eaux n'est pas directement applicable aux sédiments. En s'inspirant néanmoins de cette technique, c'est-à-dire utiliser un tube de cuivre comme container et extraire le sédiment du tube puis les gaz des eaux interstitielles dans une ligne sous vide, une nouvelle méthode a été mise au point et fait l'objet d'une publication dans « *Limnology and Oceanography : Methods* ».

### **II.1. Résumé**

En raison de leur inertie chimique et de leur composition contrastée dans les grands réservoirs terrestres, les isotopes de l'hélium sont d'excellents traceurs de nombreux processus relatifs aux domaines de la géophysique et de la géochimie. Dans ce contexte, la géochimie des isotopes de l'hélium des eaux interstitielles des sédiments est d'un intérêt particulier compte-tenu de l'importance de la couverture sédimentaire. Malgré ce potentiel, son application a été entravée par la difficulté de collecter des échantillons sans perte de gaz et/ou contamination. Nous avons développé une nouvelle méthode pour l'échantillonnage et l'extraction quantitative de l'hélium dissous des eaux interstitielles des sédiments permettant d'obtenir des profils verticaux de  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  à partir de carottes sédimentaires. L'échantillonnage des carottes est non-destructif (pas de « squeezing »). Le principe de la méthode est d'utiliser des tubes de cuivre standards (1,2 cm de diamètre, 25 cm de longueur) pour prélever des mini-carottes le long de la carotte immédiatement après sa récupération. Les tubes sont ensuite fermés hermétiquement par des pinces métalliques. Au laboratoire, une ligne spécifique permet d'expulser le sédiment du tube en le poussant par une eau pressurisée préalablement dégazée de son hélium dissous. Le sédiment n'est pas directement chauffé, ce qui évite la libération de l'hélium radiogénique accumulé dans les minéraux par désintégration de l'uranium et du thorium. L'hélium dissous est alors extrait et analysé en utilisant la méthode standard développée pour les échantillons d'eau. Des tests ont été réalisés avec succès sur une carotte artificielle équilibrée avec de l'air pour contrôler le bon rendement d'extraction dans les mêmes conditions que de vraies carottes. La validité de la méthode a été de plus confirmée par l'acquisition d'un profil vertical d'hélium sur une vraie carotte marine en provenance de l'éventail turbiditique du Zaïre, illustrant certaines applications possibles.

### **II.2. Article publié dans « *Limnology and Oceanography : Methods* »**



## A new method for quantitative analysis of helium isotopes in sediment pore-waters

Carine Chaduteau<sup>1,2</sup>, Elise Fourré<sup>1</sup>, Philippe Jean-Baptiste<sup>1</sup>, Arnaud Dapoigny<sup>1</sup>, Dominique Baumier<sup>1</sup>, and Jean-Luc Charlou<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>LSCE/IPSL, Laboratoire CEA-CNRS-UVSQ, Gif-sur-Yvette, France; <sup>2</sup>Laboratoire de Géochimie et Métallogénie IFREMER, Plouzané, France

### Abstract

Owing to their inertness and contrasted composition in the various earth reservoirs, helium isotopes are powerful tracers of a number of processes pertaining to geophysics and geochemistry. Because sediments cover a large portion of the earth's surface, helium isotope geochemistry of sediment pore-waters is of particular interest. In spite of this potential, its development has been hampered by the difficulty of collecting samples without gas loss and/or contamination problems. We developed a new method for the sampling and the quantitative extraction of dissolved helium from sediment pore-waters, leading to the determination of <sup>3</sup>He and <sup>4</sup>He concentration profiles. Core sampling is non-destructive (no squeezing). The principle of the method is to use standard copper tubes (1.2 cm OD/25 cm in length), subsequently sealed with clamps, to take mini-cores along the sediment core immediately following its retrieval. In the lab, the sediment is transferred from the copper tube to a noble gas extraction line by applying pressurized helium-free water at one end of the copper tube. This technique allows dissolved helium to be recovered and analyzed using standard procedures for water samples. Tests were carried out successfully on an artificial core equilibrated with air to check the extraction efficiency in the same conditions as for real cores. The validity of the method was further confirmed by acquiring a vertical helium profile from a real marine core from the Zaire deep-sea fan, illustrating some possible applications.

Noble gases have been used successfully for several decades in studies of groundwater dynamics and paleoclimate (Kipfer et al. 2002). However, in spite of the likelihood that sediment pore waters may provide high resolution noble gas archives of paleoenvironmental and paleoceanographic changes, they have not been analyzed widely for this information because of difficulties in collecting samples without gas loss and/or contamination problems. For example, severe gas loss was indicated in an early attempt to measure noble gas concentrations in pore fluids of some Deep-Sea Drilling Project (DSDP) sediment cores that were squeezed after recovery (Broecker 1973), yet the presence of excess helium could be qualitatively demonstrated (Clarke et al. 1973). Sano et al. (1992) developed an alternative sampling technique to withdraw and collect gases through core liners using a glass syringe with a stainless steel needle, but they

obtained only reliable isotopic and elemental ratios (<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He and <sup>4</sup>He/<sup>20</sup>Ne) without quantitative concentration data.

Alternatively, in-situ sampling also was explored. During the DSDP, Barnes developed tools designed to sample gases in sedimentary pore fluids through a probe extending ahead of the drilling bit (Barnes 1973, 1988). Torres et al. (1995) used an improved version of this tool, known as the Water Sampler-Temperature-Pressure (WSTP) and concluded that gas bubbles significantly affected measured noble gas concentrations. Moreover, this equipment was rather complex to operate, could be deployed only on drilling programs, and was able to recover only one sample per cast.

To study dissolved helium in lake sediment pore-waters, Stephenson et al. (1994) improved the in-situ probe by using ping-pong balls (Dyck and Da Silva 1981) as semi-permeable gas samplers that equilibrate with the surrounding environment. However, the system needed to be left in the sediment for at least 4 d to get a complete equilibration between helium in the ball and in the pore-water. Moreover, the probe was not suitable for water depths exceeding 55-m because the balls could not withstand greater hydrostatic pressures.

It is only recently that ship-based sampling has been revisited. Brennwald et al. (2003) designed a new method for the quantitative sampling and extraction of dissolved noble gases from sediment cores. Bulk sediment was transferred by squeeze-

Elise Fourré, LSCE/Orme des merisiers, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France (elise.fourre@cea.fr).

### Acknowledgments

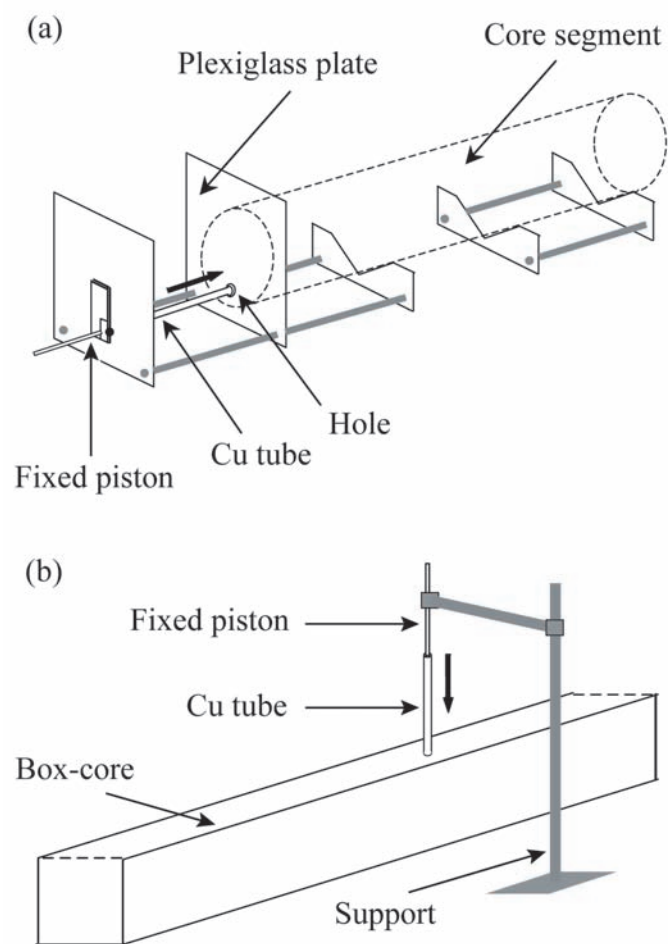
This work was funded by the CEA and IFREMER. ZaiRov Leg 2 cruise was funded through the ZAIANGO project of cooperation between TOTAL and IFREMER. We thank Hélène Ondréas, the chief scientist, Jean-Pierre Donval and Gilbert Floch for the core handling, and Henri Bougault who inspired this work and collected the helium samples. We are grateful to the associate editor Clare Reimers and to two anonymous reviewers for their helpful reviews and valuable comments.

ing the sediment core into standard copper tubes placed perpendicular to the core and connected to the core liner via Swagelok fittings. Although this simple method avoids gas losses and contamination during sampling, the procedure is destructive for the core and does not allow any physical measurement or additional sampling of the core for other applications. Moreover, as acknowledged by the authors, it is not adapted for helium because the strong heating (250°C) required to blow the sediment out of the copper tube into the extraction vessel causes the release of radiogenic helium from sediment minerals. Hence, this method is not directly applicable to our purpose which is to develop helium isotope geochemistry of sediment pore-waters, following the work done particularly on  $^3\text{He}$  excess in free ocean waters in the past decades.

Specifically, following the discovery of large scale oceanic plumes of mantle  $^3\text{He}$  derived from hydrothermal activity at mid-ocean ridges, helium isotopes have proven to be excellent tracers of the oceanic circulation, water mass formation and ventilation processes (Farley et al. 1995; Schlosser and Winckler 2002; Dutay et al. 2004). This oceanic  $^3\text{He}$  distribution should also be archived in pore-waters during sediment formation. Hence, our prime motivation for developing a new method was to be able to use paleo- $^3\text{He}$  excesses in marine sediments as an alternative paleoceanographic tool to  $^{14}\text{C}$  to determine reservoir ages and to provide useful constraints on past oceanic ventilation rates and paleo-circulation, applying the same philosophy as that developed for paleo-salinities and paleo- $\delta^{18}\text{O}$  (Schrug et al. 1996; Adkins et al. 2002). Here, we describe a new method for the sampling and quantitative extraction of dissolved helium from sediment pore-water. This method recovers quantitative helium concentration and  $^3\text{He}/^4\text{He}$  isotopic ratio profiles from sediment cores by non-destructive sampling at various depths, thus opening sediment pore-waters to helium isotope geochemistry.

### Materials and procedures

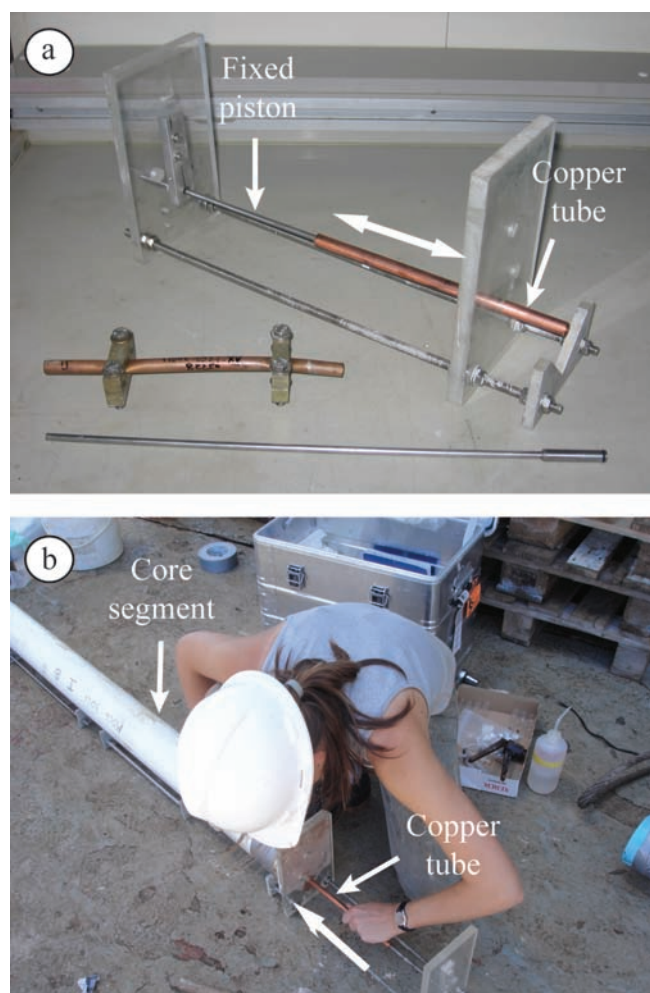
**Sediment sampling**—In theory, shipboard noble gas sampling after core recovery could induce possible artifacts associated with pressure and temperature changes. However, Brenwald et al. (2003) have shown from their tests on lacustrine sediments (recovered at 72-m and 116-m water depth with a bottom water temperature of 4.5°C) that shipboard sampling had no adverse effect on pore-water noble gas concentrations and isotopic ratios. Hence, shipboard sampling was preferred to in-situ techniques because of its far lower degree of complexity. The principle of our sampling technique is to use copper tubes (1.2 cm OD, 25 cm in length) equipped with a small piston to take mini-cores along the sediment core immediately following its retrieval and cutting into sections, prior to any other core manipulation. The mini-cores can be taken either parallel or perpendicular to the core axis depending on the type and diameter of core. Thus, the sampling interval can be adapted to the required temporal resolution. For piston cores, which are cut in manageable lengths and later split, a



**Fig. 1.** (a) Horizontal sampling on a piston core segment: a copper tube sliding on a fixed piston is pushed manually into the sediment at each end of the segment. (b) Vertical sampling on a box core.

sampler with a fixed piston is used to core horizontally both ends of each core segment by pushing the copper tube into the sediment manually (Fig. 1a and Fig. 2). The mini-core is collected away from the axis and a plastic rod is used to plug the hole made by the mini-core to avoid further disturbance of the sediment. Thus, our sampling procedure is basically non-destructive and can be coupled with other geochemical samplings, physical measurements, and sedimentological description. For box cores, the sampling procedure is similar, but the piston is attached vertically to a support which is moved along the core at the desired locations (Fig. 1b).

Immediately after its retrieval, the copper tube is sealed with metallic clamps (Weiss 1968) placed a conservative 5 cm inward from both ends to avoid air contamination that may occur at the open ends of the core segment during the sampling time, which is typically a few min in duration. A simple diffusion calculation using, as a conservative estimate, the diffusion coefficient of helium in free water (Jähne et al. 1987) i.e., without taking into account the sediment tortuosity, shows that the depth



**Fig. 2.** (a) From bottom to top: the piston, a sediment sample in a copper tube pinched by metallic clamps and the sampler with a copper tube sliding on the fixed piston. (b) Horizontal sampling on a core segment by pushing manually a copper tube into the sediment.

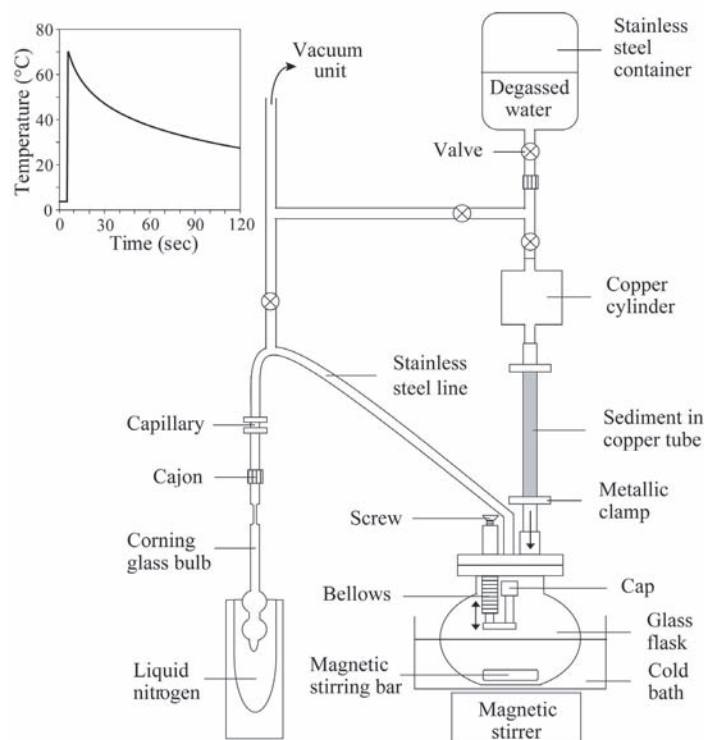
below the surface affected by diffusion is only 9 mm after 15 min and 17 mm after 1 h. Copper tubes sealed with clamps are used routinely by many labs to take water samples for gas analysis. The measured helium leak rates for clamps with and without sediment (Table 1) show that the tightness of the system is not adversely affected by the mineral grains of marine sediments at the inner surface of the copper tube.

**Extraction of the dissolved helium**—The direct application of the method used in the lab to extract helium dissolved in natural waters (Jenkins 1976) proved to be inadequate to extract helium from the bulk sediment because pore-water is embedded and trapped in the solid phase of the sediment. Several tests were performed on our standard water extraction line without extruding the sediment from the copper tube. At room temperature, the reproducibility of the extraction efficiency was poor. By heating the copper tube up to 150°C with a heating tape, the amount of helium recovered was substantially

**Table 1.** Measured helium leak rates for copper tubes sealed with metallic clamps. Before sealing, tubes were either empty or filled with water or sediment. Pure helium was applied behind the clamp at the outer end of each tube before the leak rates were measured with a MAP 215-50 noble gas mass spectrometer attached in line. (For comparison, the typical helium leak rate guaranteed for high vacuum valves is  $\sim 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>STP/atm/s)

	Sealed copper tube	Sealed copper tube with water	Sealed copper tube with sediment
Helium leak rate (in cm <sup>3</sup> STP/atm/s)	$3.8 \times 10^{-11}$	–	–
	$5.9 \times 10^{-13}$	$6.2 \times 10^{-13}$	$2.3 \times 10^{-11}$
	$8.3 \times 10^{-13}$	$5.7 \times 10^{-11}$	$7.3 \times 10^{-12}$

higher and more reproducible, but the <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratio dropped substantially indicating some release of radiogenic helium from the sediment minerals. Therefore, a special line was developed to extract the dissolved helium from the sediment pore-water (Fig. 3). The general idea is to use pressurized helium-free water to push the sediment out of the copper tube into a glass flask equipped with a high vacuum CF-flange, where the sediment sample and the water mix and turn into a liquid slurry; the procedure for transferring helium from this slurry into the



**Fig. 3.** Schematic diagram of the line specifically designed to extract dissolved helium from sediment pore-waters (Inset: Temperature transient during the extrusion of the sediment from the copper tube with hot pressurized water – see text).

Corning glass bulb which will be analyzed on the mass spectrometer is then similar to the procedure routinely used for water samples in the lab (Jean-Baptiste et al. 1992). In detail, the extraction procedure consists of the steps outlined below.

### Step 1.

The first step of the extraction procedure is to degas the water which will be pressurized to push the sediment. For this procedure, a stainless steel container (325 mL) equipped with a Nupro valve (ref 6LW-DPHFR4) is filled with 125 cc of demineralized water. The container is then connected to a vacuum unit with an oil diffusion pump protected by a cold trap kept in liquid nitrogen. The water, which is kept in a warm bath to prevent freezing, is pumped for 40 min (down to  $10^{-6}$  Torr) while being stirred with a magnetic bar. Then the container is closed and attached to the sediment extraction line via a Cajon fitting.

### Step 2.

During the 40 min of the Step 1, the ends of the copper tube with the sample are cleaned before soldering the tube with tin to the extraction line (Fig. 3). During soldering, the copper tube and the clamps are protected by wet tissues to keep the sample at room temperature and to avoid any thermal disturbance of the sediment. When ready, the extraction line is evacuated down to  $10^{-6}$  Torr for at least 2 h.

### Step 3.

To start the extraction, the line is isolated from the vacuum unit. The valve of the stainless steel container is opened to allow the degassed water to fill a small copper cylinder (70 mL) located right below (Fig. 3) and then closed again. The clamps are removed and the copper tube is reopened with a pair of pliers. Then, the copper cylinder with the degassed water is flame-heated. Within a few minutes, the pressure in the copper cylinder is sufficient to blow the sediment out of the tube down into the glass flask. In the first tests, because of the rapidity of the sediment extrusion, some sediment slurry sprayed into the extraction line. To prevent this, we added a cap actuated from outside through a stainless steel bellow designed to obturate the extraction line during the blowing phase. The glass flask is kept from the beginning in an icy bath to reduce the time during which the sediment is exposed to hot water. The inset in Fig. 3 shows the thermal transient in the glass flask (measured with a small thermocouple on a special experiment). The temperature of the sediment/water mixture reaches a maximum of 70°C for a fraction of a second and drops rapidly afterward. Within about 40 s, the temperature falls below 40°C. After 2 min, the temperature of the slurry is less than 30°C. As far as the copper tube is con-

cerned, its temperature does not significantly depart from the ambient temperature. Thus the thermal shock to the sediment caused by the hot pressurized water during the extrusion phase is minimal and is not expected to cause any thermal release of radiogenic helium from minerals. By contrast, in the Brennwald et al. (2003) method, the temperature is raised up to 250°C to blow out the sediment into the extraction vessel. The fact that the sample is not affected adversely by the hot pressurized water is confirmed by the lack of radiogenic helium on the various tests performed to validate the extraction procedure (*see* below).

### Step 4.

In the glass flask, the sediment/degassed water mixture is liquid (liquid mud). Hence helium can be extracted using the same procedure as we use for water samples (Jean-Baptiste et al. 1992). Briefly, the Corning glass bulb used to collect the gases is put in a liquid nitrogen Dewar while the sediment/water mixture in the glass flask is stirred with a magnetic bar. A capillary, placed just above the bulb, prevents any back-diffusion of helium in the line. After 15 min, the Corning glass bulb containing the extracted helium is flame-sealed.

The mass of the sediment sample is determined by weighing the copper tube full and empty at the beginning and at the end of the procedure. The mud in the glass flask is dried to obtain the mass of dry sediment. The mass of the pore-water is thus given by the mass difference (around 9 g for the ZaiAngo samples presented below).

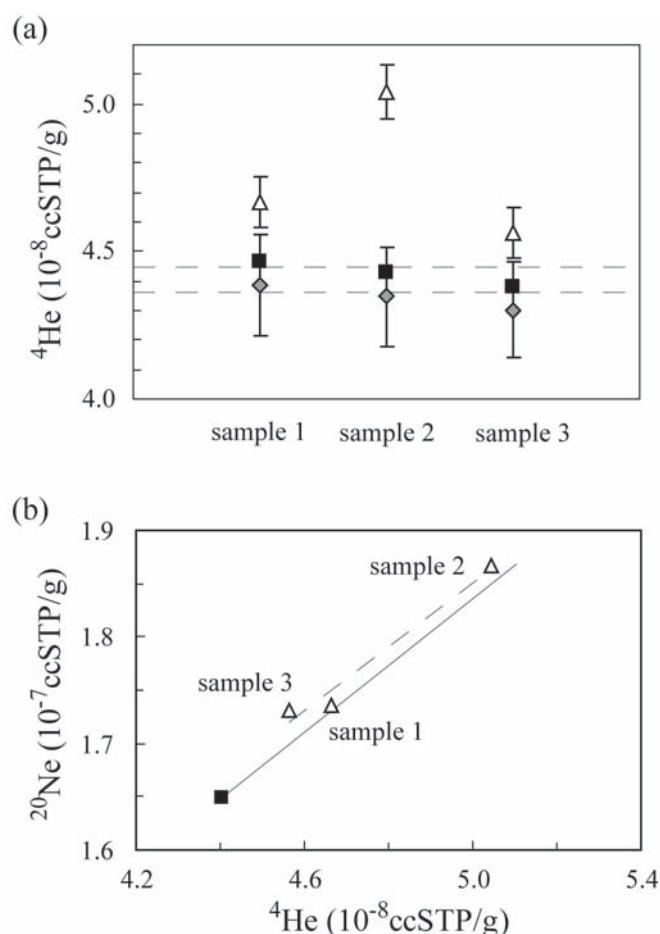
Finally, the Corning glass bulb is analyzed for helium and neon isotopes on a MAP 215-50 noble gas mass spectrometer using our standard procedure (Jean-Baptiste et al. 1992).

### Assessment

*Line blanks*—To test the leak rate of the extraction line, an empty copper tube replaced the sample and the evacuated line stayed isolated 30 min, to simulate a normal extraction. Then, the Corning glass bulb was sealed and analyzed on the mass spectrometer. The mean blank measured on five experiments is  $1.3 \pm 0.1 \times 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>STP for <sup>4</sup>He and  $1.6 \pm 0.2 \times 10^{-15}$  cm<sup>3</sup>STP for <sup>3</sup>He.

To determine the total blank of the extraction procedure (including the blank of the degassed water), several extractions were performed with an empty copper tube closed with only one clamp at the top end, in place of the sample. Thanks to this clamp, the copper cylinder could be filled with degassed water and the full extraction procedure (without sediment) could be simulated. The total extraction blank,  $4.6 \pm 0.2 \times 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>STP for <sup>4</sup>He and  $5.5 \pm 0.3 \times 10^{-15}$  cm<sup>3</sup>STP for <sup>3</sup>He, is thus the sum of the extraction line leak rate (28%) and of the degassed water blank (72%). This total blank (typically between 1.0 and 1.5% of the measured signal) is used to correct the sample results. Additional tests are underway to further reduce the “helium-free” water blank using a specially



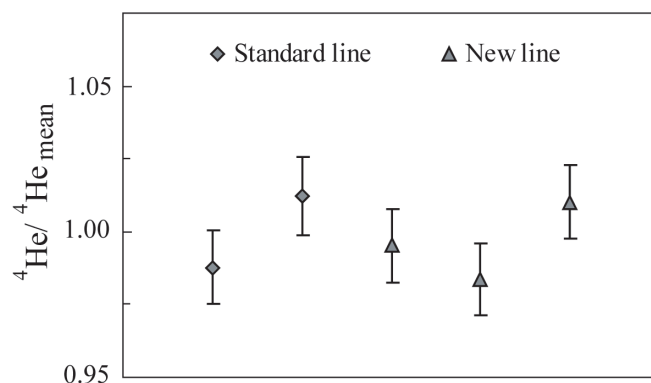


**Fig. 4.** Comparison of  $^4\text{He}$  concentrations in water samples extracted on our standard line (Jean-Baptiste et al. 1992) used for natural waters (2 samples, diamond symbols) and the new extraction line for sediments (3 samples, triangle symbols). All data are normalized to the mean of the measurements obtained with our standard line. Error bars are one sigma uncertainty (overall uncertainty including counting statistics, blank replication, etc., see Jean-Baptiste et al. 1992)

designed degassing line with sprinklers instead of magnetic stirring. Our preliminary results suggest that the degassed water blank could be reduced as low as a few  $10^{-10}$   $\text{cm}^3\text{STP } ^4\text{He}$ .

**Sea water tests**—To check the extraction efficiency of the system, a batch of sea water re-equilibrated with air in the lab was sampled and analyzed both by the standard method we use for measuring helium isotopes in natural waters (Jean-Baptiste et al. 1992), and with our new line (with the addition of degassed water but no heating). The results, presented in Fig. 4, show no discrepancy between the two sets of samples.

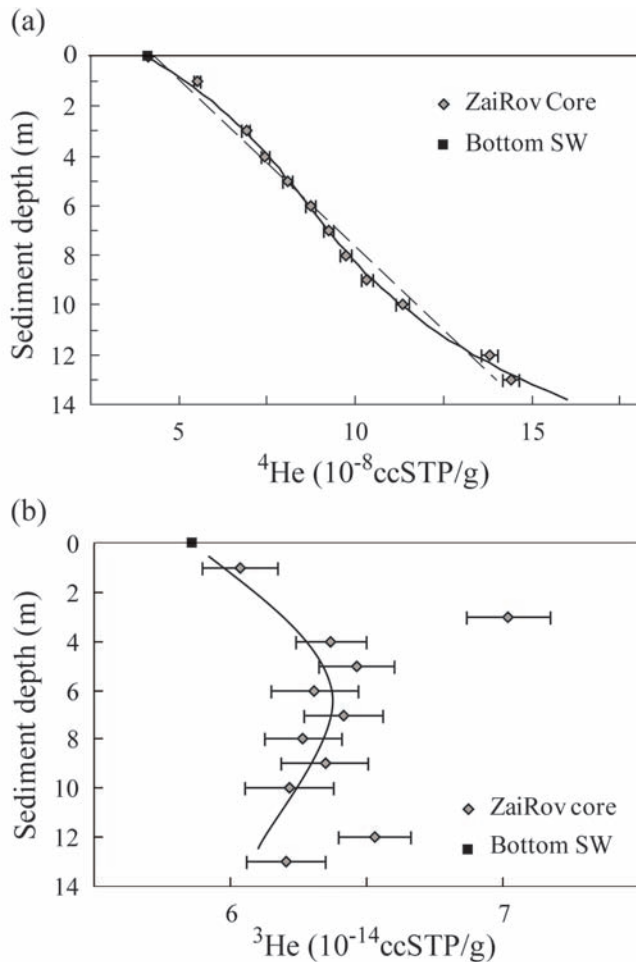
**Artificial core tests**—In theory, the efficiency of helium recovery with the sediment extraction line should be the same as that of the standard line since our past results have always shown that the extraction efficiency for muddy water and pure water are identical. However, in order to check the helium extraction efficiency of the new line under the same experimental conditions as environmental samples, tests also were



**Fig. 5.** (a)  $^4\text{He}$  concentrations in 3 samples of the artificial core analyzed by our new method for extracting dissolved helium from sediment pore-waters. Triangles correspond to raw data. The dotted lines show the theoretical solubility of helium in fresh water at 20°C (Weiss 1971) plus and minus 1%, which is a minimal uncertainty considering fluctuations of temperature and pressure during the preparation of the artificial core. Diamonds and squares are neon-corrected data. Diamonds correspond to a correction based on the neon solubility at 20°C given by Weiss (1971). (b) Fractionation between He and Ne during the sedimentation of the artificial core: the black square shows the solubility equilibrium at 20°C and the solid line represents an addition of air to this equilibrium; the dotted line fitting our measurements (triangles) is parallel to the "air addition" line (1.5% shift). Solid squares in Fig. 5a correspond to a correction considering 1.5% neon super-saturation from equilibrium.

carried out on an artificial core made from a water-sediment mixture equilibrated with the atmosphere. This sediment core was prepared as follows. First, the coastal marine sediments were washed and sieved ( $<0.2$  mm). The sediment/water mixture then was allowed to rest for several days in a tank to remove much of the overlying water. The remaining water/sediment mixture was stirred gently with a mechanical stirring device for 1 week to equilibrate with ambient air at  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ . Then, the mixture (water content = 67%) was placed in a specially prepared 1.5 m long PVC tube (80 mm OD) kept vertical and closed at the bottom end with a plastic flange. The PVC tube had multiple axial slits, 1 mm wide / 50 mm long, made with a small circular saw. Each slit was covered with a small rectangular piece of filter paper fixed to the tube with adhesive tape. The entire tube was wrapped first with porous medical adhesive bandage, then with toilet paper and finally with elasticized bandage. After 3 weeks of slow percolation of the water out of the tube (at  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ), the height of the sediment/water column was reduced by approximately a third, corresponding to a final water content of 55%. At this stage, the flange could be re-opened and the core was sampled with copper tubes just like a natural sediment core.

Three samples were taken from the artificial core to check the efficiency of the extraction line. The measured  $^4\text{He}$  concentrations are presented in Fig. 5. A slight neon excess was observed in all samples, likely due to air entrainment at the copper tube inner surface as it is jammed into the sediment core. Subsequent helium was assessed using Ne and He solubility given by Weiss



**Fig. 6.** <sup>4</sup>He (a) and <sup>3</sup>He (b) concentrations in the sediment pore-waters of a ZaiRov core. The data have been neon-corrected to take possible air entrainment during sampling into account; this correction is generally less than 2%, with a maximum of 5.5%. In Fig. 6a, the dotted line corresponds to the linear fit of the pore-water data used to determine the mean vertical concentration gradient; the solid line (polynomial fit, power 3) smoothly fits the whole data set. Fig. 6b shows an arbitrary fit suggesting a peak in the <sup>3</sup>He concentration at the Last Glacial Maximum.

(1971) and subtracted from the raw measurements (diamonds in Fig. 5a). However, Fig. 5b shows that fractionation between He and Ne obviously occurred during the sedimentation of the artificial core through filter paper: the black square shows the solubility equilibrium at 20°C and the solid line represents an addition of air to this equilibrium; the dotted line which is the best linear fit through our measurements (triangles) is parallel to the “air addition” line but with a shift of about 1.5% toward higher neon values. We considered it more realistic to correct our data considering 1.5% neon super-saturation from equilibrium (solid squares in Fig. 5a). The neon-corrected <sup>4</sup>He concentrations agree with solubility data for fresh water at 20°C within uncertainties, thus indicating a full extraction.

*Field core tests*—Thanks to IFREMER and to the TOTAL oil company, we had the opportunity to further test the validity

of the method on a 13-meter long core (KZR37, 5°50’S/ 9°45’W) drilled during the ZaiRov Leg 2 cruise in the Zaire deep-sea fan on the passive Congo-Angola margin (ZaiAngo project). Samples were taken in copper tubes at every meter. Eleven samples were analyzed (two were lost during extraction due to leak problems when re-opening the tube). The results are shown in Fig. 6.

Both a linear fit extrapolated to  $z = 0$  or a polynomial fit show that the <sup>4</sup>He concentrations are fully consistent with the <sup>4</sup>He value for bottom water in the studied area ( $4.12 \times 10^{-8}$  cc/g), taken as the average of oceanographic stations 205 and 213 (W. Roether, University of Bremen, South Atlantic helium data, WOCE section A13, at website <http://whpo.ucsd.edu>). This satisfactory agreement (both for the He concentration and for the <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He isotopic ratio – see below) between bottom waters and sediment pore-waters (extrapolated to  $z = 0$ ) is the field confirmation of the overall efficiency of the sampling and extraction procedures. Notably, no artifacts related to temperature and pressure changes during core recovery can be noticed, although KZR37 is located at 3160-m water depth, much deeper than the lacustrine samples studied by Brenwald et al. (2003). As a matter of fact, even if small bubbles are formed during core handling, they are trapped in the sediment sampled in the copper tubes; we insist once more on the importance of sampling on board as soon as possible and of discarding the outer 5 cm of sediment.

A detailed interpretation of the helium profiles from the sediments of the Zaire deep-sea fan is beyond the scope of the present paper. However, the observation that the <sup>4</sup>He concentration in the sediment pore-waters increases almost linearly with depth suggests a predominantly diffusive transport of helium through the sedimentary column. The helium flux  $\Phi$  (in mol per unit area of total sediment per unit of time) can be expressed by the Fick’s diffusion equation  $\Phi = -nD_{\text{eff}} \times \text{grad}C$  where  $D_{\text{eff}}$  is the apparent helium diffusion coefficient,  $n$  is the porosity ( $n \sim 0.8$ ), and  $\text{grad}C$  is the measured vertical helium pore-water concentration gradient. The apparent diffusion coefficient is always less than the diffusion coefficient  $D_0$  in free water ( $D_0 \sim 5 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s Jähne et al. 1987) due to the tortuosity of the bulk sediment. For surface sediments the ratio  $D_0/D_{\text{eff}}$  generally lies in the range 1.3–3 depending on the sediment properties, often characterized using formation factors (Manheim 1970; Manheim and Waterman 1974; Li and Gregory 1974). Taking  $\text{grad}C = 0.008$  cm<sup>3</sup>STP/m<sup>4</sup> (see Fig. 6a) and  $D_0/D_{\text{eff}} = 1.3$  (corresponding to a high porosity sediment), the calculated flux,  $\Phi = 2.5 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup>STP/m<sup>2</sup>/s or  $0.67 \times 10^9$  atom/m<sup>2</sup>/s, compares favorably with the sum of the average radiogenic <sup>4</sup>He production in the oceanic crust and in the local overlying sediment column estimated to  $0.73 \times 10^9$  atom/m<sup>2</sup>/s from Drescher et al. (1998), Rudnick and Gao (2003), and Gay et al. (2006).

Figure 6 also displays the <sup>3</sup>He concentration profile in the sediment column (Fig. 6b). According to the radiocarbon dating of the base of the core, the mean accumulation rate is  $\sim 30$  cm/ka

(Denniellou, pers. comm.). The 0–3-m interval thus should correspond to the last 10 kyr or so, and the 6 m horizon to the Last Glacial Maximum. The consistently higher  $^3\text{He}$  concentrations in the sediment than in the present-day deep waters ( $5.86 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$  at WOCE stations A13 205 and 213) is coherent with the suggestion that the glacial Atlantic Ocean was less ventilated than the modern ocean due to a shallower and more sluggish North Atlantic deep water (NADW) circulation (Rutberg et al. 2000). The  $^3\text{He}$  concentration at  $z = 3\text{-m}$  could be an outlier. However, it also could correspond to the Younger-Dryas event at  $\sim 12$  kyr BP when NADW formation is thought to have been substantially reduced for several thousand years (Bondevik et al. 2006). Clearly further work is needed if one wants to use  $^3\text{He}$  in sediment pore-waters as a paleoceanographic tool, but these preliminary results are quite encouraging.

### Discussion

Our new experimental method yields satisfactory determinations of  $^4\text{He}$  and  $^3\text{He}$  concentrations in sediment pore-waters without releasing  $^4\text{He}$  from sediment minerals. The sampling technique is non-destructive for the core (no squeezing) and is applicable to any marine or lake sediment core. This sampling approach can be implemented easily on any oceanographic coring cruise, so it could help to broaden the geographic distribution of available data.

Beyond the promising range of applications in paleoceanographic studies (*see* introduction), helium isotope geochemistry of sediment pore-water is of particular interest for a number of processes pertaining to geophysics and geochemistry (Mamyurin and Tolstikhin 1984). For instance, at ODP drilling sites, our technique makes it possible to get high resolution profiles down to the oceanic crust, with exciting implications for noble gas geochemistry. Specifically, on sedimented flanks of active spreading ridges where thermally driven hydrothermal circulation and associated geochemical fluxes are still poorly known, measurements of helium isotopes in pore-waters could improve our current understanding of diffusive and advective fluxes of heat and chemical species greatly (Mottl and Wheat, 1994; Wheat et al., 2000). On a local scale, tracing fluid advection and gaining insights into residence times and sources bring information about the geological setting and the geotectonic features of a region (Sano et al. 1992). On a global scale, the models of terrestrial helium degassing also could be improved (Sano 1986; Torgersen 1989). This list of applications is not exhaustive but shows the potential of this geochemistry tool.

### Comments and recommendations

From our experience, sampling could be facilitated by developing a motorized sampling device to push in the copper tube. With compact sediments considerable force often is needed to drive in the tube, and this can be difficult to accomplish manually.

The extraction step itself is not very time consuming (30 min). But if we include the time required to clean up and pump the line between each sample, our prototype allows us to deal only with two samples a day. Therefore, in order to increase the throughput and study longer cores, we plan to build additional lines that can be operated in parallel.

This method was specifically designed to extract helium from sediment pore-waters. However, the non-destructive sampling technique we describe is also fully adaptable for any dissolved volatile species.

### References

- Adkins, J. F., K. McIntyre, and D. P. Schrag. 2002. The salinity, temperature and  $\delta^{18}\text{O}$  of the glacial deep ocean. *Science* 298:1769–1773.
- Barnes, R. O. 1973. An in situ interstitial water sampler for use in unconsolidated sediments. *Deep-Sea Res.* 20: 1125–1128.
- . 1988. ODP in-situ fluid sampling and measurement: a new wireline tool. In A. Mascle and J. Moore (Eds.), *Proc. ODP, Init. Reports (part A)* 110:55–63.
- Bondevik, S., J. Mangerud, H. H. Birks, S. Gulliksen, and P. Reimer. 2006. Changes in North Atlantic radiocarbon reservoir ages during the Allerod and Younger dryas. *Science* 312:1514–1517.
- Brennwald, M. S., M. Hofer, F. Peeters, W. Aeschbach-Hertig, K. Strassmann, R. Kipfer, and D. M. Imboden. 2003. Analysis of dissolved noble gases in the porewater of lacustrine sediments. *Limnol. Oceanogr.: Methods* 1:51–62.
- Broecker, W. 1973. Interstitial water studies, leg 15, introduction and summary. *Init. Rep. DSDP Leg 15:1069–1073* [doi:10.2973/dsdp.proc.15.139.1973].
- Clarke, W. B., R. M. Horowitz, and W. S. Broecker. 1973. Interstitial water studies, leg 15, inert gases. *Init. Rep. DSDP 20: 777–781*[doi:10.2973/dsdp.proc.20.206.1973]
- Dyck, W., and F. G. Da Silva. 1981. The use of ping-pong balls and latex tubing for sampling the helium content of lake sediments. *J. Geochem. Exp.* 14:41–48.
- Drescher, J., T. Kirsten, and K. Schäfer. 1998. The rare gas inventory of the continental crust, recovered by the KTB Continental Deep Drilling Project. *Earth Planet. Sci. Lett.* 154:247–263.
- Dutay, J. C., and others. 2004. Evaluation of OCPMIP-2 ocean models' deep circulation with mantle helium-3. *J. Mar. Systems* 48:15–36.
- Farley, K. A., E. Maier-Reimer, P. Schlosser, and W. S. Broecker. 1995. Constraints on mantle  $^3\text{He}$  fluxes and deep-sea circulation from an oceanic general circulation model. *J. Geophys. Res.* 100(B3):3829–3840.
- Gay, A., M. Lopez, H. Ondreas, J. L. Charlou, G. Sermondadaz, and P. Cochonnat. 2006. Seafloor facies related to upward methane flux within a Giant Pockmark of the lower Congo basin. *Marine Geol.* 226:81–95.
- Jähne, B., G. Heinz, and W. Dietrich. 1987. Measurement of

- the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *J. Geophys. Res.* 92(C10):10,767–10,776.
- Jean-Baptiste, P., F. Mantsi, A. Dapoigny, and M. Stievenard. 1992. Design and performance of a mass spectrometric facility for measuring helium isotopes in natural waters and for low level tritium determination by the  $^3\text{He}$  ingrowth method. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. (Part A)* 43(7):881–891.
- Jenkins, W. J., and W. B. Clarke. 1976. The distribution of  $^3\text{He}$  in the western Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.* 23:481–494.
- Kipfer, R., W. Aeschbach-Hertig, F. Peteers, and M. Stute. 2002. Noble gases in lakes and groundwaters. *In* Noble gases in geochemistry and cosmochemistry, D. Porcelli, C. J. Ballentine, and R. Wieler (Eds.) *Rev. Min. Geochem.* 47:615–700.
- Li, Y. H., and S. Gregory, 1974. Diffusion of ions in sea water and deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37: 703–714.
- Mamyrin, B. A., and I. N. Tolstikhin, 1984. Helium isotopes in nature. Elsevier.
- Manheim, F. T. 1970. The diffusion of ions in unconsolidated sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 9:307–309.
- , and L.S. Waterman. 1974. Diffusimetry (diffusion constant estimation) on sediment cores by resistivity probe. *Init. Reports of the DSDP* 22:663–670 [doi:10.2973/dsdp.proc.22.132.1974].
- Mottl, M. J., and C. G. Wheat. 1994. Hydrothermal circulation through mid-ocean ridge flanks: Fluxes of heat and magnesium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58:2225–2237.
- Rutberg, R. L., S. H. Hemming, and S. L. Goldstein. 2000. Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from neodymium isotope ratios. *Nature* 405:935–938.
- Rudnick, R. L., and S. Gao. 2003. Composition of the continental crust. *In* Rudnick, R. (Ed.), *Treatise on Geochemistry* 3:1–64.
- Sano, Y. 1986. Helium flux from the solid earth. *Geochem. J.* 21:227–232.
- , M. Sakamoto, J. Ishibashi, H. Wakita, and R. Matsumoto. 1992. Helium isotope ratios of pore gases in deep-sea sediments, leg 128. *In* K. A. Pisciotta, J. C. Ingle, M. T. von Breyer, and J. Barron (Eds.), *Proc. ODP, Scient. Res.* 127/128: 747–751.
- Schlosser, P., and G. Winckler. 2002. Noble gases in ocean waters and sediments. *In* Noble gases in geochemistry and cosmochemistry, D. Porcelli, C.J. Ballentine, and R. Wieler (Eds.) *Rev. Min. Geochem.* 47:701–730.
- Schrag, D. P., G. Hampt, and D. W. Murray. 1996. Pore fluid constraints on the temperature and oxygen isotopic composition of the glacial ocean. *Science* 272:1930–1932.
- Stephenson, M., W. J. Schwartz, T. W. Melnyk, and M. F. Motyka. 1994. Measurement of advective water velocity in lake sediment using natural helium gradients. *J. Hydrol.* 154: 63–84.
- Torgersen, T. 1989. Terrestrial helium degassing fluxes and the atmospheric helium budget: Implications with respect to the degassing processes of continental crust. *Chem. Geol.* 79:1–14.
- Torres, M. E., R. Bayer, G. Winckler, A. Suckow, and K. Froehlich. 1995. Elemental and isotopic abundance of noble gases in formation fluids recovered in situ from the Chile Triple Junction. *In* S. D. Lewis, J. H. Behrmann, R. J. Musgrave, and S. C. Cande (Eds.), *Proc. ODP, Scient. Res.* 141: 321–329.
- Weiss, R.F. 1968. Piggyback sampler for dissolved gas studies on sealed water samples. *Deep-Sea Res.* 15:695–699.
- 1971. Solubility of helium and neon in water and seawater. *J. Chem. Eng. Data.* 16:235–241.
- Wheat, C. G., H. Elderfield, M. J. Mottl, and C. Monnin. 2000. Chemical composition of basement fluids within an oceanic ridge flank : Implication for along-strike and across-strike hydrothermal circulation. *J. Geophys. Res.* 105:13,437–13,447.

Submitted 9 October 2006

Revised 27 July 2007

Accepted 10 August 2007

## I.1. Phases de développement

### I.1.1. Optimisation et reproductibilité des blancs du réservoir d'eau

La principale difficulté a été que les blancs du réservoir d'eau dégazée soient minimales et reproductibles. Pour dégazer l'eau, le réservoir est installé sur une des 6 lignes d'extraction des gaz dissous des eaux connectée à une unité de pompage protégée par un piège à eau (Figure III. 6). La Figure III. 8 présente l'évolution au cours du développement analytique des blancs en  $^3\text{He}$ . L'hélium résiduel du réservoir est analysé soit directement en plaçant le réservoir sur la ligne d'introduction du spectromètre de masse, soit après extraction et transfert dans une ampoule en verre Corning.

Au départ, le réservoir était en pyrex et le système d'agitation choisi pour favoriser le dégazage était les ultrasons, comme pour l'extraction des gaz des eaux (partie I.3.2. de ce chapitre). Les blancs étant trop élevés et non reproductibles, des rinçages de l'eau à l'argon ont été ajoutés en début de protocole pour diluer les gaz présents (Figure III. 8). Les ultrasons ont été remplacés par une agitation avec un agitateur magnétique en verre puis en polymères (Figure III. 8), car l'agitateur en verre se fragilise rapidement et peut casser à l'intérieur du réservoir nécessitant l'intervention du verrier pour le changer. L'évaporation de l'eau sous vide entraînant la congélation de l'eau du réservoir, un bain marie a donc été ajouté pour y plonger le réservoir. L'eau du réservoir utilisée était de l'eau permutée du robinet. Un enrichissement en  $^3\text{He}$  a été mis en évidence lorsque le réservoir était stocké plusieurs jours, ce qui a été interprété par la présence de tritium dans l'eau. L'eau du robinet a été remplacée par de l'eau déminéralisée fabriquée par distillation d'eau sans tritium. Les mesures effectuées directement sur le réservoir affichent toujours des blancs trop élevés indiquant que la diffusion de l'hélium de l'air extérieur à travers la paroi en pyrex du réservoir pose véritablement un problème et n'est pas adapté à notre protocole (Figure III. 8). Afin de s'affranchir des problèmes de diffusion, un réservoir en inox a été usiné pour remplacer le réservoir en pyrex. La mesure directe du réservoir montre un excellent blanc (0,29%) bien inférieur à ceux obtenus avec le réservoir en pyrex. Plusieurs blancs ont alors été réalisés avec extraction et transfert sur ampoule et montrent une bonne reproductibilité (Figure III. 8) avec un blanc moyen de 0,77% et un écart type de 0,12%. La différence de blanc avec la mesure directe du réservoir au spectromètre est due au blanc d'extraction.

Une précaution doit être néanmoins respectée : il ne faut pas laisser la vanne du réservoir trop longtemps en contact avec l'air, car elle n'est pas parfaitement étanche. En effet, la Figure III. 8 montre que plus la vanne reste en contact avec l'air, plus le blanc est mauvais. Avant son utilisation, le réservoir d'eau dégazée devra donc être conservé sous vide.

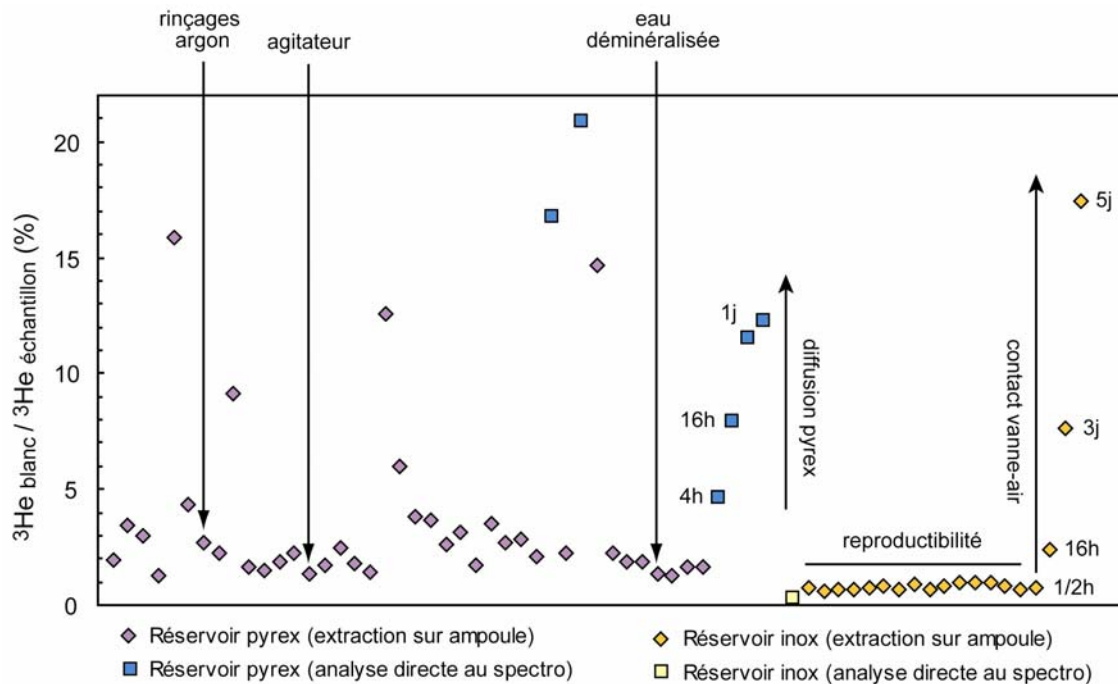


Figure III. 8 : Evolution des blancs en  $^3\text{He}$  du réservoir d'eau au cours du développement analytique. Les blancs sont normalisés au signal moyen d'un échantillon.

### I.1.2. Protection de la ligne face à l'expulsion explosive du sédiment

La phase d'expulsion du sédiment hors du tube de cuivre a également posé un problème important. Lorsque l'eau commence à pousser le sédiment, la phase vapeur de l'eau se dilate très rapidement engendrant une sortie explosive du sédiment. La différence de pression avec la ligne sous vide crée une aspiration et le sédiment arrive jusque dans l'ampoule.

Pour conserver propre la partie basse de la ligne, différentes solutions ont été testées :

- Une plaque circulaire a été disposée à l'intérieur du ballon laissant un espace minime avec la paroi afin de protéger la partie haute du ballon des projections. Ce système n'empêche pas le mélange eau-sédiment d'être aspiré jusque dans l'ampoule.
- Une grille a été placée à la sortie du sédiment pour ralentir et essayer de contrôler son expulsion en arrêtant le chauffage du réservoir en cuivre dès son apparition. La sortie du sédiment est toujours explosive.
- Un tube à vide a été utilisé pour relier la partie du ballon à celle de l'ampoule permettant de les isoler grâce à une pince métallique écrasant le tube. L'ampoule reste propre, mais le tube doit être nettoyé après chaque extraction, ce qui est assez contraignant.
- Un aimant a été placé sur la bride interne du ballon pour boucher l'entrée de la ligne métallique reliée à l'ampoule au moment de l'expulsion en le déplaçant grâce à un aimant extérieur. Le déplacement de l'aimant interne pour boucher et déboucher l'entrée est très délicat et l'aimant tombe très facilement.

Au final, une solution plus élaborée a été développée : un système de clapet actionnable de l'extérieur via un soufflet a été usiné. Il permet d'ouvrir ou de fermer l'accès à la ligne métallique, qui est ainsi protégée

lors de l'expulsion du sédiment dans le ballon. De plus, un bain d'eau glacé est installé au niveau du ballon afin d'abaisser la température du mélange eau-sédiment, car une différence plus élevée de température avec l'ampoule plongée dans l'azote liquide entraîne un transfert trop important de vapeur d'eau vers l'ampoule, risquant de la casser lors de sa re-congélation dans l'azote liquide avant son analyse au spectromètre de masse.

### I.1.3. Réalisation de la carotte artificielle

La première option a été d'utiliser une centrifugeuse pour sédimenter de la boue, mélange d'eau et de sédiment mis à l'équilibre avec l'atmosphère. Deux essais ont été nécessaires, car la 1<sup>ère</sup> carotte était trop compacte dans le fond empêchant le tube de cuivre de pénétrer. L'analyse de la 2<sup>ème</sup> carotte a montré des valeurs trop élevées en  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  par rapport à la solubilité de l'hélium, comparables à celles obtenues par la technique « classique » sur des échantillons d'eau et de boue non sédimentée. L'explication la plus probable est la présence d'un liquéfacteur d'hélium à proximité du laboratoire de la centrifugeuse utilisée sur le site de Gif-sur-Yvette.

La seconde option, présentée dans l'article de *Limnology and Oceanography : Methods*, a été de remplir avec le mélange eau-sédiment un tube PVC installé à la verticale et équipé de multiples fentes recouvertes de papier filtre, et de laisser percoler l'eau en dehors du tube pendant 3 semaines. Deux essais ont également été nécessaires, car certains échantillons prélevés sur la 1<sup>ère</sup> carotte présentaient un enrichissement en hélium par rapport à la solubilité, interprété par le piégeage de micro-bulles d'air. Pour y palier, le mélange eau-sédiment a été brassé pendant toute une semaine à l'air ambiant pour la 2<sup>ème</sup> carotte, dont les résultats sont reproductibles et en accord avec les données de solubilité.

### I.1.4. Technique d'échantillonnage

Lors de la mission océanographique Marco Polo à bord du Marion Dufresne, le système d'échantillonnage s'est avéré moins performant pour les échantillons plus compacts que pour ceux récoltés lors de la mission ZaiRov2 contenant 70% d'eau. Un espace se crée entre le piston et le sédiment, ce qui empêche de remplir entièrement le tube de cuivre de sédiment. Pour y remédier, un deuxième joint torique a été rajouté en bout de piston pour renforcer son efficacité. L'intérieur du tube de cuivre est enduit d'huile pour faciliter sa pénétration dans la carotte mais également pour faciliter l'expulsion du sédiment hors du tube. Enfin un tube de diamètre légèrement inférieur au diamètre interne des tubes de cuivre permet de pousser le sédiment et de le recentrer quand cela est nécessaire.

## I.2. Protocole final détaillé

Pour faciliter la compréhension du protocole, le schéma de la nouvelle ligne est à nouveau présenté sur la Figure III. 9 ainsi qu'une photo.

### Dégazage du réservoir d'eau

- Peser le réservoir pour estimer la masse d'eau nécessaire afin d'obtenir environ 125g d'eau dans le réservoir sachant qu'il y a toujours un résidu d'eau.
- Remplir un récipient de la quantité d'eau déminéralisée nécessaire.
- Placer l'embout du réservoir dans l'eau, ouvrir la vanne du réservoir pour aspirer l'eau, fermer la vanne.
- Peser le réservoir, l'installer sur la ligne de dégazage sous flux d'argon et pomper la ligne.
- Installer un bain marie à 75°C sous le réservoir pour éviter la congélation de l'eau.
- Faire un test statique de 10' pour vérifier l'étanchéité du système.
- Noter la pression et commencer le dégazage.
- 0' : passer en pompage primaire, ouvrir la vanne du réservoir, régler l'agitation à 6,5.
- 1' : fermer l'accès de la ligne au pompage, ouvrir la vanne d'introduction de l'argon.
- 2' : fermer la vanne argon.
- 3' : ouvrir la vanne du pompage.
- 4'30'' : fermer la vanne du pompage et ouvrir la vanne argon.
- 5'30'' : fermer la vanne argon.
- 6'30'' : ouvrir la vanne du pompage.
- 8' : fermer la vanne du pompage et ouvrir la vanne argon.
- 9' : fermer la vanne argon.
- 10' : ouvrir la vanne du pompage, passer en pompage secondaire dès que possible et remplir régulièrement d'azote liquide le piège à eau.
- 40' : noter la pression puis fermer la vanne du réservoir.
- Enlever le réservoir de la ligne, le peser et l'installer immédiatement sur la ligne d'extraction.
- Pomper la ligne d'extraction avant de nettoyer le piège à eau pour minimiser le temps de mise à l'air de la vanne du réservoir.
- Nettoyer le piège à eau.
- Pomper la ligne d'extraction pendant au moins 2 heures.
- Après utilisation, laisser le réservoir sous vide obtenu afin de faciliter le remplissage ultérieur.



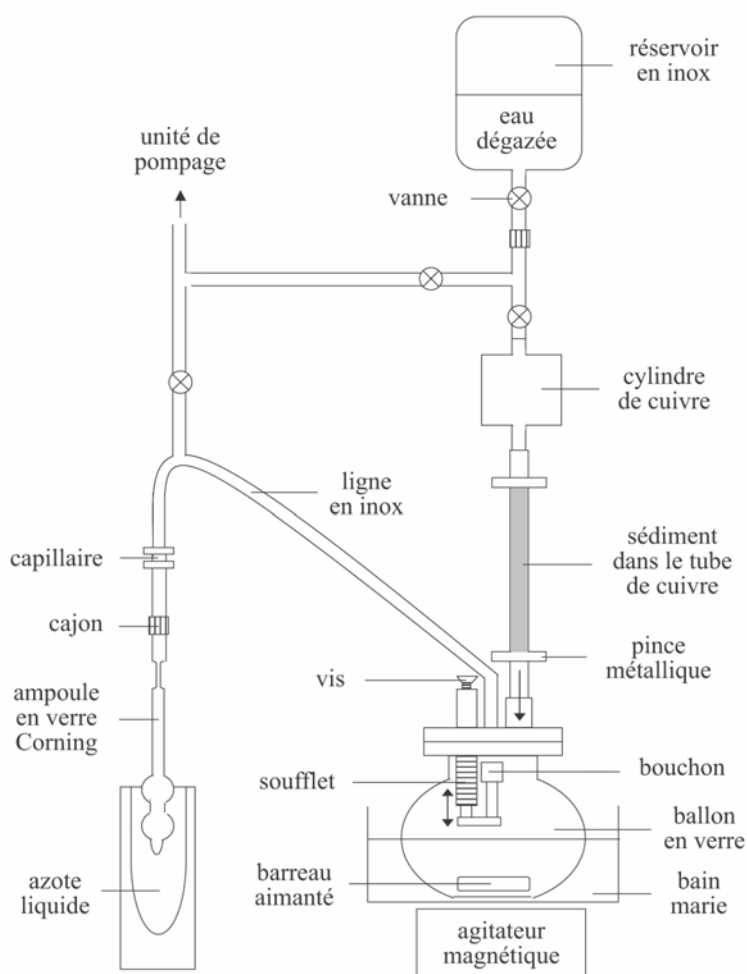


Figure III. 9 : Schéma et photo de la ligne d'extraction de l'hélium dissous des eaux interstitielles des sédiments.

### Extraction des gaz

- Faire un test statique du bas et du haut de la ligne d'extraction.
- 0' : fermer la vanne d'accès au pompage du haut de la ligne, ouvrir la vanne du réservoir d'eau pour remplir le cylindre de cuivre, fermer le soufflet et remplir le cristalliseur d'eau glacée.
- 2' : fermer la vanne au dessus du cylindre de cuivre, la vanne du réservoir d'eau et la vanne d'accès au pompage du bas de la ligne, ôter les pinces métalliques, ré-écraser légèrement le tube, mettre un papier essuie-tout mouillé sur la soudure étain du haut, chauffer au chalumeau le réservoir en cuivre jusqu'à l'expulsion du sédiment.
- 14'30'' : ouvrir le soufflet.
- 15' : plonger l'ampoule dans l'azote liquide et démarrer l'agitateur à 4.
- 30' : sceller l'ampoule et vérifier la pression.

### Démontage, nettoyage et montage de la ligne d'extraction

- Enlever le réservoir d'eau vanne fermée.

- Peser le réservoir d'eau pour évaluer la masse d'eau utilisée.
- Enlever le ballon en verre, récupérer le sédiment du ballon dans un bécher préalablement pesé puis nettoyer le ballon et l'agitateur.
- Enlever le tube de cuivre en chauffant au chalumeau les soudures d'étain.
- Sécher le réservoir en cuivre avec papier essuie-tout, alcool et air comprimé.
- Nettoyer à l'eau distillée la bride et le soufflet, sécher à l'alcool et à l'air comprimé.
- Nettoyer un nouveau tube de cuivre, poncer et mettre de la pâte décapante sur ses extrémités, le souder à l'étain sur la ligne.
- Installer une nouvelle ampoule.
- Installer le ballon en verre sans oublier l'agitateur, utiliser un nouveau joint de cuivre, serrer les vis en étoile.
- Installer la plaque chauffante surmontée du cristalliseur sous le ballon.
- Installer le Dewar sous l'ampoule.
- Installer le réservoir d'eau préalablement dégazé.
- Pomper pendant au moins 2 heures.

#### Mesure de la masse d'eau dans le tube de cuivre

- Peser le tube de cuivre plein avant son installation sur la ligne.
- Peser le tube vide avec les pinces, après nettoyage des soudures d'étain et vérification de la propreté du tube.
- Faire sécher le sédiment récolté dans le bécher sur une plaque chauffante, puis au moins une nuit à l'étuve à 50°C.
- Peser le bécher toujours 10' après la sortie de l'étuve.

## **Bibliographie**

Clarke, W. B., M. A. Beg, and H. Craig (1969), Excess  $^3\text{He}$  in the sea: Evidence for terrestrial primordial helium, *Earth and Planetary Science Letters*, 6, 213-220.

Craig, H., R. F. Weiss, and W. B. Clarke (1967), Dissolved gases in the Equatorial and South Pacific Ocean, *Journal of Geophysical Research*, 72, 6165-6181.

Jean-Baptiste, P., C. Andrié, and M. Lelu (1988), Mesure du couple tritium/hélium océanique par spectrométrie de masse, in *Radionuclides : a tool for oceanography*, edited by J.C. Guary, P. Guegueniat and R.J. Pentreath, pp. 45-54, Elsevier Applied Sciences.

Jean-Baptiste, P., F. Mantsi, A. Dapoigny, and M. Stievenard (1992), Design and performance of a mass spectrometric facility for measuring helium isotopes in natural waters and for low-level tritium determination by the  $^3\text{He}$  ingrowth method, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes*, 43, 881-891.

Jenkins, W. J., and W. B. Clarke (1976), Distribution of He-3 in Western Atlantic Ocean, *Deep-Sea Research*, 23, 481-494.

Kolb, B. (1999), Headspace sampling with capillary columns, *Journal of Chromatography A*, 842, 163-205.

McAuliffe, C. (1971), Gas chromatographic determination of solutes by multiple phase equilibrium, *Chemical technology*, 1, 46-51.

Small, H., T. S. Stevens, and W. C. Bauman (1975), Novel Ion-Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection, *Analytical Chemistry*, 47, 1801-1809.

Swinerton, J. W., and V. J. Linnenbom (1967), Determination of the C 1 to C 4 hydrocarbons in sea water by gas chromatography, *Journal of Gas Chromatography*, 5, 570-573.

Weiss, R. F. (1968), Piggyback sampler for dissolved gas studies on sealed water samples, *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 15, 695-699.



## Chapitre IV

### Étude du pockmark géant Regab sur la marge congo-angolaise



Mission Zaïrov 2  
*Décembre 2000, à bord du navire «L'Atalante»*  
 Projet Zaïango co-financé par Total-Fina-Elf et Ifremer



Légende : (en haut à gauche) Mise à l'eau du ROV Victor 6000 ; (en haut à droite) Moule de 10 cm de long fixée sur un tube de verre dans le pockmark Regab ; (au milieu) Le navire océanographique de recherche de l'Ifremer *L'Atalante* ; (en bas à gauche) Combustion d'un hydrate de gaz (~ 7 cm) ; (en bas à droite) Système de prélèvement en tube de cuivre pour l'analyse de l'hélium des fluides interstitiels.

De 1998 à 2000, Ifremer et Total-Fina-Elf se sont associés pour réaliser le projet scientifique et technique ZAIANGO (pour ZAIre-ANGOLA) dédié à l'exploration de la marge du Gabon-Congo-Angola afin d'évaluer les ressources pétrolières potentielles en offshore profond (Figure IV. 1). Les objectifs principaux de ce projet étaient de cartographier l'éventail turbiditique du Zaire, d'étudier la structure profonde de la marge, de caractériser les zones de sorties de fluides et les zones à hydrates de gaz et d'évaluer les risques d'instabilités de pente.



Figure IV. 1 : Localisation de la zone d'étude du projet Zaiango.

Les 1ères campagnes (1998-1999) étaient dédiées à la réalisation d'images bathymétriques et de profils acoustiques par échosondeur à 3,5 kHz et sismique 2D de haute résolution. Ces investigations ont permis d'identifier des sorties de fluides froids en abondance sur la marge Gabon-Congo-Angola. Leurs expressions superficielles et leurs environnements géologiques sont variables : sorties de fluides alignées sur une isobathe (contrôle P-T de la couche d'hydrates ?), pockmarks en relation avec des réservoirs superficiels (failles polygonales, paléochenaux), pockmarks situés à l'aplomb de failles profondes ou de diapirs.

Zairov 2, la dernière mission du projet Zaiango, s'est déroulée en décembre 2000 à bord du navire *L'Atalante*. L'utilisation du ROV Victor 6000 et la réalisation de carottes gravitaires et de CTD/Rosettes ont permis d'étudier plus en détails le pockmark actif Regab, qui tient son nom d'une bière locale. Découvert lors des campagnes précédentes, ce pockmark de 800 m de diamètre (Figure IV. 2) est localisé à grande profondeur d'eau (3160 m) sur l'éventail sédimentaire du Zaire et son activité semble associée à un paléochenal enfoui. La zone du glissement Astrid a fait également l'objet d'investigations.

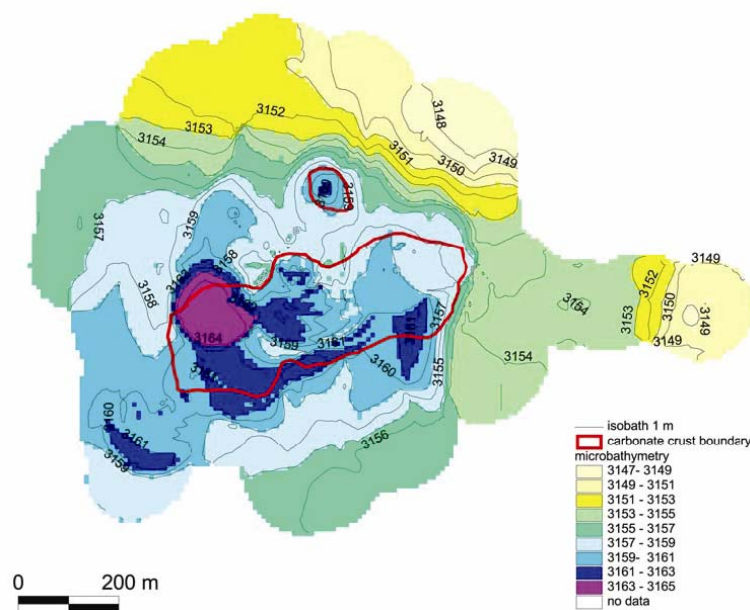


Figure IV. 2 : Carte micro-bathymétrique du pockmark géant Regab calculée à partir des données d'altitude du ROV. La ligne rouge délimite les encroûtements carbonatés (d'après *Ondreas, et al., 2005*).



# Helium and methane in sediment pore-fluids on the Congo-Angola margin

Carine Chaduteau<sup>1,2</sup>, Philippe Jean-Baptiste<sup>1</sup>, Elise Fourré<sup>1</sup>, Jean-Luc Charlou<sup>2</sup> and Jean-Pierre Donval<sup>2</sup>

<sup>1</sup>LSCE/IPSL, Laboratoire CEA-CNRS-UVSQ, Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Géochimie et Métallogénie, IFREMER, Plouzané, France

## **Abstract**

During the ZaiRov2 cruise of the ZaiAngo project (1998-2000) on the passive Congo-Angola margin, several gravity cores were recovered for sediment pore-waters helium isotopes and methane gas geochemistry in two cold fluid seepage zones : the Astrid slide area and the Regab giant pockmark. Gas concentration and isotopic composition are discussed along with thermal data in terms of the origin and circulation of fluids.  $\delta^{13}\text{CH}_4$  value (-69.3 ‰) points to a biogenic origin for methane through bacterial  $\text{CO}_2$  reduction whereas helium isotopes data lie on a mixing line between bottom seawater and a pure radiogenic source from U/Th radioactive decay in the sediment column and underlying crust. The high methane variability between cores only distant from a few hundreds to a few thousands of meters shows that methane upward migration is strongly influenced by the local plumbing system. Helium and temperature vertical profiles are well described by the classic diffusion-advection equation with increasing advection rates towards the pockmark centre (Regab zone). By combining advection rates deduced from helium data with methane anomalies measured in bottom waters we estimate the rate at which waters are seeping from the Regab giant pockmark in the range 7 - 12 l/min.

## **1. Introduction**

On continental margins, conditions are favorable for the generation of both bio- and thermogenic gases and for fluids migration. Many different processes, e.g. compaction, oil reservoir leak, aquifer freshwater expulsion or magmatic intrusion, cause fluids to migrate through the sedimentary column and reach the seafloor (Berndt, 2005). The consequences are shallow gas accumulations, gas or water seeps, pockmarks, mud volcanoes or natural gas hydrates deposits, often associated with cold seep communities and methane-derived authigenic carbonates. Based on these features, several authors encompassed an overview of fluid venting sites in marine sediments all over the world (e.g. Fleisher *et al.*, 2001; Judd, 2003; Mazurenko and Soloviev, 2003). A large majority of these sites are the result of focused fluid migration through sediments .

ZaiAngo (1998-2000), a joint project between IFREMER and the TOTAL oil company, was dedicated to the geological and geochemical exploration of a large area of the Congo-Angola margin (Savoie, *et al.*, 2000). The research project also included the study of cold seeps and gas hydrates deposits associated with several previously identified pockmarks. Pockmarks were first observed on sidescan sonar records off Nova

Scotia (Canada) and described by *King and MacLean* (1970) as “cone-shaped depressions possibly formed by either ascending gas or subsurface water leakage from underlying sediments”. They usually appear in fine-grained sediments as circular depressions ranging in size from small units (1-10 m wide, <1 m deep) to larger structures ten to several hundred meter wide and up to 45 m deep (*Hovland, et al., 2002*). *Hovland and Judd* (1988) listed pockmarks all over the world in a wide variety of geological settings. As part of the ZaiAngo project, the ZaiRov2 cruise (December 2000) onboard the RV L’Atalante was aimed at exploring two areas of the Lower Congo Basin : the Astrid slide and the giant Regab pockmark. Here, we focus on methane and helium isotopes in the sediment pore-fluids of five gravity cores which were available for gas geochemistry, to discuss the origin and circulation of fluids.

Methane is the predominant gas in marine sediments, originating mainly from either bacterial or thermogenic reduction of organic matter but also from abiogenic sources such as the cooling or/and degassing of mafic magmas and the serpentinization of ultramafic rocks (*Charlou, et al., 2002; Judd, 2003*). In sediments, methane is dissolved in the pore-waters but gas bubbles may also freely migrate towards seafloor.

$^4\text{He}$  is the product of U and Th radioactive decay whereas  $^3\text{He}$  is essentially primordial in origin. Owing to their chemical inertness and contrasted composition in the various earth reservoirs, helium isotopes have been used extensively as tracers of mantle volatile inputs and provide information on fluid origins which is not available by studying active chemical species (*Lupton, 1983*). Precise measurements of helium concentrations also allow us to quantify diffusive and advective fluxes through the sediment column and to determine pore-fluid advection rates (*Barnes and Clarke, 1987; Sayles and Jenkins, 1982*). However, in spite of the potential of this geochemistry tool, its use in pore-water studies has been hampered by the difficulties in collecting good samples (i.e., without gas loss and/or contamination problems). Here we used a new sampling and extraction method which allows the quantitative analysis of helium isotopes (*Chaduteau, et al., 2007*).

## **2. Geological setting**

The passive continental margin of West Africa originates from the break-up of the Gondwana supercontinent (*Rabinowitz and Labrecque, 1979*). The rifting of South America and Africa and the opening of the South Atlantic ocean basin started at Early Cretaceous (130 Ma). The Angola margin is a non-volcanic margin (*Contrucci, et al., 2004*). From East to West, reflection and refraction seismic data show four different domains : (1) a 30-km-thick domain of continental crust, (2) a domain where the crust thins from 30 km to about 5 km, (3) a transitional domain with a crust not recognized as continental nor oceanic and (4) a 6-km-thick domain of oceanic crust (*Contrucci, et al., 2004; Moulin, et al., 2005*).

The sedimentary series of the Congo-Angola basin show three main units, which correlate with three tectonic phases (*Marton, et al., 2000*) : pre-rift continental deposits (Jurassic), syn-rift lacustrine deposits (early Cretaceous) and post-rift marine deposits (Aptian to present). Following a large accumulation of

evaporites during the Aptian, the post-rift stratigraphy is characterized by an aggradation of a carbonate/siliclastic ramp from Albian to Eocene, a truncation by a major erosional unconformity at Oligocene and a progradation of a terrigenous wedge from Miocene to present (Seranne, *et al.*, 1992). This switch in marine succession was initiated independently from any tectonic forcing and can be explained by the transition from a greenhouse to an “ice-house” period. During the ice-house period, high-frequency sea-level changes and an alternating drier and wetter climate enhanced continental weathering (Seranne, 1999). The increased terrigenous input to the margin has led to the formation of the Zaire system, a large turbiditic submarine fan directly fed by the Zaire River and characterized by numerous turbiditic paleochannels. It extends from the base of the slope (at about 2000 m depth) to the Angola abyssal plain with a water depth of at least 5000 m, representing a total length of about 800 km (Droz, *et al.*, 2003).

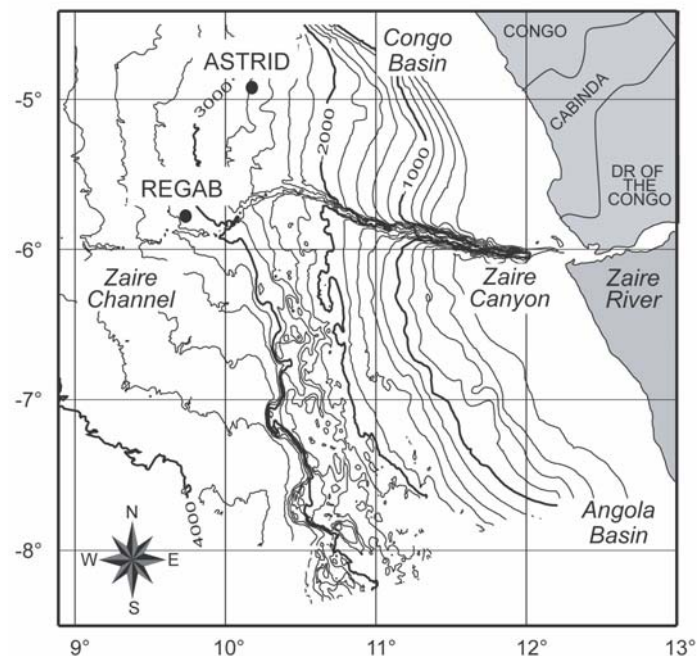


Figure 1 : Location of Astrid and Regab areas on the bathymetric map of the Congo-Angola margin.

The location of the Regab and Astrid sites is shown in Figure 1. Regab is an active giant pockmark, located at 3160 m depth in the abyssal domain less than 10 km north of the channel system of the Zaire fan. The large size of the pockmark, 800 m wide and 20 m deep on average, results from the collapse of several individual pockmarks gathered in a pockmark cluster (Ondreas, *et al.*, 2005). Massive gas hydrate outcrops were observed on the seabed. A massive hydrate layer was also observed at 12 m below the seafloor in one core (KZR-42 - Charlou *et al.*, 2004). Astrid is located at 2820 m depth in the Zaire deep-sea fan 80 km north of the channel system. It corresponds to a gravity slide area where a cluster of pockmarks is observed. Whereas Regab is in the oceanic domain, Astrid is in the transitional domain of the margin (Figure 2). According to the seismic velocity profiles of Contrucci *et al.* (2004) and Moulin *and al.* (2005), Regab is on

top of 6 km of sediment and 6 km of oceanic crust while Astrid is on top of 9-10 km of sediment and 6 km of transitional crust.

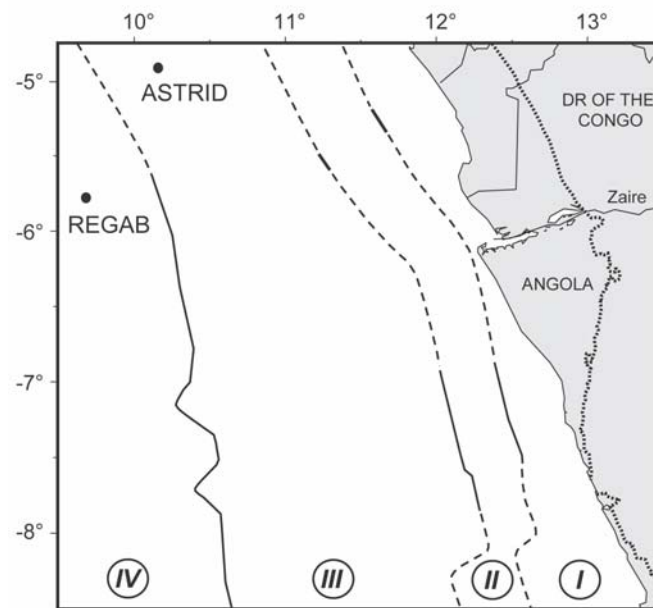


Figure 2 : Major structural domains of the Congo-Angola margin based on seismic and gravity data : zone I is the unthinned continental domain; zone II, the domain where the crust thins; zone III, the transitional domain and zone IV, the oceanic domain (map adapted from *Moulin et al.*, 2005).

### 3. Sampling and methods

#### 3.1. Cores location

Five Küllenberg cores equipped with 9 thermistors out-rigged onto the piston corer were available for gas sampling : one from the Astrid area, KZR-33 (13.65 m long), and four from the Regab area : KZR-37 (13.09 m long), KZR-38 (13.74 m long), KZR-40 (11.93 m long) and KZR-42 (12.30 m long). The Astrid core is located on a gravity slide headscarp. In the Regab area, KZR-37 and KZR-38 cores are located respectively at 2 km and 1 km west of the pockmark centre, whereas KZR-40 and KZR-42 are inside the pockmark at the western and eastern edges respectively (Figure 3). Core recovery at the centre of the pockmark was impossible due to soft sediments.

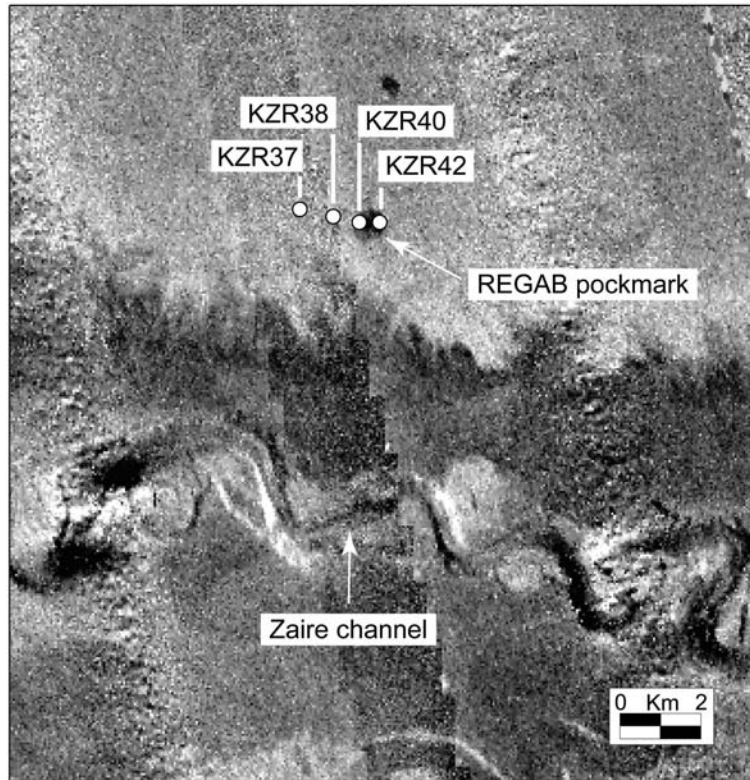


Figure 3 : Location of the Regab zone on a Simrad EM-12 multibeam sonar image of the Zaire deep-sea fan.

### 3.2. Helium isotopes

Sediment samples for helium isotope analysis of pore-waters were collected on all cores except KZR-42 because of sampling problems due to the presence of destabilized hydrates flakes throughout the sediment. Sampling was carried out immediately following the core retrieval and its cutting into 1 m long segments, prior to any other core manipulation to minimize potential gas loss and atmospheric contamination. The principle of the sampling technique was to use copper tubes (1.2 cm OD, 25 cm in length) equipped with a small piston to take mini-cores at both ends of each segment. Then, the copper tube was tightly sealed-off with metallic clamps. Back to the laboratory, each copper tube was placed on a vacuum line and sediment was transferred into a glass bulb by applying pressurized degassed (helium-free) water at one end of the tube. Helium was then extracted from the sediment slurry using a standard method developed for water samples and analysed by mass spectrometry with a MAP 215-50 spectrometer (*Jean-Baptiste, et al., 1992*). The extraction blank is typically 1% of the total helium signal. The 2-sigma uncertainties in  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio and helium concentration are 3% and 5% respectively. Full details of the sampling method and analytical procedure are available in *Chaduteau et al., 2007*.

### 3.3. Methane

Sediment samples for methane analysis were collected on all cores using the headspace technique. Samples of sediment (5 ml) were taken at both ends of each core segment using a standard syringe with cut tip and added to headspace vials (20 ml) filled with a NaCl/HgCl<sub>2</sub> work solution. In the lab, methane concentrations were determined using a HP 7694 automatic headspace sampler connected to a HP 5890 gas chromatograph equipped with FID and TCD detectors. The 2-sigma uncertainty is better than 4% (*Donval, et al.*, in press).

### 3.4. Temperature profiles

Temperature profiles and heat flow determinations were obtained on all studied cores except KZR-42. Temperature was measured with a single-penetration probe equipped with 9 thermistors. Conductivities were measured onboard the ship using a needle probe technique (*Von Herzen and Maxwell, 1959*) with a typical spacing of ~ 20 cm. Heat flow was determined as the product of thermal conductivity and temperature gradient following the Bullard method (*Harmegnies and Landuré, 2003*).

### 3.5. Dating of sediments

KZR-33, KZR-37 and KZR-40 cores were run through an Avaatech X-ray fluorescence (XRF) Core Scanner (*Richter, et al.*, 2006) for Ca analysis. Although results are semi-quantitative, this non-destructive technique provides rapid high resolution records of the relative variability in elemental composition. For these cores, an age model was then established from the radiocarbon dating of Ca rich levels and from the correlation of the CaCO<sub>3</sub> profiles of the different cores. KRZ-38 and 42 were not available for analysis at the time of our study. Therefore, KZR-38 age model was assumed to be identical to nearby KZR-37. For KRZ-42, for which only methane data are available, no age model was determined. AMS radiocarbon analyses were performed on foraminifera at the LMC14 facility in Saclay (France).

## 4. Results

### 4.1. Age model - accumulation rates

Calcium records obtained by XRF are presented in Figure 4 along with calibrated <sup>14</sup>C ages of the Ca peaks. Comparison of the KZR-33 and KZR-37 profiles suggests that about 1 meter of sediment is missing on top of core KZR-33, likely due to some landslide. Conversion of radiocarbon ages to calendar ages was done using Intcal04 (*Hughen, et al.*, 2004). Beyond 26 cal ka BP, we relied on the new marine-derived <sup>14</sup>C calibration of *Hughen et al.* (2006) which extends the calibration to ~50 ka. The age results versus depth are plotted in Figure 5. Taking into account the one meter that has been lost on top of KZR-33, we can conclude

that sedimentation is homogeneous over the whole area, with an accumulation rate of ~13 cm/ka for the Holocene and ~17 cm/ka during glacial time.

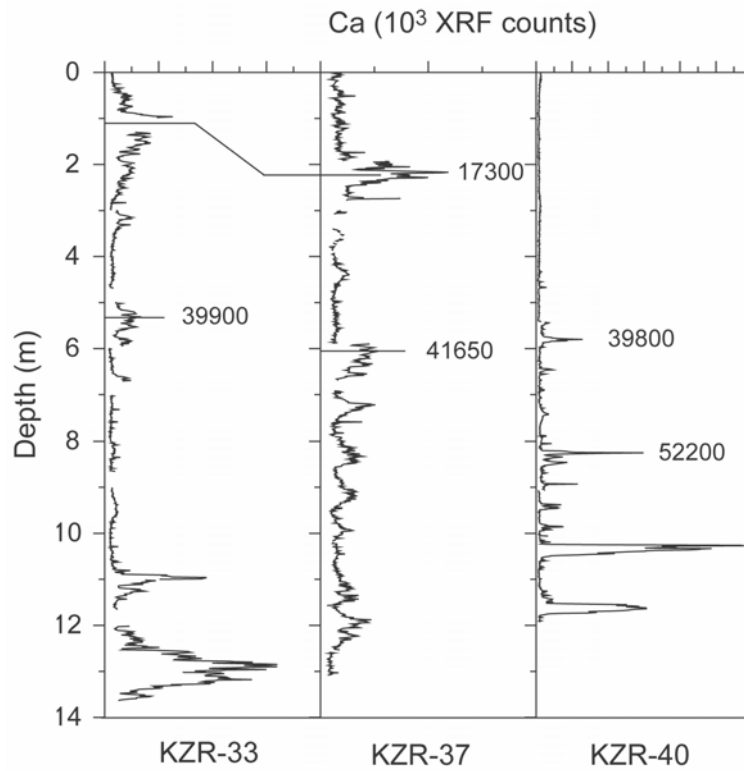


Figure 4 : KZR-33, KZR-37 and KZR-40 cores XRF calcium profiles. Figures in *italic* are calendar ages (cal year BP) deduced from radiocarbon dating.

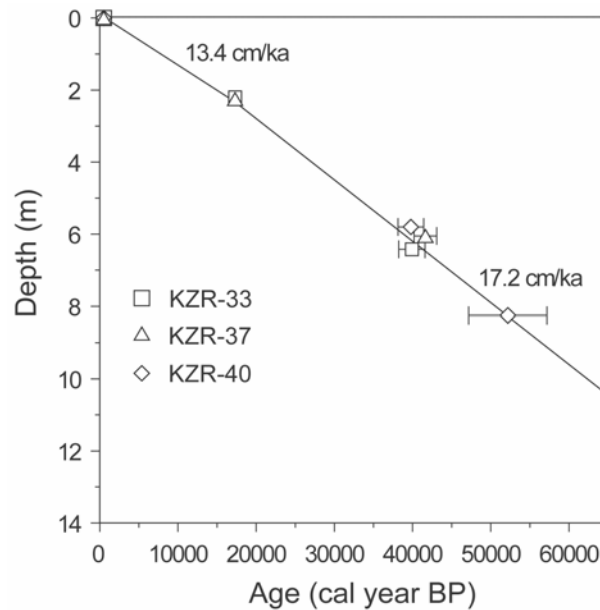


Figure 5 : Age model for KZR-33, KZR-37 and KZR-40.

## 4.2. Temperature profiles - heat flow

Temperature versus penetration depth is plotted in Figure 6. The temperature profiles for the Regab cores (KZR-37, KZR-38 and KZR-40) are quite similar. The corresponding heat flow are 41.8, 46.3 and 45.2  $\text{mWm}^{-2}$  respectively. For the Astrid core (KZR-33) the heat flow is larger, reaching 58.7  $\text{mWm}^{-2}$ . Note that the temperature profile is shifted upward due the shallower depth of the core. These results are consistent with those of *Lucazeau et al.* (2004) who compiled a large amount of heat flow data from the lower Congo basin. At a small scale, they observe substantial heat flow variations in connection with salt diapirs but no temperature anomaly related to fluid venting in active pockmarks could be detected. We will see in section 5.2.1 that this lack of any detectable thermal anomaly is consistent with the magnitude of the upward advection rates deduced from the helium vertical profiles. At the scale of the margin, the thermal trend between the oceanic domain ( $42 \pm 3 \text{ mWm}^{-2}$ ), the transitional domain ( $52 \pm 10 \text{ mWm}^{-2}$ ) and the continental domain ( $65 \pm 15 \text{ mWm}^{-2}$ ) - *Lucazeau et al.* (2004) - is consistent with our own measurements for Astrid and Regab located in the transitional and oceanic domains respectively. These regional variations can be explained by a combination of in-situ heat production in the crust and mantle heat flow : the heat production decreases offshore and is negligible in the oceanic domain whereas mantle heat flow increases at the continent edge (*Guillou-Frottier and Jaupart, 1995; Lucazeau, et al., 2004*).

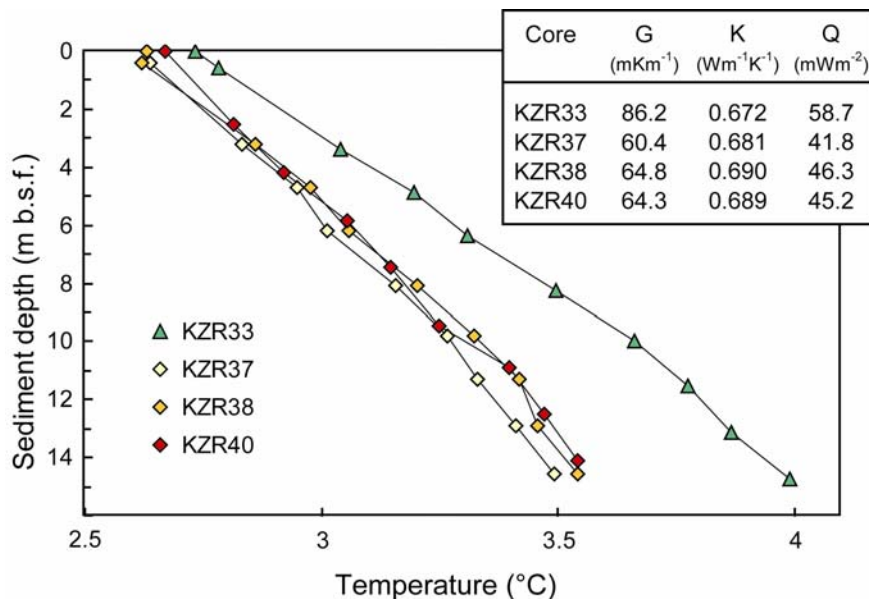


Figure 6 : In-situ temperature profiles and thermal data. Note that the KZR-33 profile (Astrid zone) is shifted upward due to shallower depth.



### 4.3. Methane

Figure 7 shows the methane concentration profiles in sediment pore-fluids of the Astrid and Regab cores. For Regab, CH<sub>4</sub> concentrations in KZR-37, KZR-38 and KZR-40 cores are relatively low (~ 4 µl/l wet sediment) and constant with depth, probably reflecting the regional background. The CH<sub>4</sub> concentration in the KZR-42 core increases dramatically with depth due to the presence of gas hydrate flakes, including a massive gas hydrate layer at 12 m. CH<sub>4</sub> concentration in the KZR-33 core (Astrid area) increases substantially with depth thus showing that the Astrid area is also an active seepage zone.

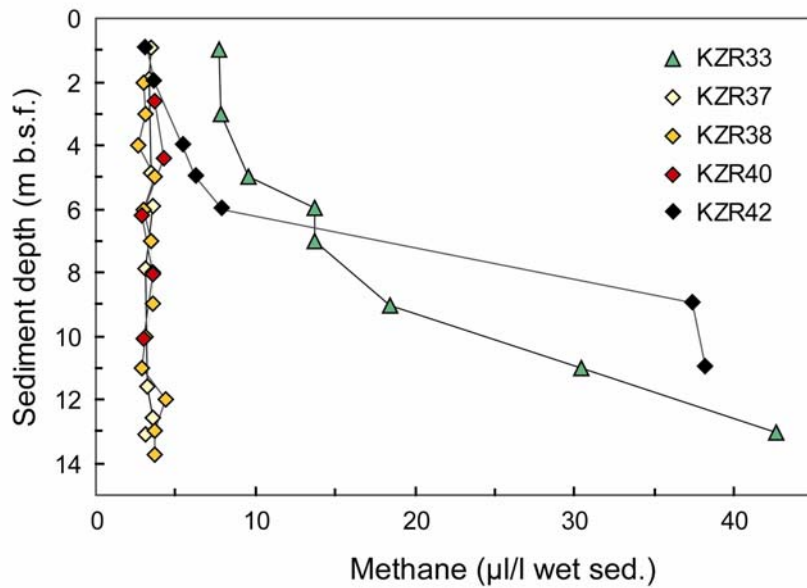


Figure 7 : Methane concentration profiles in sediment pore-fluids.

### 4.4. Helium isotopes

Helium isotope results are displayed in Table 1, along with <sup>20</sup>Ne, a tracer of any atmospheric contamination that may have occurred while sampling. The average composition of bottom waters (suscript 'bw') in the study area is available from the measurements made by the University of Bremen (<http://whpo.ucsd.edu/>) at two nearby WOCE (World Ocean Circulation Experiment) stations : 205 and 213 (A13 section) : <sup>4</sup>He<sub>bw</sub> = 4.12 × 10<sup>-8</sup> ccSTP/g, (<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He)<sub>bw</sub> = 1.43 × 10<sup>-6</sup>, <sup>20</sup>Ne<sub>bw</sub> = 1.62 × 10<sup>-7</sup> ccSTP/g. In pore-waters, neon concentrations in excess of the bottom water value are indicative of an atmospheric contamination (most likely due to tiny air bubble entrapment at the surface of the copper tube during sampling) and can be used to correct the <sup>4</sup>He and <sup>3</sup>He results using the <sup>4</sup>He/<sup>20</sup>Ne air ratio (0.3185) and the atmospheric <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratio (1.38 × 10<sup>-6</sup>) :

$${}^4\text{He}_{\text{corrected}} = {}^4\text{He}_{\text{measured}} - ({}^{20}\text{Ne}_{\text{measured}} - {}^{20}\text{Ne}_{\text{bw}}) \times ({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{air}}$$

$${}^3\text{He}_{\text{corrected}} = {}^3\text{He}_{\text{measured}} - ({}^{20}\text{Ne}_{\text{measured}} - {}^{20}\text{Ne}_{\text{bw}}) \times ({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{air}} \times ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{air}}$$

For most samples, the correction made to  ${}^4\text{He}$  concentrations is small (between 0.5 and 2% - see Table 1).  ${}^3\text{He}$  is more sensitive to any added air component (see Table 1) since  ${}^3\text{He}$  concentrations, contrary to  ${}^4\text{He}$ , remain close to the oceanic bottom water background throughout the sediment column.

Pore-water  ${}^4\text{He}$  concentrations increase steadily with depth (Figure 8). The slope of the  ${}^4\text{He}$  profile becomes steeper as the distance from the centre of the pockmark increases. This points to a flux of helium from below, which tends to decrease away from the pockmark (see discussion below).

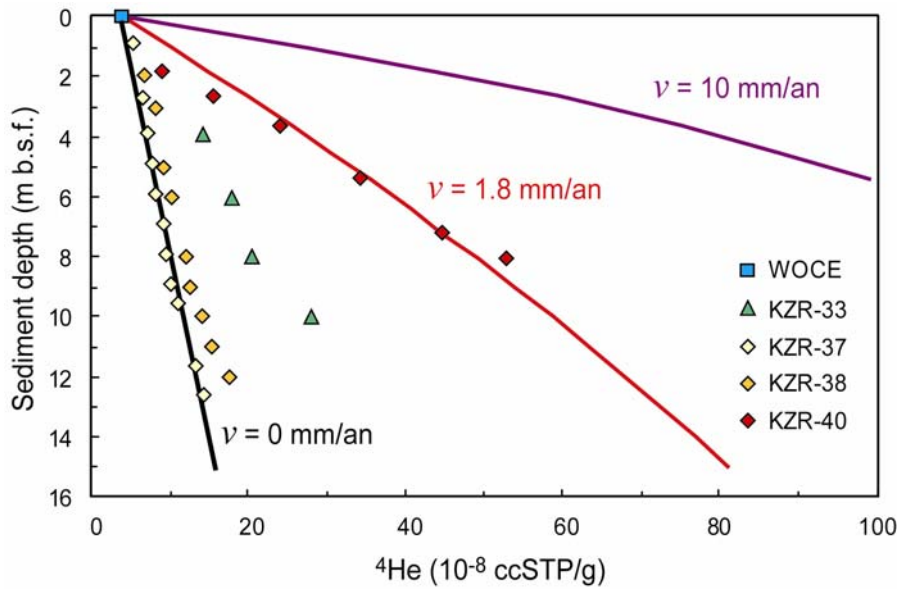


Figure 8 : Neon-corrected  ${}^4\text{He}$  concentrations in sediment pore-fluids. Solid curves correspond to the analytical solution of the steady-state advection-diffusion equation for various advection rates (see text).

Sample no.	Depth (m)	<sup>4</sup> He (10 <sup>-7</sup> cc/g)	correction (%)	<sup>3</sup> He (10 <sup>-14</sup> cc/g)	correction (%)	<sup>20</sup> Ne (10 <sup>-7</sup> cc/g)	R/Ra	<sup>4</sup> He <sub>woce</sub> / <sup>4</sup> He
KZR33-								
3-4	3.99	1.42	0.65	6.15	2.05	1.65	0.31	0.29
5-6	5.99	1.79	-	6.17	-	1.56	0.25	0.23
7-8	8.01	2.06	22.48	6.38	56.48	3.49	0.22	0.20
9-10	10.01	2.83	1.04	5.86	6.59	1.71	0.15	0.15
KZR37-								
S-1	0.91	0.55	0.08	6.03	0.10	1.62	0.79	0.75
2-3	2.73	0.66	-	6.68	-	1.55	0.73	0.63
3-4	3.91	0.73	1.96	6.17	3.16	1.66	0.61	0.57
4-5	4.89	0.81	-	6.46	-	1.61	0.58	0.51
5-6	5.89	0.82	5.50	5.65	10.52	1.77	0.49	0.50
6-7	6.89	0.92	0.39	6.37	0.78	1.63	0.50	0.45
7-8	7.89	0.97	-	6.27	-	1.58	0.47	0.42
8-9	8.89	1.02	1.41	6.15	3.18	1.66	0.44	0.40
9-10	9.58	1.12	1.74	5.94	4.41	1.68	0.38	0.37
11-12	11.58	1.34	3.45	5.87	10.12	1.77	0.32	0.31
12-13	12.58	1.44	-	6.21	-	1.61	0.31	0.29
KZR38-								
1-2	2	0.68	6.53	6.08	9.80	1.77	0.64	0.60
2-3	3	0.82	0.58	6.15	1.07	1.63	0.54	0.50
4-5	5	0.93	6.61	5.32	14.59	1.83	0.41	0.44
5-6	6	1.05	-	6.43	-	-	0.44	0.39
7-8	8	1.21	1.22	6.38	3.15	1.67	0.38	0.34
8-9	9	1.27	2.42	6.15	6.63	1.72	0.35	0.32
9-10	10	1.42	1.39	6.25	4.22	1.68	0.32	0.29
10-11	11	1.54	0.78	6.36	2.58	1.66	0.30	0.27
11-12	12	1.77	-	6.74	-	1.57	0.27	0.23
KZR40-								
1-2	1.78	0.90	-	6.15	-	1.59	0.49	0.46
2-3	2.63	1.57	1.12	6.08	3.87	1.67	0.28	0.26
3-4	3.59	2.40	1.48	6.42	7.20	1.73	0.19	0.17
5-6	5.42	3.42	1.18	6.54	7.94	1.75	0.14	0.12
7-8	7.19	4.46	0.14	6.75	1.29	1.64	0.11	0.09
8-9	8.07	5.29	1.87	6.30	18.09	1.93	0.09	0.08
WOCE	-	4.12	-	5.90	-	1.62	1.03	1.00

Table 1 : Pore-fluid helium isotopes data.

## 5. Discussion

### 5.1. Origin of methane and helium

As a whole, CH<sub>4</sub> vertical profiles show that both Regab and Astrid areas are active methane seepage zones. In the Regab zone, the high methane variability between cores only distant of a few hundreds to a few thousands of meters (KZR-37 to KZR-42) shows however that methane upward migration may be strongly influenced by the local plumbing system through which methane-rich fluids make their way to the surface. This is in agreement with the horizontal distribution of methane in local bottom waters which shows large variations in methane concentrations within the pockmark depression itself (Charlou, *et al.*, 2004). The δ<sup>13</sup>CH<sub>4</sub> value for the gas hydrates recovered from the Regab area (-69.3 ‰ (PDB) - Charlou *et al.*, 2004)

strongly suggests a biogenic origin for methane through bacterial CO<sub>2</sub> reduction : CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O (Fenchel and Blackburn, 1979).

Figure 9 shows the ratio R/Ra (R=<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He and Ra=atmospheric ratio) of the sediment pore-waters plotted against (<sup>4</sup>He<sub>BSW</sub>/<sup>4</sup>He). Data from ODP Site 583 in the Nankai Trough and Site 584 in the Japan Trench (Sano and Wakita, 1985) and from ODP Site 1038 in the Escanaba Trough (Ishibashi, et al., 2002) are included for comparison. Like the data from the Nankai Trough and the Japan Trench, all our samples fall on a mixing line between a bottom sea water end-member (R/Ra ~ 1; <sup>4</sup>He<sub>BSW</sub>/<sup>4</sup>He = 1) and a pure radiogenic <sup>4</sup>He source. No trend is observed towards the MORB end-member (R/Ra ~ 8), as it is seen for instance in the sediment-rich hydrothermal system of the Escabana Trough. This points to the absence of any significant mantle helium contribution to the sediment pore-waters of the Congo-Angola margin and indicates that the helium excess is derived from U/Th radioactive decay in the underlying crust and sedimentary column.

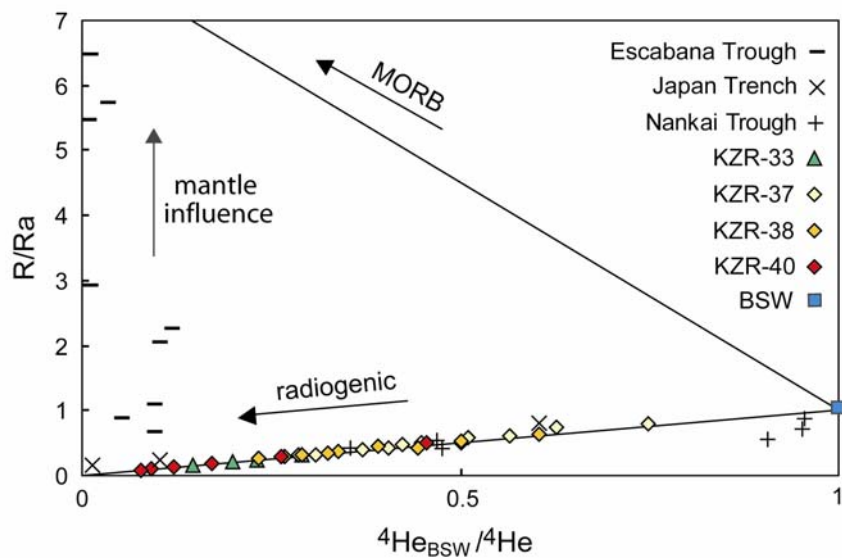


Figure 9 : (R/Ra) vs (<sup>4</sup>He<sub>BSW</sub>/<sup>4</sup>He) for measured sediment pore-fluids. Data from the Nankai Trough and the Japan Trench (Sano and Wakita, 1985) and from the Escabana Trough (Ishibashi, et al., 2002) are shown for comparison. The two lines represent mixing trends between bottom sea-water and MORB or pure radiogenic helium sources.

## 5.2. Fluid circulation

### 5.2.1. Advection rates

Two-dimensional high resolution seismic profiles across the pockmark reveal a 300 m chimney-like feature (Figure 10) interpreted as an ascending movement of fluids (Ondreas, et al., 2005). On the lower slope of the Congo basin, Gay et al. (2006a) noted that a sinuous belt of pockmarks mimics the meanders of a buried paleo-channel which could act as a drain for interstitial fluids. In the Regab pockmark indeed, the chimney imaged by the seismic data branches on an ancient buried channel levee system (Gay, et al., 2006b).

Therefore, it seems likely that the Regab fluids originate from a shallow (~300 m) silty-sandy paleo-channel reservoir from which they are expelled by the overpressure due to compaction.

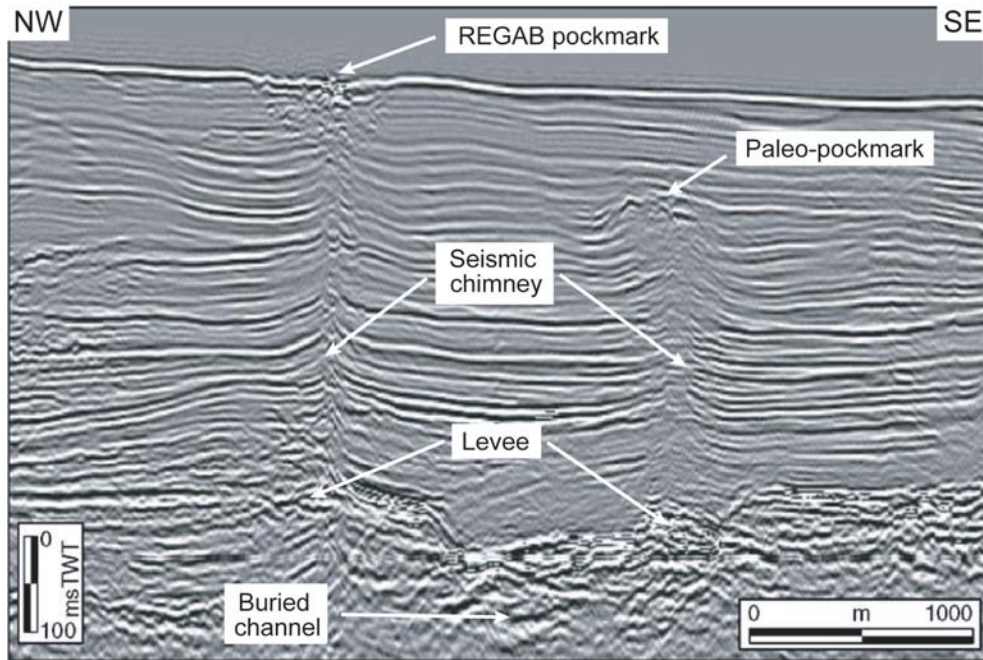


Figure 10 : Two dimensional high resolution seismic profile across the Regab pockmark : the seismic chimneys are interpreted as an ascending movement of fluids from an ancient buried channel-levee system (after Gay *et al.*, 2006b).

The helium vertical profiles for KZR-37, KZR-38 and KZR-40 are consistent with this scheme : the three cores are close to each other, so their different slopes cannot be explained by variations in sediment thickness, <sup>4</sup>He diffusion or production rate. We have also shown that sediment accumulation rates are similar for the three cores. Therefore, from KZR-37 to KZR-40, the decreasing slopes reflect an increasing fluid upward circulation when approaching the centre of the pockmark. This upward velocity can be estimated by solving the helium diffusion/advection mass balance in the sediment column. For doing this, we first solved the helium diffusion/advection equation numerically in the transient mode (i.e., with a growing sediment column simulating the sedimentation process) and compared the results with the steady-state solution. Both results are identical, therefore meaning that the sediment accumulation rate (13 to 17 cm/ka) is not high enough to play a significant role in the diffusion/advection process. Hence, the profiles can be safely described by the classic steady-state diffusion/advection equation (Eq. 1) for which an analytical solution is available :

$$D \frac{\partial C(x)}{\partial x} + C(x) \times V = J_0 \quad (\text{Eq. 1})$$

where  $x$  is depth ( $x = 0$  at the seawater/sediment interface),  $C$  the helium concentration in the bulk sediment,  $D$  the He diffusion coefficient, and  $J_0$  is the helium flux through the sediment column. With this formalism, the advection velocity  $V$  is defined by  $V = v/n$  where  $v$  is the volume of water advected by unit of surface

area and unit of time and  $n$  ( $\sim 0.86$ ) is the porosity of the sediment. Two boundary conditions are necessary to solve this equation analytically : the first condition is that  $C(0)/n$  is equal to the He concentration measured in bottom seawater. For the second condition, we chose to set a constant  ${}^4\text{He}$  concentration ( $C_{deep}$ ) in the paleo-channel reservoir at  $H = 300$  m. Note that setting a constant helium flux condition at 300 m instead of a constant concentration would be unrealistic since negative advection (i.e., downwards fluid circulation) would be necessary to simulate higher He concentrations for the KZR-40 core (see Figure 11). Hence, interestingly, the existence of a fluid reservoir at 300 m put forward by *Gay et al.* (2006b) on the basis of seismic imaging, is fully supported by the helium data.

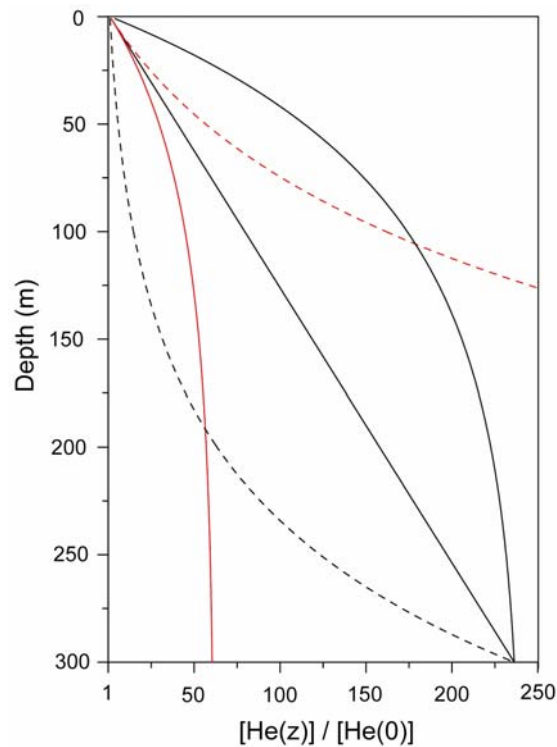


Figure 11 : Theoretical steady-state helium diffusion-advection profiles for a 300 m thick sediment column with two different lower boundary conditions. Black curves : constant helium concentration at  $z = 300$  m. Red curves : constant helium flux at  $z = 300$  m. Solid curves correspond to an upward advection ( $V = 1$  mm/yr) and dashed curves to a downward advection ( $V = -1$  mm/yr). The straight line corresponds to diffusion only ( $D = 2.5 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s).

The helium concentration as a function of depth inferred from equation 1 is thus the following :

$$\frac{C(x)}{C(0)} = \frac{\left(\frac{C_{deep}}{C(0)} - e^{-\frac{v}{D}H}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{v}{D}H}\right)} \left(1 - e^{-\frac{v}{D}x}\right) + e^{-\frac{v}{D}x}$$

In order to determine the He concentration in the paleo-channel reservoir at  $H = 300$  m, we assume a negligible advection for the KZR-37 core which leads to a concentration of  $2.1 \times 10^{-6}$  ccSTP/cc of sediment

(or  $2.4 \times 10^{-6}$  ccSTP/cc of pore-water), two orders of magnitude higher than in the bottom sea water. The best fit with the KZR-40 helium profile is then obtained for a  $V/D$  value of  $2.6 \times 10^{-2} \text{ m}^{-1}$ .  $D$  is less than the diffusion coefficient in free water ( $\sim 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  - *Jähne et al.* 1987) due to the tortuosity of the bulk sediment. In a study on various deep-sea sediments, *Ohsumi and Horibe* (1984) found typical diffusion coefficient between 2 and  $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . Thus, it follows that advection  $v$  in the KZR-40 core is in the range 1.4-2.2 mm/yr. The modelled curves are included in Figure 8 (with  $D$  set to  $2.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

An advection rate of the order of a few mm/yr is not in contradiction with the temperature data, even if at first sight the similarity of the temperature profiles between KZR-37, KZR-38 and KZR-40 would suggest a purely conductive heat transfer for all the cores. In fact the same type of diffusion/advection equation can be solved for heat. The simulated temperature profiles for different advection rates are plotted in Figure 12. It shows that temperature profiles are far less sensitive to advection than He profiles and that an increase of advection between KZR-37 and KZR-40 is not inconsistent with almost similar temperature profiles. This is due to the fact that the thermal diffusion coefficient ( $\sim 1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ) is almost two orders of magnitude higher than the He diffusion coefficient ( $\sim 2.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Hence, this shows that helium is a more sensitive tracer of fluid movements in the sediment column.

The KZR-33 helium profile lies in an intermediate position (Figure 8), thus showing that the Astrid site is an active seepage zone. However, we lack the appropriate geophysical data to set realistic lower boundary conditions that would allow us to estimate the advection rate.

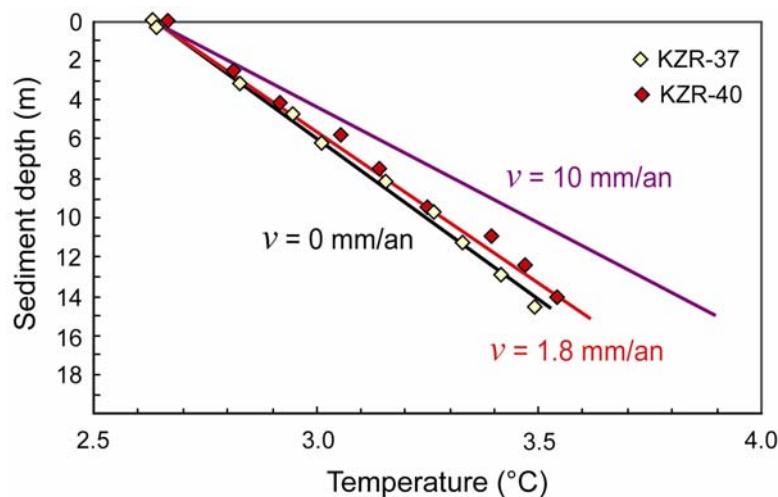


Figure 12 : Comparison between measured and modelled temperature profiles using the same type of boundary conditions as for helium.

### 5.2.2. Water flux expelled from the Regab pockmark

In the following, we combine the above advection rate for KZR-40 to methane anomalies measured in bottom waters (*Charlou, et al.*, 2004) to estimate the rate at which fluids are expelled from the pockmark.

First, available methane data in bottom sea waters over the pockmark (*Charlou, et al., 2004*) were used to plot iso-methane contours (Figure 13) using a standard gridding technique (Regab area was divided into 25 m × 25 m squares). We then assumed that methane anomalies in bottom waters were proportional to the local flux of water expelled :  $[CH_4] (x, y) = k \times v (x,y)$ . For each 25 m × 25 m square, the mean  $[CH_4]$  is given by the computer gridding program. The proportionality coefficient can be inferred from the KZR-40 results where  $[CH_4] = 3 \mu\text{l/l}$  and  $v$  is in the range 1.4-2.2 mm/yr (note that it would have been highly desirable to obtain helium data at the centre of the pockmark, unfortunately this was technically impossible due to the presence of soft sediment). Finally, summing over the pockmark surface area yields a global advected flux of water between 7 and 12 l/min. This amount of water is roughly of the same order of magnitude as that expelled by the Hakon Mosby Mud Volcano for instance, for which the volume of mud outflow has been estimated in the range 20 – 60 l/min (*Kaul, et al., 2006*).

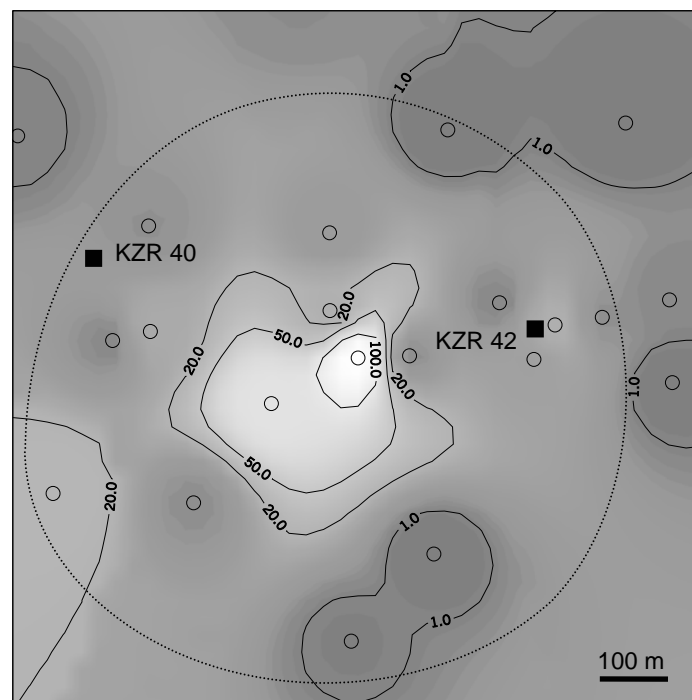


Figure 13 : Iso-methane contours over the Regab pockmark based on methane concentrations (circles) measured in bottom waters (*Charlou, et al., 2004*).



## 6. Conclusions

We measured helium and methane vertical concentration profiles in sediment pore-waters from two cold fluid seepage zones of the Congo-Angola margin : the Astrid slide area and the Regab giant pockmark. For helium, this was made possible thanks to a new method for gas sampling and recovery which avoids the long-standing gas loss and/or air contamination problems classically associated with pore-water sampling. The main results of the present study are the following :

- Sedimentation is homogeneous over the whole studied area, with an accumulation rate of ~13 cm/ka for the Holocene and ~17 cm/ka during glacial time.

- In the Astrid area, heat flow ( $58.7 \text{ mWm}^{-2}$ ) is slightly larger than in the Regab zone ( $44.4 \pm 2.3 \text{ mWm}^{-2}$ ) in agreement with their geographical position with respect to the transition between the continental and oceanic domains.

- The small-scale spatial variability in the methane concentration shows that methane upward migration is strongly influenced by the local plumbing system.  $\delta^{13}\text{CH}_4$  value (Charlou et al., 2004) points to a biogenic origin for methane through bacterial  $\text{CO}_2$  reduction.

- Helium isotopes data lie on a mixing line between bottom seawater and a pure radiogenic source from U/Th radioactive decay in the sediment column and underlying crust, with no mantle helium signature whatsoever.

- Helium and temperature vertical profiles are well described by the classic steady-state diffusion-advection equation. Comparison between helium and thermal profiles shows that helium is a far more sensitive tracer of water movements. In the Regab zone where three different cores could be compared, helium profiles indicate increasing advection rates towards the centre of the pockmark.

- For the Regab giant pockmark, advection rates deduced from helium data combined with methane anomalies measured in bottom waters allows us to estimate the water seepage rate in the range 7 - 12 l/min. This figure is roughly comparable to what is expelled by a mud volcano such as Hakon Mosby.

## References

- Barnes, R. O., and W. B. Clarke (1987), Fluid Kinematics, Fluid Residence Times, and Rock Degassing in Oceanic-Crust Determined from Noble-Gas Contents of Deep-Sea Drilling Project Pore Waters, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 92, 12491-12506.
- Berndt, C. (2005), Focused fluid flow in passive continental margins, *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 363, 2855-2871.
- Chaduteau, C., E. Fourré, P. Jean-Baptiste, A. Dapoigny, D. Baumier, and J. L. Charlou (2007), A new method for quantitative analysis of helium isotopes in sediment pore-waters, *Limnology and Oceanography : Methods*, 5, 425-432.
- Charlou, J. L., J. P. Donval, Y. Fouquet, P. Jean-Baptiste, and N. Holm (2002), Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR), *Chemical Geology*, 191, 345-359.
- Charlou, J. L., J. P. Donval, Y. Fouquet, H. Ondreas, J. Knoery, P. Cochonat, D. Levache, Y. Poirier, P. Jean-Baptiste, E. Fourre, and B. Chazallon (2004), Physical and chemical characterization of gas hydrates and associated methane plumes in the Congo-Angola Basin, *Chemical Geology*, 205, 405-425.
- Contrucci, I., L. Matias, M. Moulin, L. Geli, F. Klingelhofer, H. Nouze, D. Aslanian, J. L. Olivet, J. P. Rehault, and J. C. Sibuet (2004), Deep structure of the West African continental margin (Congo, Zaire, Angola), between 5 degrees S and 8 degrees S, from reflection/refraction seismics and gravity data, *Geophysical Journal International*, 158, 529-553.
- Donval, J. P., J. L. Charlou, and L. Lucas (in press), Analysis of light hydrocarbons in marine sediments by Headspace Technique, *Chenometrics and Intelligent Laboratory Systems*.
- Droz, L., T. Marsset, H. Ondreas, M. Lopez, B. Savoye, and F. L. Spy-Anderson (2003), Architecture of an active mud-rich turbidite system: The Zaire Fan (Congo-Angola margin southeast Atlantic) : Results from Zaiango 1 and 2 cruises, *AAPG Bulletin*, 87, 1145-1168.
- Fenchel, T., and T. H. Blackburn (1979), *Bacteria and Mineral Cycling*, 225 pp., Academic Press, London.
- Fleischer, P., T. H. Orsi, M. D. Richardson, and A. L. Anderson (2001), Distribution of free gas in marine sediments: a global overview, *Geo-Marine Letters*, 21, 103-122.
- Gay, A., M. Lopez, P. Cochonat, D. Levache, G. Sermondadaz, and M. Seranne (2006a), Evidences of early to late fluid migration from an upper Miocene turbiditic channel revealed by 3D seismic coupled to geochemical sampling within seafloor pockmarks, Lower Congo Basin, *Marine and Petroleum Geology*, 23, 387-399.
- Gay, A., M. Lopez, H. Ondreas, J. L. Charlou, G. Sermondadaz, and P. Cochonat (2006b), Seafloor facies related to upward methane flux within a Giant Pockmark of the Lower Congo Basin, *Marine Geology*, 226, 81-95.

- Guillou-Frottier, C., and C. Jaupart (1995), On the effect of continent on mantle convection, *Journal of Geophysical Research*, 100, 24,217-224,238.
- Harmegnies, F., and J. Y. Landuré (2003), Mesures de flux thermique, in *ZaiAngo final report*, edited by Ifremer, Brest.
- Hovland, M., J. V. Gardner, and A. G. Judd (2002), The significance of pockmarks to understanding fluid flow processes and geohazards, *Geofluids*, 2, 127-136.
- Hovland, M., and A. G. Judd (1988), *Seabed pockmarks and seepages. Impact on geology, biology and marine environment*, Graham and Trotman, London.
- Hughen, K., J. Southon, S. Lehman, C. Bertrand, and J. Turnbull (2006), Marine-derived C-14 calibration and activity record for the past 50,000 years updated from the Cariaco Basin, *Quaternary Science Reviews*, 25, 3216-3227.
- Hughen, K. A., M. G. L. Baillie, E. Bard, J. W. Beck, C. J. H. Bertrand, P. G. Blackwell, C. E. Buck, G. S. Burr, K. B. Cutler, P. E. Damon, R. L. Edwards, R. G. Fairbanks, M. Friedrich, T. P. Guilderson, B. Kromer, G. McCormac, S. Manning, C. B. Ramsey, P. J. Reimer, R. W. Reimer, S. Remmele, J. R. Southon, M. Stuiver, S. Talamo, F. W. Taylor, J. van der Plicht, and C. E. Weyhenmeyer (2004), Marine04 marine radiocarbon age calibration, 0-26 cal kyr BP, *Radiocarbon*, 46, 1059-1086.
- Ishibashi, J., M. Sato, Y. Sano, H. Wakita, T. Gamo, and W. C. Shanks (2002), Helium and carbon gas geochemistry of pore fluids from the sediment-rich hydrothermal system in Escanaba Trough, *Applied Geochemistry*, 17, 1457-1466.
- Jähne, B., G. Heinz, and W. Dietrich (1987), Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water, *Journal of Geophysical Research*, 92, 10,767-710,776.
- Jean-Baptiste, P., F. Mantsi, A. Dapoigny, and M. Stievenard (1992), Design and performance of a mass spectrometric facility for measuring helium isotopes in natural waters and for low-level tritium determination by the <sup>3</sup>He ingrowth method, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes*, 43, 881-891.
- Judd, A. G. (2003), The global importance and context of methane escape from the seabed, *Geo-Marine Letters*, 23, 147-154.
- Kaul, N., J. P. Foucher, and M. Heesemann (2006), Estimating mud expulsion rates from temperature measurements on Hakon Mosby Mud Volcano, SW Barents Sea, *Marine Geology*, 229, 1-14.
- King, L. H., and B. MacLean (1970), Pockmarks on the Scotian shelf, *Geol Soc Am Bull*, 81, 3141-3148.
- Lucazeau, F., F. Brigaud, and J. L. Bouroullec (2004), High-resolution heat flow density in the lower Congo basin, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5.
- Lupton, J. E. (1983), Terrestrial Inert-Gases - Isotope Tracer Studies and Clues to Primordial Components in the Mantle, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 11, 371-414.

- Marton, L. G., G. C. Tari, and C. T. Lehmann (2000), Evolution of the Angolan passive margin, West Africa, with emphasis on post-salt structural styles, *Geophysical monography*, 115, 129-149.
- Mazurenko, L. L., and V. A. Soloviev (2003), Worldwide distribution of deep-water fluid venting and potential occurrences of gas hydrate accumulations, *Geo-Marine Letters*, 23, 162-176.
- Moulin, M., D. Aslanian, J. L. Olivet, I. Contrucci, L. Matias, L. Geli, F. Klingelhofer, H. Nouze, J. P. Rehault, and P. Unternehr (2005), Geological constraints on the evolution of the Angolan margin based on reflection and refraction seismic data (ZaiAngo project), *Geophysical Journal International*, 162, 793-810.
- Ohsumi, T., and Y. Horibe (1984), Diffusivity of He and Ar in Deep-Sea Sediments, *Earth and Planetary Science Letters*, 70, 61-68.
- Ondreas, H., K. Olu, Y. Fouquet, J. L. Charlou, A. Gay, B. Dennielou, J. P. Donval, A. Fifis, T. Nadalig, P. Cochonat, E. Cauquil, J. F. Bourillet, M. Le Moigne, and M. Sibuet (2005), ROV study of a giant pockmark on the Gabon continental margin, *Geo-Marine Letters*, 25, 281-292.
- Rabinowitz, P. D., and J. Labrecque (1979), The Mesozoic south Atlantic Ocean and evolution of its continental margins, *Journal of Geophysical Research*, 84, 5973-6002.
- Richter, T. O., S. van der Gaast, B. Koster, A. Vaars, R. Gieles, H. C. de Stigter, H. De Haas, and T. C. E. van Weering (2006), The Avaatech XRF Core Scanner: technical description and applications to NE Atlantic sediments, *Geological Society, London, Special Publications*, 267, 39-50.
- Sano, Y., and H. Wakita (1985),  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios of pore gases in pore waters, sites 583 and 584, *Initial Reports DSDP*, 87, 861-864.
- Savoie, B., P. Cochonat, R. Apprioual, O. Bain, A. Baltzer, V. Bellec, P. Beuzart, J. F. Bourillet, R. Cagna, M. Cremer, A. Crusson, B. Dennielou, D. Diebler, L. Droz, J. C. Ennes, G. Floch, M. Guiomar, F. Harmegnies, R. Kerbrat, B. Klein, H. Kuhn, J. Y. Landure, C. Lasnier, E. Le Drezen, J. P. Le Formal, M. Lopez, B. Loubrieu, T. Marsset, S. Migeon, A. Normand, H. Nouze, H. Ondreas, P. Pelleau, P. Saget, M. Seranne, J. C. Sibuet, R. Tofani, and M. Voisset (2000), Structure et evolution recente de l'eventail turbiditique du Zaire : premiers resultats scientifiques des missions d'exploration Zaiango1 & 2 (marge Congo-Angola), *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de la Terre et des Planetes*, 331, 211-220.
- Sayles, F. L., and W. J. Jenkins (1982), Advection of pore fluids through sediments in the equatorial east Pacific, *Science*, 217, 245-248.
- Seranne, M. (1999), Early Oligocene stratigraphic turnover on the west Africa continental margin: a signature of the Tertiary greenhouse-to-icehouse transition?, *Terra Nova*, 11, 135-140.
- Seranne, M., M. Seguret, and M. Fauchier (1992), Seismic Super-Units and Post-Rift Evolution of the Continental Passive Margin of Southern Gabon, *Bulletin De La Societe Geologique De France*, 163, 135-146.
- Von Herzen, R. P., and A. E. Maxwell (1959), The measurement of thermal conductivities of thermal conductivity of deep-sea sediments by a needle probe method, *Journal of Geophysical Research*, 64, 1557-1563.

## Chapitre V

Étude du volcan de boue Hakon Mosby et du  
glissement de Storegga sur la marge Norvégienne





## Mission Vicking

*19 mai-18 juin 2006, à bord du navire «Pourquoi Pas ?»*  
Projet européen HERMES



Légende : (à gauche) Récupération d'une carotte gravitaire ; (au milieu en haut) Prélèvement en tube de cuivre de l'eau d'une bouteille de la CTD/Rosette pour l'analyse de l'hélium ; (au milieu en bas) ROV Victor 6000 ; (en haut à droite) Hydrate de gaz massif ; (au milieu à droite) Système Pegaz pour prélever les bulles de gaz *in situ* ; (en bas à droite) Macro-faune sur des croûtes carbonatées, Storegga.

Organisée par le département de Géosciences Marines de l'Ifremer en association avec des partenaires du programme européen HERMES, la campagne Vicking s'est déroulée du 19 mai au 18 juin 2006 à bord du navire océanographique *Pourquoi Pas ?* sur la marge norvégienne. Cette mission avait pour but l'étude multidisciplinaire (géologie, géophysique, géotechnique, géochimie, biologie et microbiologie) de deux zones de circulation active de fluides froids, afin d'estimer leur impact sur la libération de méthane dans l'atmosphère, leur rapport avec la stabilité de pente et leur importance sur le développement des écosystèmes benthiques (Nouzé, *et al.*, 2007). Le 1<sup>er</sup> site est le flanc nord du glissement géant de Storegga, qui est caractérisé par la présence de BSRs (« Bottom Simulating Reflectors »), de cheminées sismiques et de nombreuses structures d'échappements de fluide sur le plancher océanique (principalement des pockmarks) (ex : Nouzé, *et al.*, 2004). Le 2<sup>nd</sup> site est le volcan de boue de Hakon Mosby (HMMV), véritable laboratoire naturel pour étudier les relations complexes entre les processus géologiques, géochimiques et microbiens alimentés par l'expulsion d'un mélange de sédiment, d'eau et de gaz (ex : Milkov, *et al.*, 2004) (Figure V. 1).

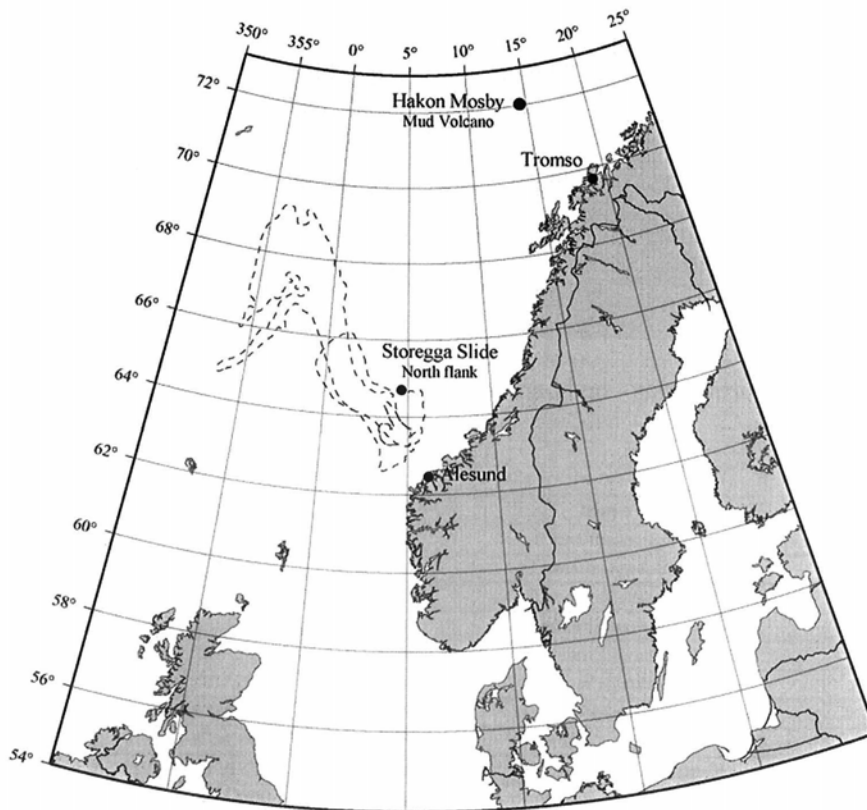


Figure V. 1 : Localisation des 2 sites d'étude de la mission Vicking au large de la Norvège : le flanc nord du glissement de Storegga et le volcan de boue Hakon Mosby.



## I. Le flanc nord du glissement de Storegga

### I.1. Situation géologique

La marge norvégienne est une marge passive volcanique. Suite au rifting initié vers la fin Jurassique-début Crétacé, la formation de la marge se termine par la déchirure continentale et l'ouverture de l'océan Atlantique Nord à la transition Paléocène-Eocène autour de 55 Ma (*Skogseid, et al., 2000*). De l'Eocène au Pliocène, des sédiments fins hémipélagiques se déposent sur la marge. Du Pliocène au Pléistocène, l'alternance de cycles glaciaires et interglaciaires entraîne le recouvrement à répétition du plateau continental par la calotte glaciaire feno-scandienne, qui charrie des débris minéraux (moraines). Un prisme épais de sédiments est ainsi déposé sur le plateau continental. D'après les enregistrements sédimentaires des sites ODP du plateau de Voring et de la marge de Svalbard, les glaciations majeures commencent autour de 2,6 Ma (*Jansen, et al., 1996; Jansen and Sjöholm, 1991*).

La zone de Storegga est bien connue pour son glissement géant de l'Holocène, un des plus grands glissements sous-marins découverts sur une pente continentale. Ce glissement a été cartographié sur plus de 800 km, depuis la cicatrice d'arrachement située sur la partie haute de la pente continentale vers 400 m de profondeur, jusqu'à la limite des sédiments déplacés dans la plaine abyssale du bassin norvégien à des profondeurs de 3600 m (*Bugge, et al., 1987*) (Figure V. 2a). Des études récentes concluent que la phase principale de glissement s'est produite il y a 8200 ans et a déplacé entre 2500 et 3500 km<sup>3</sup> de sédiment (*Haflidason, et al., 2005*).

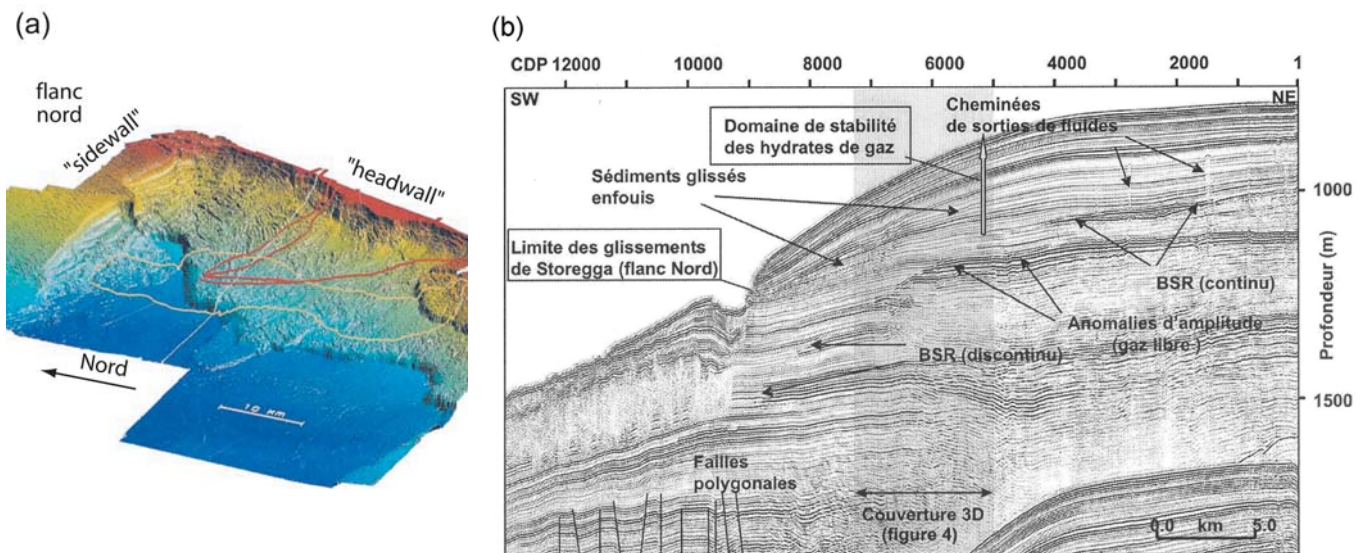


Figure V. 2: (a) Image 3D du glissement de Storegga sur la pente continentale de la marge norvégienne (<http://www.offshore-technology.com/projects/ormen/>); (b) Profil sismique réalisé sur le flanc nord montrant des BSRs, des cheminées sismiques et des failles polygonales (*Nouzé, et al., 2004*).

Sur le flanc nord des glissements de Storegga, des « Bottom Simulating Reflectors » (BSRs), indices géophysiques principaux synonymes de présence potentielle d'hydrates de gaz (chapitre I), ont été observés sur des profils sismiques haute résolution (*Bouriak, et al., 2000; Bunz, et al., 2003*) (Figure V. 2b). Cependant ce n'est qu'au cours de la campagne du navire océanographique Professor Logachev consécutive à la campagne Vicking que des hydrates de gaz ont été récupérés par carottage (*Ivanov, et al., 2007*). La dissociation d'hydrate de gaz consécutive à la dernière déglaciation est une des hypothèses pour expliquer le déclenchement des glissements de Storegga. La présence d'hydrates mais également de pockmarks associés à des cheminées sismiques (ex : *Hovland, et al., 2005*) indiquent une circulation active de fluides dans cette région (Figure V. 2b).

Les profils sismiques ont permis également d'observer un réseau de failles polygonales dans la formation de Kai, qui correspond à la couche de sédiments fins hémipélagiques datés du Miocène au Pliocène (*Berndt, et al., 2003*) (Figure V. 2b). Bien que les processus mis en jeu soient encore débattus, ces failles non tectoniques résultent de la contraction du sédiment et de l'expulsion des fluides interstitiels. Ce système semble contrôler la circulation des fluides à l'échelle régionale et pourrait être une source de fluides impliquée dans la formation des hydrates (*Bunz, et al., 2003*).

## I.2. Échantillonnage

Le navire océanographique *Pourquoi Pas ?* est équipé d'un carottier gravitaire (Küllenberg). Au cours de la mission Vicking, 3 carottages ont été réalisées sur le flanc nord du glissement de Storegga (Figure V. 3a), où une circulation de fluides active est indiquée par les observations sismiques (Figure V. 2b). La carotte KS-01 (279 cm de longueur) a été réalisée à 726 m de profondeur d'eau dans la zone Nyegga en périphérie du pockmark G11 (Figure V. 3b) associé à une cheminée sismique d'environ 200 m (*Hovland and Svensen, 2006*). Les carottes KS-02 (300 cm de longueur) et KSF-02 (262 cm de longueur) ont été réalisées respectivement à 729 m et 1009 m de profondeur d'eau. Elles sont chacune à proximité d'un dôme de boue (< 5 m de hauteur) associé à une grande cheminée sismique d'environ 900-1000 m (*Nouzé, et al., 2004*).

Après un découpage longitudinale des carottes, des prélèvements ont été effectués tous les 20-30 cm pour l'analyse des hydrocarbures volatils par la technique headspace et pour l'analyse des éléments majeurs des fluides interstitiels par chromatographie ionique. Ces techniques analytiques sont décrites dans les parties I.1. et I.2. du chapitre III. L'observation visuelle de ces carottes n'indique pas la présence d'hydrate de gaz, cependant il est à noter la présence de poches fluides sur les carottes KS-02 et KSF-02.

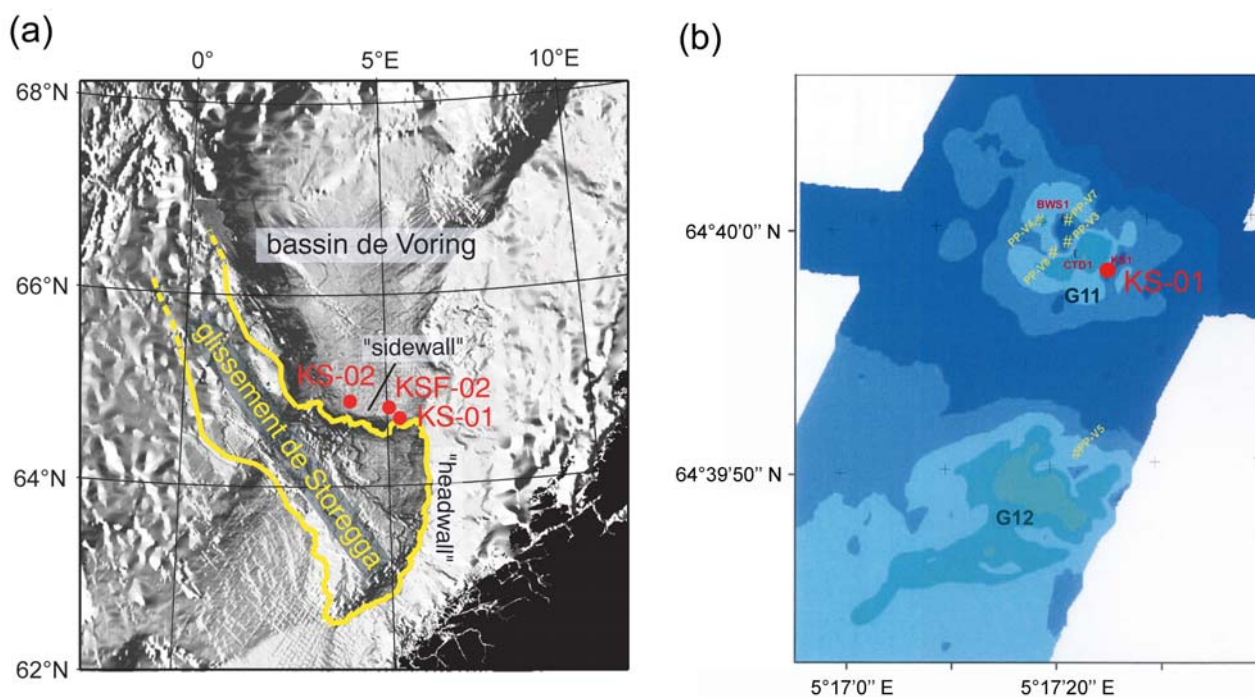
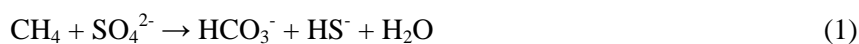


Figure V. 3 : (a) Position des carottes sur le flanc nord du glissement de Storegga sur la partie latérale de la cicatrice (carte modifiée d'après Bunz, *et al.*, 2003) ; (b) Position de la carotte KS-01 en périphérie du pockmark G11 (carte modifiée d'après Nouzé, *et al.*, 2007).

### I.3. Résultats et discussion

#### I.3.1. Profils du méthane et des sulfates des fluides interstitiels

La Figure V. 4 présente les profils de concentrations du méthane et des sulfates des fluides interstitiels des carottes récoltées sur le flanc nord du glissement de Storegga. Comme il a été détaillé dans la partie I.1.3 du chapitre II, le méthane qui migre vers le plancher océanique peut être oxydé dans les sédiments anoxiques par les sulfates de l'eau de mer qui diffusent vers le bas dans un consortium d'*archaea* et de bactéries sulfato-réductrices. C'est l'oxydation anaérobie du méthane (OAM), dont la réaction globale est :



Cette réaction permet la consommation à la fois du méthane et des sulfates à l'interface sulfate-méthane. Plus le flux de méthane est important, plus l'interface sulfate-méthane va être à faible profondeur (Borowski, *et al.*, 1996) (partie IV.2 du chapitre I).

Sur la carotte KS-01 de Storegga, les sulfates décroissent lentement, l'interface sulfate-méthane n'est pas atteinte et donc les concentrations en méthane sont nulles. Cette carotte est localisée en périphérie du pockmark G11 (Figure V. 3b). La circulation de fluide doit être focalisée au centre du pockmark, qui a montré être encore actif (ex : *Hovland and Svensen, 2006*). En revanche sur les carottes KS-02 et KSF-02 de Storegga, l'interface sulfate-méthane est à très faible profondeur (1,5-1,7 m), ce qui indique que l'OAM est le processus dominant de consommation des sulfates par les bactéries et donc que le flux de méthane est important.

Par rapport aux résultats du volcan de boue Hakon Mosby caractérisé par une forte advection des fluides interstitiels (Partie II.3.1, Figure V. 10), les concentrations de CH<sub>4</sub> sont du même ordre de grandeur, néanmoins l'interface sulfate-méthane est plus profonde que sur HMMV. Ces résultats suggèrent que l'advection est moins importante sur cette zone. Les carottes KS-02 et KSF-02 sont localisées chacune en périphérie d'un dôme de boue associé à une grande cheminée sismique, dont la base semble être au-dessous du BSR (*Nouzé, et al., 2007*). Le mode de transport dominant pourrait être la migration de gaz libre, peut-être le gaz libre piégé sous la base de la zone de stabilité des hydrates.

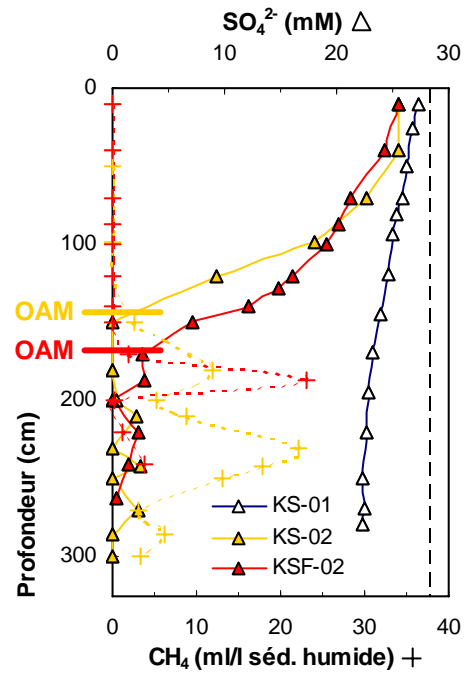


Figure V. 4 : Profils des concentrations des sulfates (triangles) et du méthane (croix) des fluides interstitiels des carottes de Storegga. La droite noire en pointillé indique la teneur en sulfate de l'eau de mer standard (IAPSO). Les concentrations nulles en méthane de la carotte KS-01 ne sont pas représentées sur ce graphique.

### I.3.2. Profils des ions majeurs Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>

La Figure V. 5 présente les profils des ions interstitiels des carottes de Storegga. Sur les profils des ions chlorures, les fluides des carottes KS-02 et KSF-02 présentent des concentrations légèrement inférieures à celle de l'eau de mer IAPSO et à celles de la carotte KS-01, qui n'a pas montré de circulation de fluide active. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la dissociation d'hydrate de gaz sous-jacent observé par les BSRs. En effet la dissociation d'hydrate dans le sédiment provoque la libération de molécules d'eaux qui vont diluer les eaux interstitielles et entraîner une baisse des teneurs en chlorures (*Ussler and Paull, 2001*). Les chlorures sont utilisés comme traceur de dilution, car ils sont considérés comme conservatifs dans les processus diagénétiques. Ce phénomène de dilution est également détectable sur les profils du sodium. La déshydratation de minéraux argileux, également facteur de dilution, est moins probable, car elle commence à partir de 50-60°C soit à partir de 1,7 km pour un gradient thermique normal de 30°/km, or les cheminées sismiques sur Storegga ne sont pas plus profondes que 1050 m (*Nouzé, et al., 2004*).

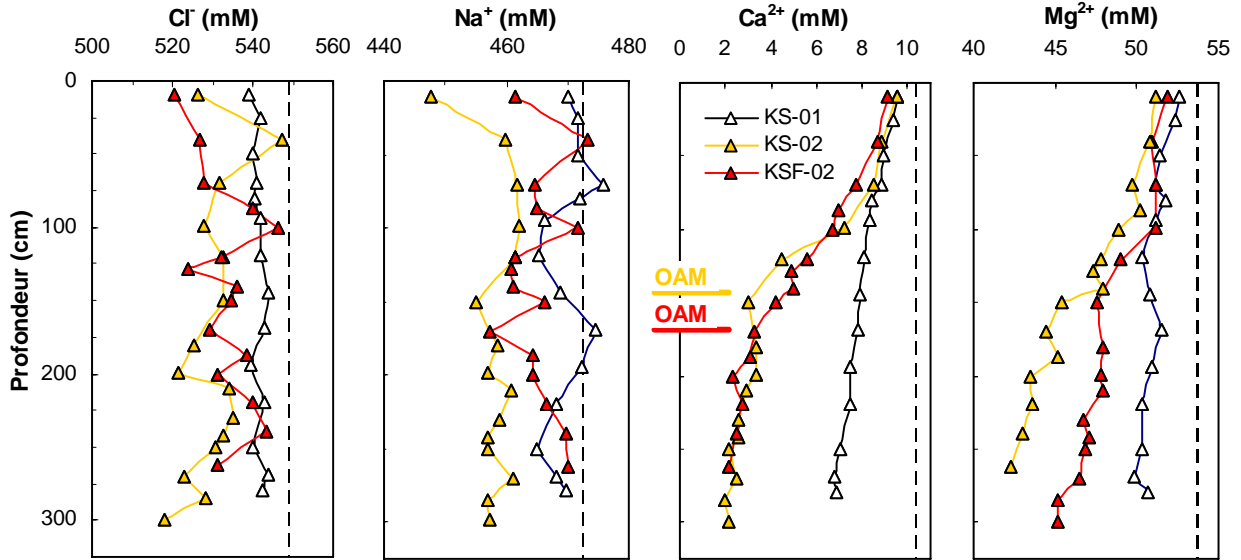


Figure V. 5 : Profils des ions majeurs  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  des fluides interstitiels des carottes de Storegga. Les droites noires en pointillé indiquent les concentrations standards de l'eau de mer (IAPSO).

La décroissance des ions calcium et magnésium (Figure V. 5) s'explique par la précipitation de carbonates authigéniques à l'interface sulfate-méthane (ex : *Raiswell*, 1988). En effet, l'OAM augmente l'alcalinité des fluides interstitiels par la production d'ions  $\text{HCO}_3^-$  (équation 1), qui réagissent avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  pour former de la calcite et de la dolomite selon les équations (2) et (3) :

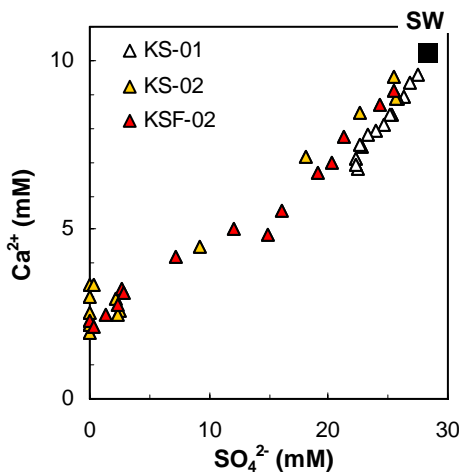
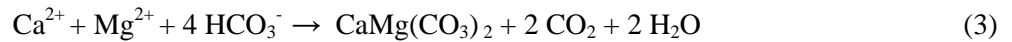


Figure V. 6 : Corrélations des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  des fluides interstitiels de Storegga. SW représente le pôle de l'eau de mer.

Ce processus est illustré par la Figure V. 6, qui montre bien que l'appauvrissement en calcium des fluides interstitiels de Storegga est corrélé à la consommation bactérienne des sulfates. Les sulfates semblent être le facteur limitant pour la formation des carbonates. Alors que sur HMMV, seuls des carbonates formés de calcite affleurent au niveau de la surface (*Milkov, et al., 2004*), des carbonates formés de calcite mais également de dolomite ont été trouvés sur le flanc nord de Storegga, (*Mazzini, et al., 2006*) et jusqu'à 2,5 m de profondeur lors de la mission Viking (*Nouzé, et al., 2007*), ce qui est en accord avec nos résultats.

## II. Le volcan de boue Hakon Mosby (HMMV)

### II.1. Situation géologique

Depuis sa découverte en 1989-1990 (Vogt, *et al.*, 1991), le volcan de boue Hakon Mosby (HMMV) est l'un des volcans de boue sous-marins les plus étudiés (ex : Milkov, *et al.*, 2004, Vogt, *et al.*, 1999). Localisé en mer de Norvège (~ 72°N et 14°43'E) à 1270 m de profondeur d'eau, il est de structure circulaire, avec un diamètre d'environ 1-1,5 km et une hauteur de seulement 5-10 m au dessus du plancher océanique.

HMMV est situé au dessus de la croûte océanique dont l'âge est estimé entre 33 et 37 Ma (Hjelstuen, *et al.*, 1999). La série sédimentaire épaisse d'au moins 6 km sous le volcan de boue comprend une couche de sédiments glaciaires d'environ 3,1 km (Hjelstuen, *et al.*, 1999). Cette couche correspond à l'éventail de Bear Island déposé durant la période fin Pliocène-Pléistocène et caractérisé par un fort taux de sédimentation atteignant 172 cm/ka (Fiedler and Faleide, 1996). L'éventail de Bear Island a été affecté par de grands glissements et HMMV se trouve sur l'escarpement d'un glissement qui s'est produit au Pléistocène entre 313 et 194 ka (Laberg and Vorren, 1993). D'après les profils sismiques, une discontinuité des réflecteurs est observée à l'aplomb du volcan de boue. Cette discontinuité acoustique, interprétée comme la présence de gaz dans le sédiment fluidifié, suggère la présence d'un conduit qui prendrait source à la base de la couche glaciaire, soit à environ 3,1 km de profondeur (Eldholm, *et al.*, 1999) (Figure V. 7.a).

Le centre géométrique du volcan de boue (partie nord du cratère) est caractérisé par de forts gradients thermiques avec des températures proches de 26°C dans les sédiments de surface (Kaul, *et al.*, 2006), la présence de boue fraîche riche en méthane (Milkov, *et al.*, 2004) et l'absence d'hydrate de gaz (Ginsburg, *et al.*, 1999). En contraste, la zone périphérique contient des hydrates de gaz (Ginsburg, *et al.*, 1999), présente en surface des nodules de carbonates authigéniques produit par l'oxydation anaérobie du méthane (Lein, *et al.*, 2000) et est recouverte de communautés chimiosynthétiques : en majorité d'un tapis bactérien (*beggiatoa*) dans le reste de la zone centrale et de tubes de ver (*pogonophora*) dans la partie surélevée (Jerosch, *et al.*, 2007). Cette zonation concentrique est une caractéristique majeure de HMMV (Milkov, *et al.*, 2004), ce qui semble être contrôlé par l'expulsion d'eau, de gaz et épisodiquement de boue accompagnée par un flux de chaleur élevé dans le cratère du volcan de boue (Feseker, *et al.*, 2007). Ginsburg *et al.* (1999) propose un modèle simple reliant la distribution des hydrates de gaz (Figure V. 7b) aux températures observées : au centre du volcan, la température élevée de la boue expulsée par le conduit empêche la stabilité des hydrates malgré une forte concentration en méthane; en dehors du centre, la migration du méthane vers des domaines de températures plus faibles permet la formation d'hydrate (Figure V. 7c).

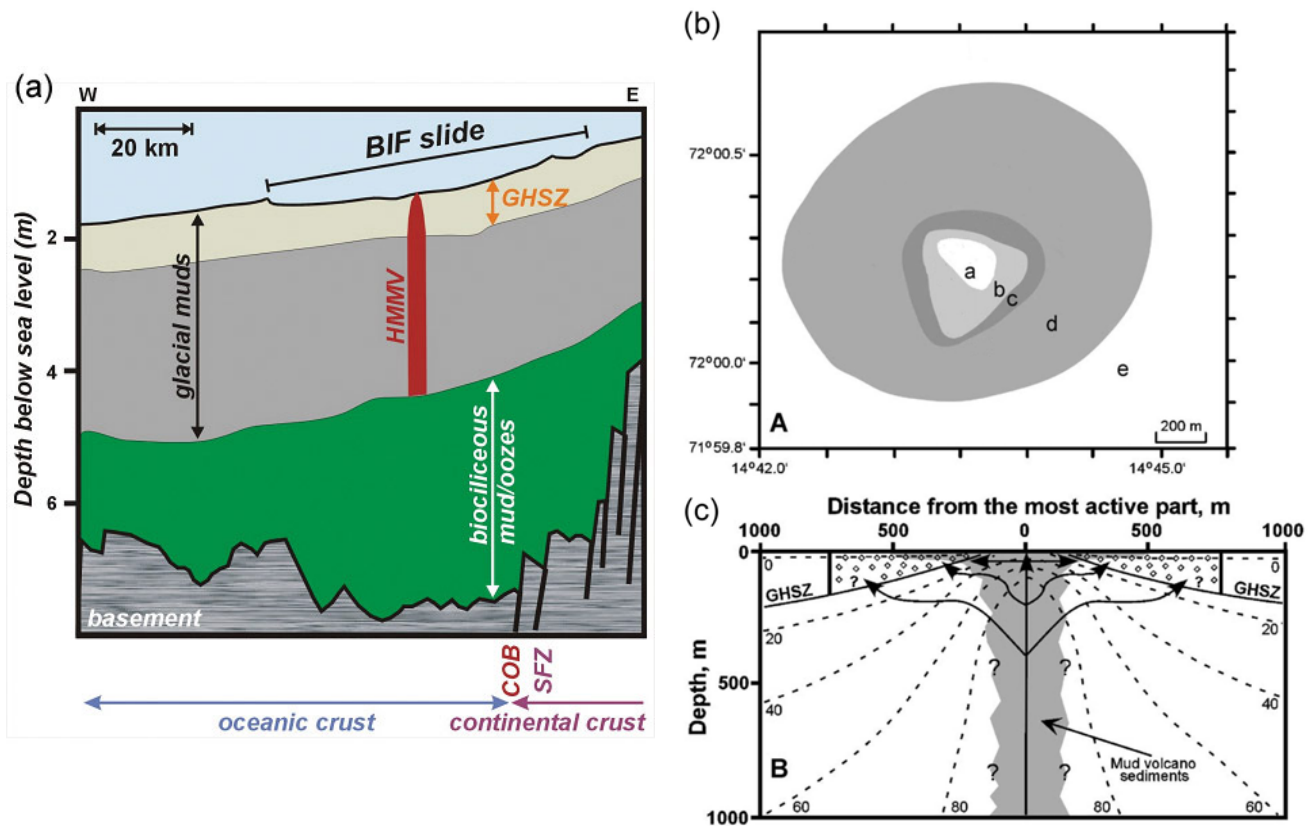


Figure V. 7 : (a) Localisation géologique de HMMV (Eldholm, et al., 1999; Hjelstuen, et al., 1999) (BIF : Bear Island Fan, GHSZ : Gas Hydrate Stability Zone, COB : Continent Ocean Boundary, SFZ : Senja Fracture Zone) ; (b) Variation de la proportion d'hydrate dans les sédiments : a et e, pas de gaz hydrate, b, quelques %, c, entre 10 et 20 %, d, entre 0 et 10 % ; (c) Modèle de stabilité des hydrates de gaz (Milkov et al., 2004 d'après Ginsburg, et al., 1999).

## II.2. Échantillonnage

Au dessus du site de HMMV, des CTD/Rosette ont été réalisées dans la colonne d'eau en utilisant un équipement SEABIRD 9/11<sup>+</sup> équipé d'un ensemble de 24 bouteilles de prélèvement de 12 litres (CTD : Conductivity Temperature Depth). Les bouteilles sont fermées durant la remontée à des profondeurs sélectionnées, dont la majorité comprise dans les 200 mètres au dessus du fond. Des prélèvements ont été effectués sur 2 CTD pour l'analyse de l'hélium dissous selon la méthode décrite dans la partie I.3. du chapitre III : la CTD-07 et la CTD-11 (Figure V. 9). La CTD-11 a été réalisée au dessus d'un panache de bulles repéré par l'échosondeur du navire comme

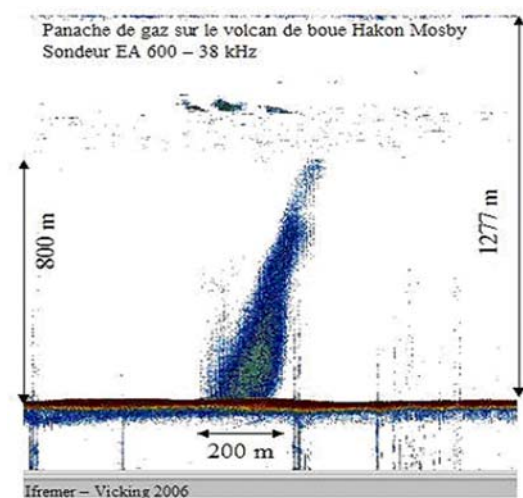


Figure V. 8 : Panache de gaz détecté grâce à l'échosondeur du navire sur HMMV.

celui de la Figure V. 8. Sur ces CTD, des prélèvements dans des ampoules en verre de 125 mL ont également été réalisés afin de déterminer les concentrations en méthane. Ces mesures ont été effectuées directement à bord par chromatographie en phase gazeuse avec extraction des gaz par la technique « purge and trap » (Charlou and Donval, 1993; Charlou, et al., 1998).

Plusieurs carottages ont été réalisés dans le volcan de boue Hakon Mosby. Certaines carottes sont remontées vides ou étaient trop liquides pour pouvoir être échantillonnées. Quatre carottes ont pu être étudiées : la KSF-08 (300 cm de longueur), la KSF-12 (167 cm), la KSF-13 (426 cm) et la KSF-14 (435 cm) (Figure V. 9). Juste après la découpe en tronçon des carottes, des prélèvements ont été réalisés aux extrémités de chaque tronçon pour l'analyse de l'hélium selon la nouvelle méthode développée et explicitée dans la partie II du chapitre III (Chaduteau, et al., 2007). Seules les carottes de plus de 3 m, c'est-à-dire la KSF-13 et la KSF-14, ont été échantillonnées pour obtenir au moins 3 mesures par carotte. Après la découpe longitudinale des carottes, des prélèvements ont été effectués tous les 20-30 cm pour l'analyse des éléments majeurs des fluides interstitiels sur les 4 carottes et pour l'analyse des hydrocarbures volatils uniquement sur la KSF-12 et la KSF-13. Aucun hydrate de gaz n'a été observé sur les carottes KSF-12 et KSF-13, cependant le sédiment de la KSF-13 bullait au moment de l'ouverture longitudinale. En revanche, les carottes KSF-08 et KSF-14 contenaient des paillettes d'hydrates ainsi que des morceaux de plusieurs centimètres.

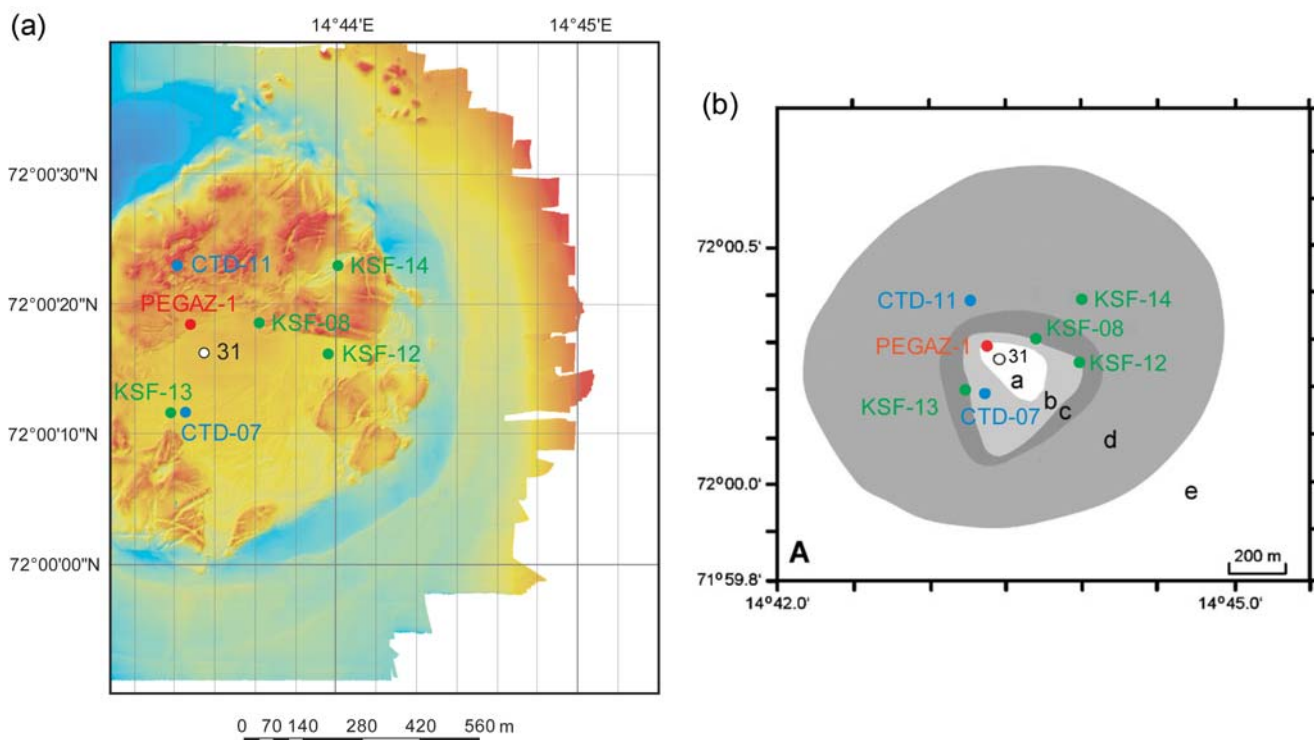


Figure V. 9 : Position des opérations (a) sur une carte microbathymétrique de HMMV obtenue au cours de la mission Vicking (bleu : - 1265 m, rouge : - 1250 m) ; (b) sur la carte de distribution des hydrates de gaz (Figure V. 7b). La station 31 est la carotte de la zone centrale, où Ginsburg et al. (1999) ont analysé les ions majeurs des fluides interstitiels.



Un morceau d'hydrate de la KSF-14 a été placé rapidement dans un réservoir en inox haute pression équipé d'une vanne étanche aux gaz. Ce réservoir a été fermé, placé dans un bain cryogénique à  $-80^{\circ}\text{C}$  pour stopper la décomposition de l'hydrate et connecté à une ligne de pompage. Après un pompage de quelques secondes pour évacuer l'air, le réservoir est relié à un extracteur de gaz. A pression ambiante et température croissante, l'hydrate se décompose et libère du gaz. Du gaz est alors extrait, séché et stocké dans des réservoirs métalliques (technique détaillée par *Charlou, et al.*, 2004). À partir d'un réservoir, le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  et le  $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$  ont été déterminés au laboratoire Isolab de Neerijnen au Pays-Bas. Des aliquotes de gaz sont également stockées dans des petits tubes de cuivre fermés hermétiquement par une pince métallique : échantillons HG-14A et HG-14B. Ces tubes ont été directement connectés au spectromètre de masse MAP215-50 au LSCE (partie I.3.3. du chapitre III) pour l'analyse des isotopes de l'hélium. L'extracteur de gaz a été également utilisé pour prélever une aliquote de gaz des bulles captées par le ROV avec le nouveau système Pegaz, système de prélèvement et de concentration de bulles de gaz *in situ* développé par Ifremer (*Charlou, et al.*, 2007), pour l'analyse de l'hélium : échantillon Pegaz-1 (Figure V. 9).

Des morceaux d'hydrate de la carotte KSF-08 ont été placés directement dans 2 gros tubes de cuivre. Le fond des tubes a été plongé dans de l'azote liquide. Les tubes ont été reliés à une pompe primaire à huile par un tube flexible, pompés pendant 1'30'' pour l'échantillon HG-08A et 15'' pour HG-08B et fermés hermétiquement par 2 pinces métalliques. Comme les petits tubes de cuivre, ce tube a été directement relié au spectromètre de masse pour l'analyse isotopique de l'hélium. La masse d'eau résiduelle des morceaux d'hydrate a pu être déterminée par différence de masse entre le tube avant analyse et le tube séché après analyse.

## II.3. Résultats et discussion

### II.3.1. Profils du méthane et des sulfates des fluides interstitiels

La Figure V. 10 présente les profils de concentrations du méthane et des sulfates des fluides interstitiels des carottes récoltées sur le volcan de boue de Hakon Mosby. Les concentrations de  $\text{CH}_4$  des carottes KSF-12 et KSF-13 sont élevées et comprises entre 1 et 37 ml/l de sédiment humide. Des concentrations de  $\text{CH}_4$  de 100 à 200 ml/l de sédiment humide ont été mesurées dans des sédiments de la zone centrale chaude (*Judd and Hovland*, 2007). Les carottes KSF-12 et KSF-13 sont en périphérie de cette zone (Figure V. 9b) et présentent des concentrations en  $\text{CH}_4$  plus faibles. Ces carottes ne contenaient pas visuellement d'hydrate de gaz, le méthane ne doit donc pas provenir de la dissociation d'hydrate. Ces résultats indiquent logiquement que le flux de méthane de ces carottes périphériques est plus faible que celui de la zone centrale.

Les concentrations de  $\text{CH}_4$  sont élevées tout le long des carottes, tandis que les sulfates disparaissent à très faible profondeur ( $< 50$  cm). Ces résultats suggèrent que le processus d'oxydation anaérobie du méthane (OAM) se produit à faible profondeur et qu'il ne permet pas la consommation totale du flux ascendant de méthane (Figure V. 10). En effet, d'après les études micro-biologiques (*de Beer, et al., 2006; Niemann, et al., 2006*), l'advection importante de fluides issus de la déshydratation de minéraux argileux et donc dépourvus de sulfate (*Ginsburg, et al., 1999*) limite la disponibilité de cet accepteur d'électrons pour l'oxydation du méthane. A partir de profils *in situ* de l'oxygène et des sulfures des 15 premiers centimètres de sédiment, *de Beer et al. (2006)* estiment des vitesses d'advection des fluides interstitiels de 3-6 m/an dans la zone centrale du volcan et de 0,3-1 m/an dans le reste du cratère, en accord avec les profils *in situ* de température qui permettent d'estimer une vitesse d'advection augmentant de moins de 1 m/an en bordure du cratère à plus de 4 m/an à l'approche du centre géométrique du volcan (*Feseker, et al., 2007*). En conséquence, l'OAM est inexistante dans la zone centrale du volcan, où l'advection est la plus importante ; elle se produit dans les 2-3 premiers centimètres de sédiments dans le reste du cratère recouvert d'un tapis bactérien (*beggiatoa* oxydant les sulfures) ; enfin elle se produit jusqu'à 70 cm de profondeur dans la zone surélevée recouverte de tubes de ver (*pogonophora*), qui bio-ventilent les sédiments en permettant la pénétration des sulfates de l'eau de mer (*de Beer, et al., 2006; Niemann, et al., 2006*). *Niemann et al. (2006)* montrent également que l'OAM ne permet qu'une consommation partielle du flux important de méthane ( $< 40\%$ ), en accord avec nos résultats qui montrent que le flux de méthane semble atteindre la surface sur les carottes KSF-12 et KSF-13, tandis que les sulfates sont tout de même détectables. En comparaison avec les résultats de Storegga (Figure V. 4), la profondeur de la disparition des sulfates et de l'OAM est difficile à estimer sur nos profils, il aurait fallu peut-être faire des prélèvements encore plus rapprochés. Cependant *de Beer et al. (2006)* ont comparé les mesures *in situ* des sulfures aux mesures *ex situ* des sulfates et ont montré que les profils des sulfates *ex situ* dans le cas de HMMV ne sont pas les plus appropriés pour estimer la profondeur de l'OAM, car les premiers centimètres de sédiments peuvent être mélangés à l'eau de mer lors de la récupération de la carotte.

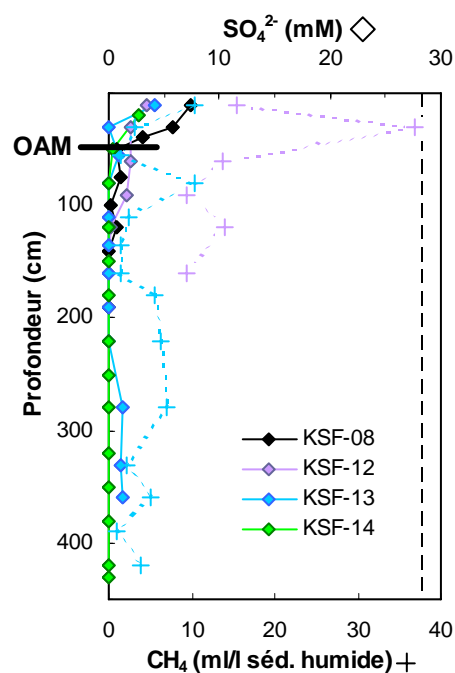


Figure V. 10 : Profils des concentrations des sulfates (losanges) et du méthane (croix) des fluides interstitiels des carottes de HMMV. La droite noire en pointillé indique la teneur en sulfate de l'eau de mer standard (IAPSO).

### II.3.2. Profils et corrélations des ions majeurs $\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$

Les profils des ions majeurs des carottes de HMMV sont présentés sur la Figure V. 11. Les concentrations de l'eau de mer y ont été ajoutées, ainsi que les concentrations de la carotte 31 (Ginsburg, *et al.*, 1999) située dans la zone centrale de HMMV (Figure V. 9) et caractéristiques du fluide du volcan de boue. Comme il a pu être observé sur d'autres volcans de boue (Hensen, *et al.*, 2007; Martin, *et al.*, 1996), les concentrations des ions majeurs de la carotte 31 sont relativement faibles par rapport à l'eau de mer. Ces faibles concentrations s'expliquent par un phénomène de dilution causée par la déshydratation de minéraux argileux (Ginsburg, *et al.*, 1999).

Hormis les concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  auxquelles nous nous intéresserons par la suite, les concentrations mesurées sur nos carottes sont caractéristiques du fluide du volcan de boue, sauf dans les premiers centimètres où les ions de l'eau de mer diffusent dans le sédiment à différentes profondeurs dans les carottes. Cela dépend essentiellement de la vitesse d'advection des fluides interstitiels. La pénétration de l'eau de mer semble plus profonde sur les carottes KSF-08 et KSF-14 contenant des hydrates de gaz, ce qui pourrait suggérer que la présence d'hydrate ralentit l'advection des fluides. Les carottes KSF-08 et KSF-14 présentent également un appauvrissement en ions chlorures par rapport à la carotte du centre, à partir d'au moins 140 cm et 50 cm de profondeur respectivement, ce qui corrèle avec la profondeur où les hydrates ont été visuellement observés, soit à partir de 130 cm et 30 cm. Comme la déshydratation des minéraux argileux, la dissociation d'hydrate est un facteur de dilution. Cet appauvrissement est aussi détectable sur les profils du sodium.

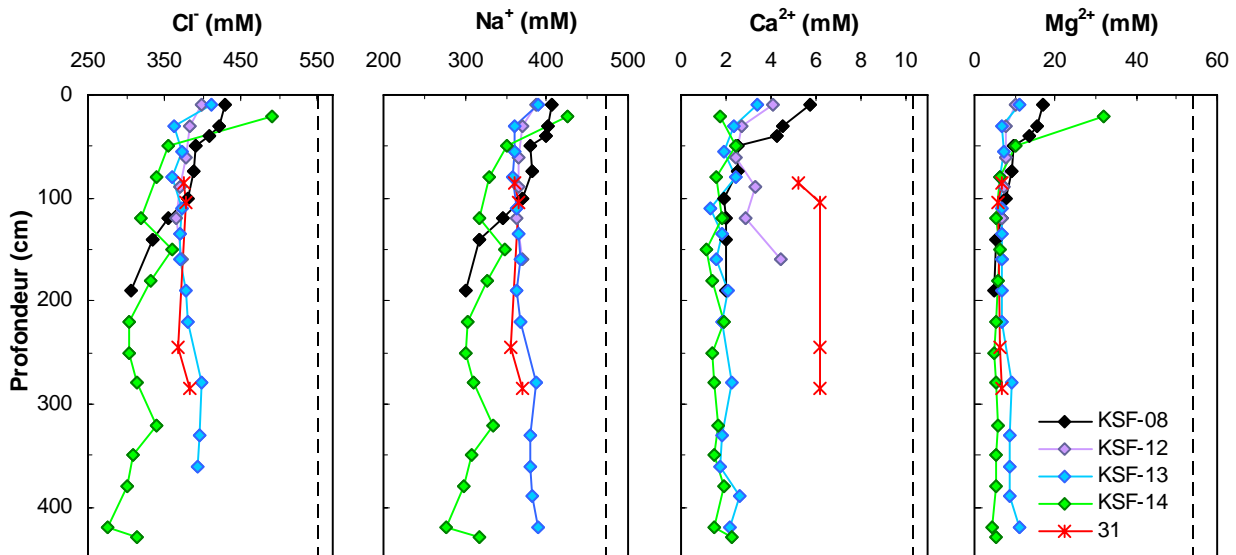


Figure V. 11 : Profils des ions majeurs  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  des fluides interstitiels des carottes de HMMV. Les droites noires en pointillé indiquent les concentrations standards de l'eau de mer (IAPSO). Les données de la carotte 31 localisée dans la zone centrale du volcan ont été ajoutées à titre de comparaison (Ginsburg, *et al.*, 1999).

Les ions chlorures sont considérés comme conservatifs au cours de la diagenèse et du métamorphisme. Ils sont soit dilués par la déshydratation des minéraux et les réactions de transformation ou par la dissociation d'hydrate de gaz, soit concentrés par la formation de phases hydratées dont les hydrates. Ainsi pour approfondir l'étude de l'origine et de la formation des fluides interstitiels de HMMV, la Figure V. 12 présente les concentrations en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  et le rapport Na/Cl en fonction des concentrations en Cl<sup>-</sup>.

La corrélation entre les concentrations en Cl<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup> des fluides de HMMV (Figure V. 12a) montre que les fluides de la zone centrale (station 31, *Ginsburg, et al.*, 1999) ne tombent pas sur la droite de mélange entre le pôle de l'eau de mer et le pôle de l'eau pure provenant de la déshydratation des minéraux. Nos échantillons reflètent donc un mélange entre 3 pôles : le fluide de HMMV, l'eau de mer et l'eau pure provenant de la dissociation d'hydrate. Les fluides de la carotte KSF-12 semblent bien refléter le fluide de HMMV avec un léger mélange avec l'eau de mer pour quelques échantillons. Les fluides des carottes KSF-08, KSF-13 et KSF-14 mettent en évidence une dilution due à la dissociation d'hydrate de gaz. Cette dilution est plus importante sur les carottes contenant visuellement des hydrates (KSF-08 et KSF-14), cependant ce phénomène est observé également sur la carotte KSF-13 qui bullait au moment de l'ouverture, ce qui pourrait donc être attribué à la dissociation de micro-paillettes d'hydrate. Pour expliquer pourquoi le fluide de HMMV et par conséquent nos échantillons sont au-dessus de la droite de mélange entre les pôles de l'eau de mer et de l'eau pure, la Figure V. 12b présente les rapports Na/Cl en fonction des concentrations en Cl<sup>-</sup>. Le fluide de HMMV et l'ensemble de nos échantillons se situent au-dessus de la droite de simple dilution, ce qui s'explique par l'apport de sodium lors de la transformation de la smectite en illite, un des processus de déshydratation des minéraux argileux (ex : *Hensen, et al.*, 2007). Ce processus se produit entre 60 et 150°C (*Freed and Peacor*, 1989) soit entre 2 et 5 km de profondeur avec un gradient géothermique normal de 30°C/km.

La corrélation entre les concentrations en Cl<sup>-</sup> et Mg<sup>2+</sup> (Figure V. 12d) montre également que nos échantillons représentent un mélange entre 3 pôles : l'eau de mer, l'eau pure provenant de la dissociation des hydrates et le fluide du volcan de boue appauvri en magnésium (*Ginsburg, et al.*, 1999). Les résultats de la composition des fluides interstitiels du site ODP 986 localisé à 600 km au nord de HMMV montrent que le magnésium à partir de 20 mètres de profondeur décroît jusqu'à une valeur minimale de 5 mM à une profondeur de 760-880 m, ce qui s'explique par l'altération de matériaux volcaniques dans le sédiment et l'interaction avec la croûte océanique sous-jacente (*Jansen, et al.*, 1996). Le réflecteur sismique R7 correspondant à la base de la couche glaciaire est estimé à environ 890 m de profondeur sur le site ODP 986 et à 3,1 km sous HMMV (*Hjelstuen, et al.*, 1999), ce qui suggère que les concentrations en magnésium doivent être également minimales à 3,1 km sous HMMV. Ces résultats sont donc en accord avec la profondeur suggérée de la source du volcan (Figure V. 7a). L'appauvrissement en Mg<sup>2+</sup> du fluide de HMMV explique pourquoi seuls des carbonates formés de calcite affleurent au niveau de la surface du volcan (*Milkov, et al.*, 2004), au contraire du flanc nord de Storegga où des carbonates formés de calcite mais également de dolomite ont été trouvés (*Mazzini, et al.*, 2006). Les données de Storegga ajoutées sur la Figure V. 12d illustrent bien la précipitation de dolomites qui se traduit par un appauvrissement en Mg<sup>2+</sup> des fluides.

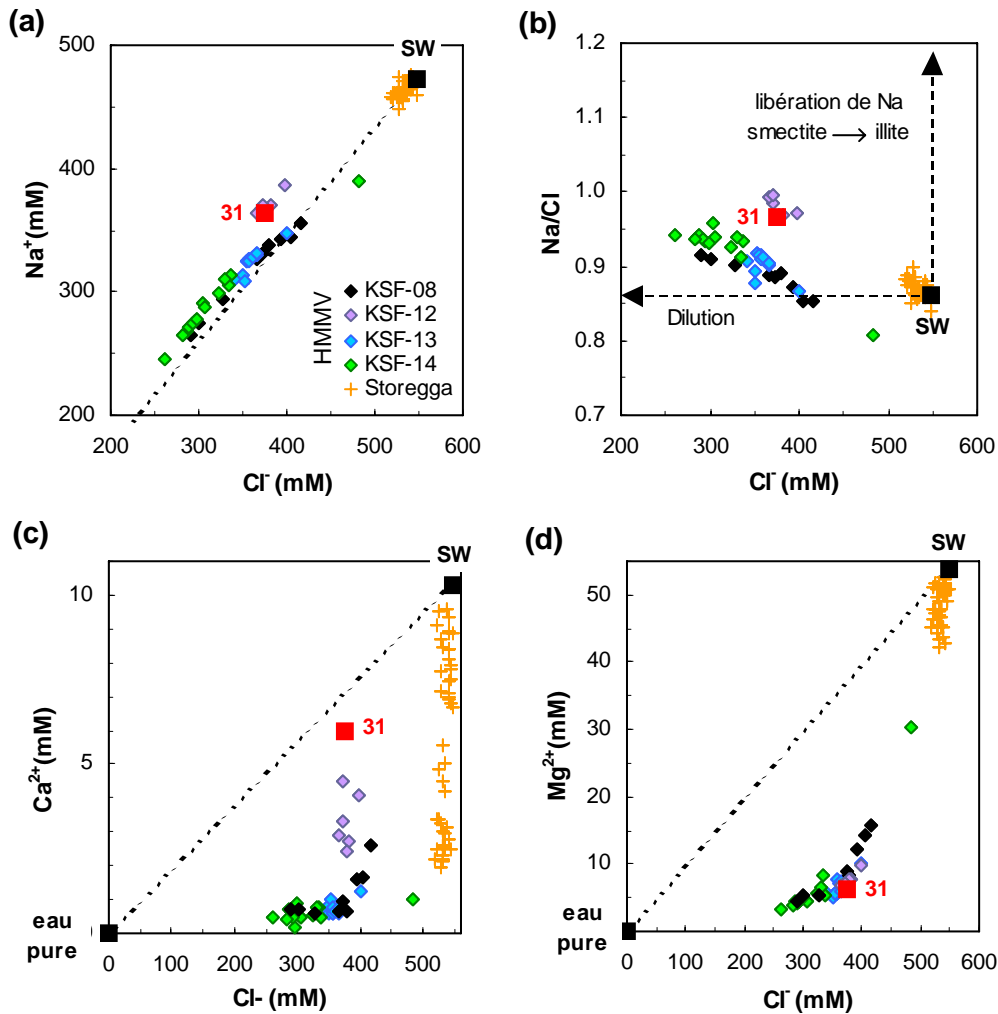


Figure V. 12 : Corrélations (a) des concentrations en  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ; (b) du rapport  $\text{Na}/\text{Cl}$  et de la concentration en  $\text{Cl}^-$  ; (c) des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  ; (d) des concentrations en  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  des fluides interstitiels de HMMV. SW représente le pôle de l'eau de mer. Sur (a), (c) et (d), les droites noires en pointillé représentent les droites de mélange entre les pôles de l'eau de mer et de l'eau pure. Sur (a), (b), (c) et (d), les données de *Ginsburg et al.* (1999) ont été ajoutées pour représenter le pôle potentiel du fluide de HMMV (carré rouge, station 31), ainsi que les données de Storegga à titre de comparaison.

Les profils de  $\text{Ca}^{2+}$  de nos carottes (Figure V. 11) présentent des concentrations plus faibles que celles de la carotte de la zone centrale (station 31, *Ginsburg, et al.*, 1999). Seule la carotte KSF-12 semble avoir des concentrations qui, avec la profondeur, tendent vers la valeur caractéristique du fluide de HMMV. La corrélation entre les concentrations en  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Ca}^{2+}$  (Figure V. 12c) montre qu'un mélange à 3 pôles ne suffit pas à expliquer la signature des fluides de nos carottes. Comme pour les fluides de Storegga, la précipitation de carbonates est le seul processus qui peut permettre d'expliquer ces appauvrissements en  $\text{Ca}^{2+}$ . La carotte KSF-12 semble donc avoir un taux de précipitation plus faible que les autres carottes. La précipitation de carbonates devrait être associée à l'oxydation anaérobie du méthane. Hors comme il a été vu précédemment, la profondeur de l'OAM sur HMMV se produit dans les 1ers centimètres de sédiments dans le cratère en dehors de la zone centrale et à moins de 70 cm de profondeur dans la partie surélevée (*de Beer, et al.*, 2006;

Niemann, et al., 2006). Le processus d'OAM ne semble donc pas pouvoir expliquer à lui seul nos profils. Malheureusement nos données limitées ne peuvent nous permettre de résoudre actuellement ce problème.

### II.3.3. Composition isotopique et origine du méthane

Dans l'hydrate de gaz de la carotte KSF-14, le méthane a un  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-60 \text{ ‰}$  (PDB) et un  $\delta\text{D}$  de  $-220 \text{ ‰}$  (SMOW). Ces résultats sont en accord avec les résultats de Lein et al. (1999), qui trouvent pour 9 hydrates de gaz de HMMV une valeur moyenne en  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-60,6 \text{ ‰}$  et en  $\delta\text{D}$  de  $-242 \text{ ‰}$ . De même, le méthane des eaux de fond du centre de HMMV ont montré une valeur moyenne en  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-61,6 \text{ ‰}$  (Damm and Budeus, 2003). D'après le diagramme réalisé par Schoell (1988), l'isotopie de l'échantillon HG-KSF-14 suggère une origine bactérienne du méthane par réduction du  $\text{CO}_2$  (Figure V. 13).

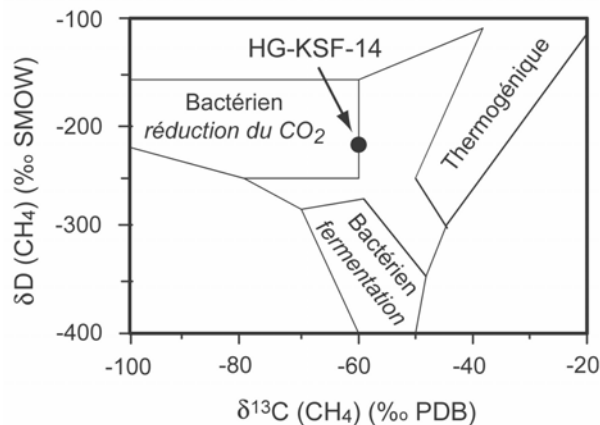


Figure V. 13 :  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta\text{D}$  du méthane de l'hydrate HG-KSF-14 représentés dans le diagramme de Schoell (1988), qui suggèrent une origine bactérienne par réduction du  $\text{CO}_2$ .

Un gaz bactérien est composé essentiellement de méthane et formera un gaz hydrate de structure I (Sloan, 1998) (voir partie II.1. du chapitre I). Le gaz émis par le volcan de boue Hakon Mosby est constitué de plus de 99,9 % de méthane (Sauter, et al., 2006) et les analyses par spectrométrie Raman des hydrates de gaz montrent qu'ils sont de structure I (Christophe Bourry, communication personnelle), ce qui indique également que le méthane est essentiellement d'origine bactérienne.

Cependant la présence d'une proportion de méthane thermogénique n'est pas improbable. Dans le diagramme de Schoell (1988) de la Figure V. 13, l'hydrate HG-KSF-14 est situé à la limite entre la zone du méthane bactérien généré par réduction du  $\text{CO}_2$  et la zone de mélange. Lein et al. (1999) pensent qu'il n'y a pas de méthane produit en grande quantité dans les sédiments glaciaires et donc que le méthane provient essentiellement de la couche hémipélagique situé à 3,1 km de profondeur (Figure V. 7a). Ils suggèrent que le méthane bactérien pourrait avoir le même  $\delta^{13}\text{C}$  que le méthane mesuré dans les sédiments hémipélagiques sur le site 644 du leg ODP 104 du plateau de Voring situé au nord du glissement de Storegga, c'est-à-dire entre  $-74,2 \text{ ‰}$  et  $-87 \text{ ‰}$  (Vuletich, et al., 1989). Si tel était le cas, le  $\delta^{13}\text{C}$  mesuré sur les hydrates de HMMV reflèterait le mélange entre un méthane bactérien du type Voring et un méthane thermogénique plus lourd que  $-50 \text{ ‰}$ , ce qui n'est pas inconcevable au regard des températures considérablement élevées de ce volcan de boue (Feseker, et al., 2007; Kaul, et al., 2006).

### II.3.4. Composition isotopique, concentration et origine de l'hélium

Le Tableau V. 1 présente les résultats en hélium obtenus sur les fluides interstitiels des carottes, sur les bulles récoltées par le système Pegaz et sur les hydrates de gaz.

Pour les fluides interstitiels des carottes, des concentrations de  $^{20}\text{Ne}$  en excès par rapport à l'eau de mer de fond sont un indicateur de la contamination atmosphérique lors de l'échantillonnage. Cet excès peut donc être utilisé pour corriger les concentrations de  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$  en utilisant les rapports atmosphériques  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  (0,3185) et  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ( $1,38 \times 10^{-6}$ ) selon les équations :

$$^4\text{He}_{\text{corrigé}} = ^4\text{He}_{\text{mesuré}} - (^{20}\text{Ne}_{\text{mesuré}} - ^{20}\text{Ne}_{\text{sw}}) \times (^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{atm}}$$
$$^3\text{He}_{\text{corrigé}} = ^3\text{He}_{\text{mesuré}} - (^{20}\text{Ne}_{\text{mesuré}} - ^{20}\text{Ne}_{\text{sw}}) \times (^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{atm}} \times (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{atm}}$$

Il n'y a pas eu de CTD de référence effectuée à l'extérieur du volcan de boue au cours de la mission Vicking. Pour le  $^{20}\text{Ne}$ , la composition de l'eau de mer a été moyennée sur les concentrations mesurées sur la CTD-11 comprises entre 1160 m et 1237 m de profondeur d'eau. Les valeurs de fond n'ont pas été prises en considération car elles semblent perturbées par les émissions du volcan (Figure V. 16b, partie suivante). La moyenne obtenue en  $^{20}\text{Ne}$  est de  $1,78 \times 10^{-7}$  cc/g. Pour l' $^4\text{He}$ , des mesures dans la colonne d'eau ont été réalisées en mer de Norvège au cours de la mission 61 du navire Meteor. La station 346 localisée à environ  $71^{\circ}39'\text{N}$  et  $3^{\circ}0'\text{E}$  est la plus proche de HMMV et présente à 1250 m de profondeur d'eau une concentration en  $^4\text{He}$  de  $4,16 \times 10^{-8}$  cc/g qui nous servira de référence (Schlosser, 1985).

Pour les bulles et les hydrates de gaz, les résultats présentés sont sans correction. Il ne peut pas y avoir de contamination atmosphérique pour les bulles puisqu'elles ont été captées à 1270 m de profondeur d'eau. Pour les hydrates de gaz, il est difficile de quantifier la contamination atmosphérique, car il n'est pas possible de connaître la concentration initiale en  $^{20}\text{Ne}$  des hydrates. Du néon a été détecté dans nos échantillons d'hydrate et pourrait provenir :

- des eaux interstitielles à partir desquelles l'hydrate se serait formé ;
- de bulles de gaz libre piégées dans la structure de l'hydrate (Winckler, *et al.*, 2002) ;
- de l'air piégé à la surface de l'hydrate lors de l'ouverture des carottes ;
- de la glace formée autour de l'hydrate : lorsque la carotte n'est plus dans le champ de stabilité des hydrates, la réaction endothermique de dissociation de l'hydrate entraîne la formation de glace formée à partir de l'eau issue de l'hydrate mais également des eaux interstitielles environnantes (Bohrmann, *et al.*, 2007).

L'option choisie est donc de présenter les résultats sans correction de néon pour les bulles et les hydrates. La correction a néanmoins été testée et ne change rien pour la comparaison et l'interprétation des résultats.

	Prof. (cm)	<sup>4</sup> He (ppm)	<sup>4</sup> He (10 <sup>-8</sup> cc/g)	±	correction (%)	R/Ra	R/Ra corrige	±	<sup>4</sup> He <sub>sw</sub> / <sup>4</sup> He	<sup>4</sup> He <sub>sw</sub> / <sup>4</sup> He corrige	±	<sup>4</sup> He/ <sup>20</sup> Ne	
carotte KSF-13	96	-	71.9	2.03	13.2	0.226	0.108	0.007	0.053	0.061	0.002	1.59	
	196	-	78.2	1.80	-	0.053	-	0.002	0.056	-	0.002	35.4	
	296	-	68.3	1.51	-	0.028	-	0.001	0.065	-	0.002	69.7	
	396	-	72.1	1.65	2.9	0.185	0.160	0.005	0.059	0.061	0.002	3.02	
carotte KSF-14	100	-	32.4	4.86	56.4	0.829	0.608	0.024	0.059	0.136	0.021	0.50	
	200	-	19.2	0.42	-	0.143	-	0.004	0.229	-	0.008	2.74	
	300	-	40.6	1.15	-	0.027	-	0.001	0.108	-	0.004	36.6	
bulles Pegaz-1		8.48	-	-		0.049		0.002	-		-	46.6	
	hydrates	HG-14A	0.18	-	-	non corrigé du néon	0.653	non corrigé du néon	0.021	-	non corrigé du néon	-	1.18
		HG-14B	0.22	-	-		0.736		0.027	-		-	1.14
		HG-08A	> 0.013	261	3.60		0.120		0.004	0.017		0.001	16.5
		HG-08B	> 0.001	11.4	0.19		0.135		0.004	0.385		0.012	1.91
SW	-	4.40	0.12	-		1.088		0.017		1.00	-	0.25	

Tableau V. 1 : Données des concentrations et des rapports isotopiques en hélium des fluides interstitiels des carottes, des bulles récoltées par le système Pegaz et des hydrates de gaz ( $R = {}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  et  $R_a =$  rapport atmosphérique).

#### II.3.4.1. Origine de l'hélium

La Figure V. 14a présente les rapports  $R/R_a$  ( $R = {}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  et  $R_a =$  rapport atmosphérique) en fonction des rapports  ${}^4\text{He}_{sw}/{}^4\text{He}$  pour les fluides interstitiels des carottes KSF-13 et KSF-14 et les hydrates de la carotte KSF-08, où la concentration en  ${}^4\text{He}$  a pu être calculée à partir de l'eau résiduelle des tubes. Les données de Zairov (chapitre IV) et du site ODP 1038 situé dans la dépression d'Escabana (*Ishibashi, et al., 2002*) ont été incluses à titre de comparaison. Comme les données de Zairov, l'ensemble des échantillons tombe sur une droite de mélange entre le pôle de l'eau de mer ( $R/R_a \sim 1$  ;  ${}^4\text{He}_{sw}/{}^4\text{He} = 1$ ) et une source de  ${}^4\text{He}$  purement radiogénique. L'échantillon prélevé à 1 m de profondeur sur la KSF-14 est situé au dessus de la droite, mais comme la correction de néon est de 56,4 % (Tableau V. 1), l'incertitude sur cet échantillon est très importante. Dans l'ensemble, nos échantillons ne présentent donc aucune tendance vers le pôle MORB ( $R/R_a \sim 8$ ), contrairement à ce qui a été observé pour le système hydrothermal recouvert de sédiments d'Escabana. Ces observations permettent de conclure qu'il n'y a pas de contribution d'hélium mantellique dans nos échantillons et indiquent la présence d'hélium dérivé de la désintégration radioactive de l'uranium et du thorium en provenance de la croûte océanique sous-jacente et de la colonne sédimentaire.

La Figure V. 14b permet de présenter les rapports  $R/R_a$  en fonction des rapports  ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$  de l'ensemble des échantillons, c'est-à-dire des carottes, des bulles et de tous les hydrates. Pour comparaison, les données de Zairov et d'Escabana y ont également été ajoutées. Ce graphique est une alternative pour démontrer que l'hélium de nos échantillons représente un mélange entre le pôle de l'eau de mer ( $R/R_a = 1,088$  ;  ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne} = 0,25$ ) et un pôle radiogénique avec un  $R/R_a$  faible et un  ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$  élevé. La différence du rapport  ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$  entre les hydrates de gaz de la carotte KSF-08 peut s'expliquer par un pompage plus court (15'')



pour l'échantillon HG-08B que pour l'échantillon HG-08A (1'30''). En effet l'échantillon le moins pompé (HG-08B) a un rapport  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  plus faible, ce qui est du probablement à un composant atmosphérique plus important.

A titre indicatif, les rapports R/Ra les plus radiogéniques mesurés dans la littérature sur des fluides interstitiels étaient de 0,101 à 90 m de profondeur au niveau du point triple du Chili (Torres, *et al.*, 1995) et de 0,154 à 287 m de profondeur dans la fosse du Japon (Sano, *et al.*, 1992). Bien que les contextes géologiques et sédimentologiques soient différents, les rapports encore plus radiogéniques observés sur les bulles et sur certains échantillons de fluides interstitiels de faible profondeur (< 400 cm) (Tableau V. 1) sont en accord avec une remontée profonde de gaz (Eldholm, *et al.*, 1999) sous forme de gaz libre et/ou par advection sous forme dissoute dans les eaux interstitielles.

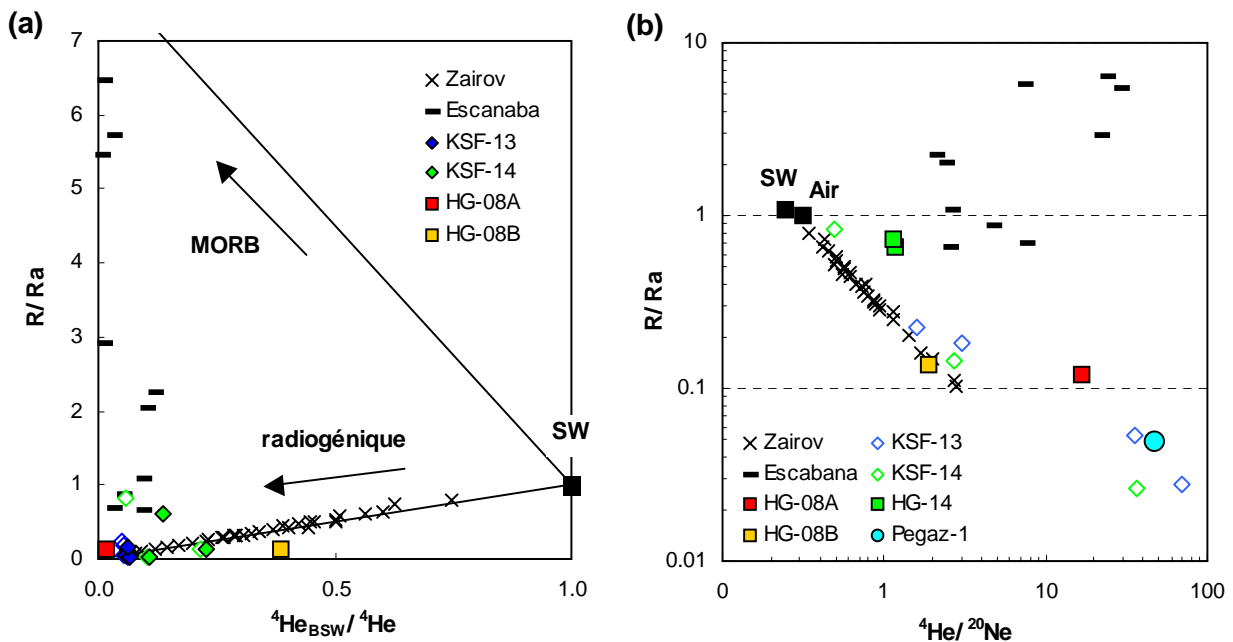


Figure V. 14 : (a) Rapports R/Ra en fonction des rapports  $^4\text{He}_{\text{sw}}/^4\text{He}$  des fluides interstitiels des carottes KSF-13 et KSF-14 et des hydrates de la carotte KSF-08 ; (b) Rapports R/Ra en fonction des rapports  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  de tous les échantillons. Les données de Zairov (chapitre IV) et d'Escanaba (Ishibashi, *et al.*, 2002) ont été ajoutées à titre de comparaison. Pour les carottes, les losanges vides représentent les données non corrigées du néon et les losanges pleins les données corrigées du néon. Les données des bulles et des hydrates sont sans correction de néon.

#### II.3.4.2. Concentration en hélium des fluides interstitiels des sédiments

La Figure V. 15a présente les profils de concentration en  $^4\text{He}$  en ccSTP/g dans les eaux interstitielles des carottes KSF-13 et KSF-14 de HMMV. Les concentrations sont bien au-dessus de la concentration de l'eau de mer en accord avec la présence d'une source de  $^4\text{He}$  radiogénique. A partir de la concentration de l'eau de mer, les concentrations en  $^4\text{He}$  n'augmentent pas linéairement avec la profondeur, comme cela a été observé sur les profils de Zairov, ce qui suggère que le mode de transport par diffusion n'est pas significatif dans ces

La Figure V. 15b présente à nouveau le profil de concentration de l' $^4\text{He}$  de la carotte KSF-13 zoomé à une échelle de concentration plus petite. Le profil de concentration du méthane y a été ajouté, ce qui permet d'observer que ces deux gaz présentent tous deux un profil en dents de scie. Il est bien connu que la plupart des hydrocarbures légers (jusqu'à 95 %) sont perdus pendant la récupération des carottes riches en gaz et hydrates de gaz et ces profils en dents de scie sont souvent observés pour le méthane analysé ex situ (ex : *Hensen, et al., 2007*). La dépressurisation lors de la remontée de la carotte entraîne la dissociation des hydrates ainsi qu'une baisse du seuil de solubilité des gaz, dont une partie passe en phase gazeuse lorsque les eaux interstitielles sont saturées en gaz. L'hélium étant très volatil migre dans la phase gazeuse. Le caractère aléatoire des prélèvements peut expliquer ces profils en dents de scie : les zones échantillonnées peuvent être plus ou moins dégazées et plus ou moins de bulles peuvent être prélevées. Les mesures en hélium et en méthane sont donc des concentrations limites inférieures. Au contraire des carottes prélevées à l'extérieur et en périphérie du pockmark actif Regab (Chapitre IV), les profils en  $^4\text{He}$  des carottes prélevées à l'intérieur du volcan de voue de Hakon Mosby ne sont pas idéales pour calculer des vitesses d'advection, car les carottes sont sursaturées en gaz.

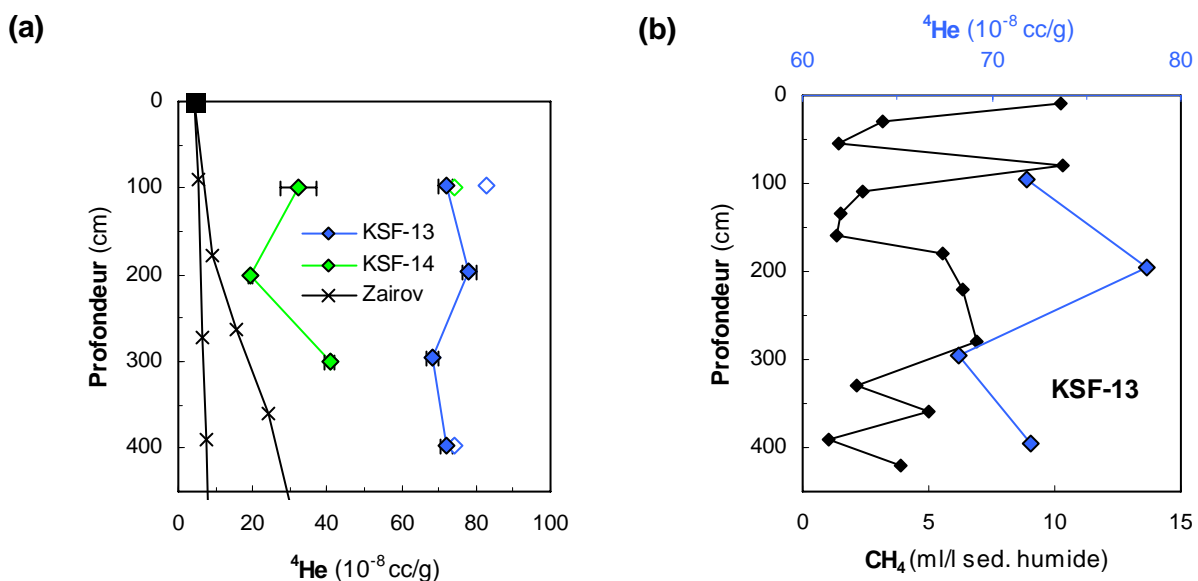


Figure V. 15 : (a) Profil des concentrations en  $^4\text{He}$  des carottes KSF-13 et KSF-14. Les losanges vides représentent les données non corrigées du néon. Les données de Zairov (chapitre IV) et d'Escabana (*Ishibashi, et al., 2002*) ont été ajoutées à titre de comparaison. ; (b) Profils des concentrations en  $^4\text{He}$  et  $\text{CH}_4$  de la carotte KSF-13.

Malgré ces problèmes de dégazage, il apparaît néanmoins que les concentrations en  $^4\text{He}$  des fluides interstitiels de la carotte KSF-13 soient plus élevées que celles de la KSF-14 (Figure V. 15a). La KSF-13 est située dans le cratère du volcan tandis que la KSF-14 est dans la partie surélevée (Figure V. 9a). Une

concentration plus faible en  $^4\text{He}$  dans la KSF-14 pourrait s'expliquer par une vitesse d'advection des fluides interstitiels plus faible dans la partie surélevée, comme *Feseker et al.* (2007) l'ont proposé d'après les profils de température *in situ*. Des morceaux d'hydrates de gaz ont été observés dans la KSF-14, tandis que la KSF-13 contient seulement des micro-palettes d'après la corrélation des concentrations en  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Na}^+$  (Figure V. 12a). Comme pour les chlorures, la dissociation des hydrates lors de la remontée de la carotte pourrait diluer les concentrations en  $^4\text{He}$ , selon l'hypothèse que l'hélium est exclu de la structure de l'hydrate (*Winckler, et al.*, 2002) ; hypothèse sur laquelle nous reviendrons dans la partie suivante. Ce processus serait donc plus important sur la KSF-14. Enfin la dissociation des hydrates pourrait également favoriser la perte de l'hélium dans la phase gazeuse et donc affecter plus fortement la KSF-14.

#### II.3.4.3. Concentration en hélium des bulles et des hydrates de gaz

D'après les résultats compilés dans le Tableau V. 1, la proportion d'hélium dans les hydrates de gaz de la carotte KSF-14 est très faible comparativement à celle des bulles récoltées par le système Pegaz (*Charlou, et al.*, 2007), ce qui peut suggérer que les bulles ne proviennent pas de la dissociation d'hydrate. D'après la Figure V. 9b, les bulles sont localisées à proximité voire au-dessus de la zone centrale du volcan, où la température est trop élevée pour la stabilité des hydrates (*Ginsburg, et al.*, 1999). Associées à un rapport R/Ra très radiogénique, ces bulles pourraient provenir du gaz libre émis par le conduit du volcan. Cependant ceci reste au rang des hypothèses, car le caractère très volatil des gaz rares implique que les bulles s'enrichissent en hélium, alors que le méthane en sursaturation se dissout progressivement dans l'eau de mer (*Holzner, et al.*, 2007). Ces processus ne peuvent être quantifiés dans cette étude.

Une question majeure est de savoir d'où provient l'hélium de signature radiogénique des échantillons d'hydrates. Il pourrait provenir (1) des eaux interstitielles à partir desquelles l'hydrate s'est formé, (2) de la glace formée autour de l'hydrate au cours de la remontée de la carotte (*Bohrmann, et al.*, 2007) ou (3) de bulles de gaz libre piégées dans la structure de l'hydrate (*Winckler, et al.*, 2002).

*Winckler et al.* (2002) ont pu échantillonner le cœur d'hydrates massifs ( $0,7 \text{ m}^3$ ) récoltés sur l'«Hydrate Ridge» et ainsi s'affranchir d'une contamination éventuelle des fluides interstitiels. A partir de faibles proportions d'hélium comprises entre 0,0003 et 0,009 ppm, ils en concluent que l'hélium est exclu de la structure des hydrates. Cependant en supposant que la solubilité de l'hélium dans un hydrate en équilibre avec l'eau de mer est la même que celle dans l'eau douce ( $\sim 5 \cdot 10^{-8} \text{ cc/g}$ ) (*Weiss*, 1971) et en considérant qu' $1 \text{ m}^3$  d'hydrate libère  $164 \text{ m}^3$  de gaz et  $0,8 \text{ m}^3$  d'eau (*Kvenvolden*, 1998), la proportion d'hélium dans l'hydrate serait de 0,00024 ppm ( $5 \cdot 10^{-8} \times 0,8 / 164 \times 10^6$ ). Les études expérimentales et théoriques montrent que les molécules de diamètre inférieur à 0,35 nm (diamètre de la plus petite cavité d'un hydrate de structure I) ne peuvent pas stabiliser la structure de l'hydrate (ex : *Dyadin, et al.*, 1999), ce qui est le cas de l'hélium et du néon, mais pas des gaz rares plus lourds (argon, krypton, xénon). Bien que l'hélium ne puisse pas stabiliser une cage d'hydrate, les proportions mesurées par *Winckler et al.* (2002) ne permettent pas de conclure que

l'hélium est exclu de l'eau à partir de laquelle l'hydrate se forme. L'hypothèse, que l'hélium provient des eaux interstitielles à partir desquelles l'hydrate s'est formé (1), ne peut donc pas être rejetée.

La glace formée autour de l'hydrate lors de sa remontée est une source d'hélium radiogénique fort probable (2). Cependant elle ne permet pas d'expliquer la grande différence de concentration entre les hydrates HG-08A et HG-08B issus de la même carotte ( $261 \cdot 10^{-8}$  et  $11,4 \cdot 10^{-8}$  cc/g respectivement), sachant que l'hydrate HG-08A a été pompé beaucoup plus longtemps que l'hydrate HG-08B (1'30'' contre 15''). En considérant alors l'hypothèse que du gaz libre pourrait être piégé comme une impureté dans l'hydrate de gaz (3), un calcul approximatif peut être effectué pour estimer le volume de ce gaz. Le volume d'hélium dans le tube HG-08A était de  $3,31 \times 10^{-5}$  ccSTP. En considérant que le gaz piégé a une proportion d'hélium du même ordre de grandeur que les bulles Pegaz-1 soit de 8,48 ppm, le volume total du gaz piégé dans les conditions P, T standards serait de  $3,78 \text{ cm}^3$ . En se replaçant dans les conditions de pression de formation des hydrates, c'est-à-dire à au moins 1270 m de profondeur d'eau soit à 128 bar, ce volume ne représenterait une microbulle de  $0,03 \text{ cm}^3$ . Cette hypothèse pourrait donc être une explication pour expliquer la différence de concentration entre les 2 hydrates de la carotte KSF-08.

La concentration dans l'hydrate HG-08A de  $261 \times 10^{-8}$  cc/g peut paraître importante. Une estimation minimale de la proportion d'hélium peut être calculée pour les hydrates HG-08A et HG-08B. Sachant qu' $1 \text{ m}^3$  d'hydrate libère  $164 \text{ m}^3$  de gaz et  $0,8 \text{ m}^3$  d'eau (Kvenvolden, 1998), les masses d'eau résiduelle des tubes, respectivement de 12,29 g et 6,82 g, permettent de remonter au volume maximale de gaz dans les tubes, soit  $2519 \text{ cm}^3$  et  $1398 \text{ cm}^3$ . À partir du volume mesuré d'hélium dans le tube, on estime une proportion minimale de 0,013 ppm pour HG-08A et de 0,001 ppm pour HG-08B. Ce calcul bien qu'approximatif suggère que la proportion en hélium est plus faible dans les hydrates de la KSF-08 que dans la KSF-14 (0,18 et 0,22 ppm, Tableau V. 1), ce qui pourrait s'expliquer par un temps de pompage plus court, de seulement quelques secondes pour l'hydrate de la KSF-14. Ce calcul confirme également la faible proportion d'hélium dans les hydrates par rapport aux bulles Pegaz-1. Ainsi l'hélium pourrait peut-être permettre de distinguer les bulles provenant de la remontée de gaz libre de celles provenant de la dissociation d'hydrate, comme il est déjà utilisé pour tracer la présence d'hydrate dans le permafrost (ex : Erzinger, et al., 2006).

### II.3.5. Méthane et hélium dans la colonne d'eau

La Figure V. 16a présente les profils de concentration en méthane des CTD-07 et CTD-11. Au cours d'une mission en juillet 1999 sur HMMV, Damm et Budeus (2003) avaient mesuré des concentrations en méthane entre 35,8 nl/l et 7681 nl/l dans les eaux de fonds de HMMV (entre 4 et 6 m au-dessus du volcan). Les concentrations les plus élevées ont été trouvées au-dessus de la zone centrale chaude et sans hydrate de gaz et reflètent les émissions directes de méthane en provenance du cratère du volcan de boue d'Hakon Mosby (Damm and Budeus, 2003). La CTD-07 a été réalisée à proximité de cette zone centrale (Figure V. 9b). La valeur mesurée la plus élevée sur cette CTD est de 6537 nl/l à 1249 m de profondeur d'eau. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur maximale trouvée par Damm et Budeus (2003). Ceci

indique que le méthane de la CTD-07 doit provenir également du gaz émis par le conduit et suggère que l'activité du volcan de boue est semblable à celle de 1999. Cependant *Feseker et al.*(2007) ont montré d'après les profils de température *in situ* que l'activité du volcan était plus faible en 2005 par rapport à 2003 et 2006. L'expulsion des fluides interstitiels pourrait être plus ou moins constante dans le temps et la différence des gradients de température pourrait s'expliquer par le caractère épisodique des expulsions de boue fraîche plus ou moins récentes selon la mission.

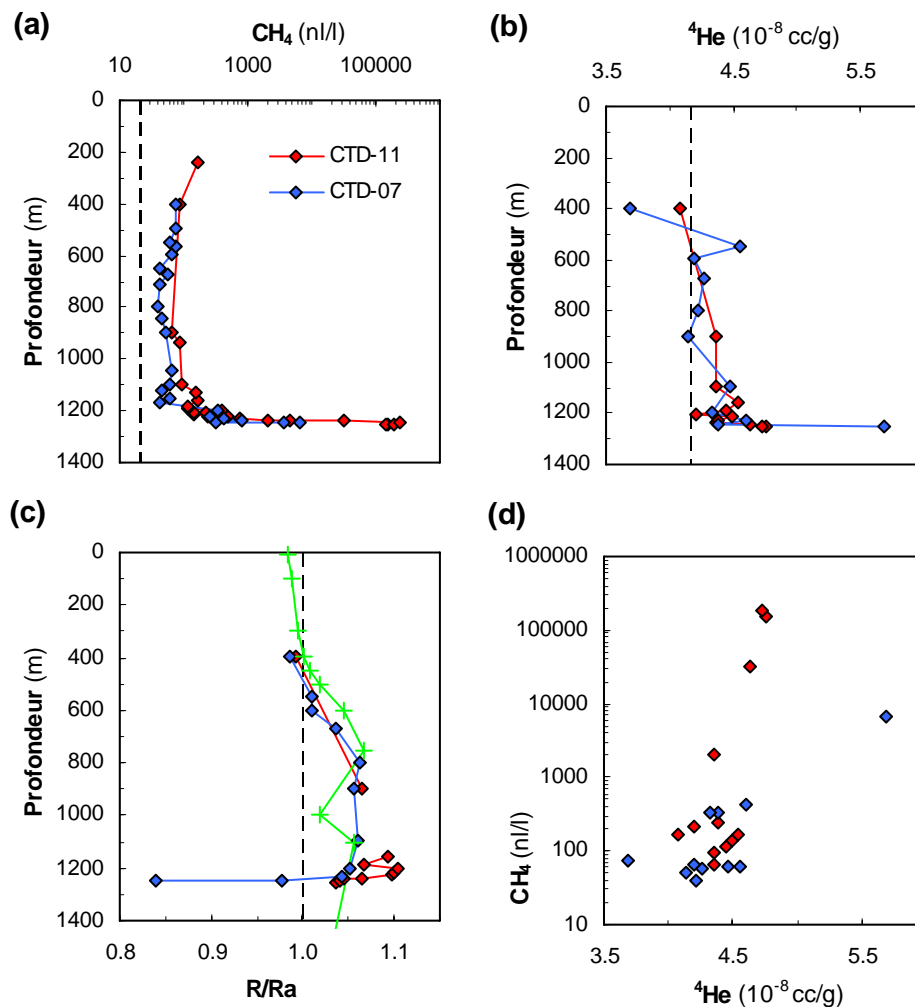


Figure V. 16 : (a) Profil de la concentration en  $\text{CH}_4$  en fonction de la profondeur d'eau de la CTD-07 et de la CTD-11 ; (b) Profil de la concentration en  $^4\text{He}$  ; (c) Profil du rapport  $R/R_a$  ; (d) Concentration en  $\text{CH}_4$  en fonction de la concentration en  $^4\text{He}$ . Les droites noires en pointillé représentent (a) le bruit de fond en  $\text{CH}_4$  de la région ( $\sim 20$  nl/l), (b) la concentration en  $^4\text{He}$  mesurée à 1250 m de profondeur d'eau ( $4,16 \cdot 10^{-8}$  cc/g, station 346,  $\sim 71^\circ 39' \text{N}$  et  $3^\circ 0' \text{E}$ , *Schlosser*, 1985) et (c) le rapport atmosphérique ( $R/R_a = 1$ ). Sur (c), la courbe verte représente le rapport  $R/R_a$  de la station 346 (*Schlosser*, 1985).

La CTD-11 est clairement située au-dessus de la zone de sédiments contenant des hydrates (Figure V. 9b). Elle a été réalisée au-dessus d'un panache de bulles repéré par l'échosondeur du navire comme celui de la Figure V. 8. La valeur la plus élevée de cette CTD atteint plus de  $235 \mu\text{l/l}$  à 1247 m de profondeur d'eau.

*Sauter et al.* (2006) avaient également repéré un panache du même type et mesuré des concentrations atteignant 10  $\mu\text{mol/l}$  (224  $\mu\text{l/l}$ ) avec des CTD et une valeur de 126  $\mu\text{mol/l}$  (2822  $\mu\text{l/l}$ ) avec un prélèvement ROV. A partir des observations visuelles avec le ROV, ils suggèrent que ce panache contenait des bulles enveloppées d'une pellicule d'hydrate (ex : *Topham*, 1984) ainsi que des flocons d'hydrate. La hauteur de ces panaches (750-800 m au-dessus du volcan) correspondrait à la limite du champ de stabilité des hydrates dans la colonne d'eau (*Sauter, et al.*, 2006). Ces bulles et particules d'hydrate peuvent provenir de la dissociation d'hydrate mais aussi de gaz libre piégé ou non sous les hydrates, car des fluides chauds saturés en méthane émis dans la colonne d'eau froide ( $-0,9^\circ\text{C}$ ) peuvent également former des flocons d'hydrates.

La Figure V. 16b présente les profils de concentration en  $^4\text{He}$  des CTD. Alors que les bouteilles de fond de la CTD-11 (1251-1252 m) présentent un léger enrichissement en  $^4\text{He}$  ( $\sim 4,7 \cdot 10^{-8}$  cc/g) par rapport à la moyenne de l'eau de mer estimée dans cette région, la bouteille de fond de la CTD-07 (1249 m) présente un enrichissement plus conséquent ( $> 5,69 \cdot 10^{-8}$  cc/g). La CTD-07 a été réalisée à proximité de la zone centrale de HMMV (Figure V. 9b) et les données en méthane ont suggéré que cette CTD pourrait refléter le gaz émis par le conduit du volcan. La valeur plus élevée mesurée sur la bouteille de fond doit donc refléter l'émission d'hélium radiogénique du conduit du volcan de boue. Ceci est confirmé par la Figure V. 16c, qui montre que le rapport R/Ra est de signature radiogénique (0,84). La Figure V. 16d illustre que les 2 CTD ne présentent pas les mêmes corrélations entre les concentrations en  $\text{CH}_4$  et les concentrations en  $^4\text{He}$ . En effet, bien que la CTD-11 présente des concentrations beaucoup plus importantes en méthane que la CTD-07, il n'y a pas d'enrichissement significatif en  $^4\text{He}$ . En considérant que la proportion d'hélium est très faible dans les hydrates, l'absence d'un enrichissement en  $^4\text{He}$  sur la CTD-11 pourrait indiquer que le panache de bulles, dans lequel la CTD a été réalisée, serait la conséquence de la dissociation d'hydrate. Cependant d'après *Holzner et al.* (2007), le caractère très volatil de l'hélium implique qu'il migre dans les bulles, alors que le méthane en sursaturation se dissout progressivement dans l'eau de mer. Le positionnement des CTD n'étant pas très précis à cause des courants, la CTD-11 pourrait être en dehors du panache de bulles. Les profils d' $^4\text{He}$  et de  $\text{CH}_4$  pourraient alors suggérer un appauvrissement en hélium et un enrichissement en méthane dissous dans les eaux environnantes du panache de bulles (*Holzner, et al.*, 2007).

Sur la Figure V. 16c qui présente les profils des rapports R/Ra des CTD, le profil des mesures de la station 346 de la mission 61 du navire Meteor (*Schlosser*, 1985) a été ajouté à titre de référence. Comme sur nos CTD, les rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  plus élevés que le rapport atmosphérique de la station 346 ne s'expliquent pas par une contribution d' $^3\text{He}$  mantellique mais par la présence de  $^3\text{He}$  dérivé de la désintégration du tritium en concentration importante dans l'Atlantique Nord (ex : *Schlosser, et al.*, 1995).

### **III. Conclusion**

Sur le flanc nord de Storegga, la chimie des fluides interstitiels confirme que les grandes cheminées sismiques (900-1000 m) sont des zones actives de circulation de fluide, avec une interface sulfate-méthane à

faible profondeur associée à la précipitation de carbonates de calcite et de dolomite. L'association de concentrations en méthane aussi élevées que sur HMMV et d'une interface sulfate-méthane plus profonde suggère une vitesse d'advection des fluides plus faible. De légers appauvrissements des chlorures pourraient indiquer la dissociation d'hydrates sous-jacents. Le mode de transport dominant du méthane peut être la migration sous forme de gaz libre.

Sur le volcan de boue Hakon Mosby, la chimie des fluides interstitiels des sédiments indique une faible diffusion des ions majeurs de l'eau de mer et de fortes concentrations en  $^4\text{He}$ , ce qui confirme une advection très importante sur l'ensemble du volcan. En accord avec les études micro-biologiques, l'OAM n'est pas assez efficace pour stopper la totalité du flux de  $\text{CH}_4$ , dont les concentrations restent très élevées à proximité de la surface. Un flux de  $\text{CH}_4$  plus faible en dehors de la zone centrale et un flux d' $^4\text{He}$  plus faible sur la zone surélevée que dans le cratère semblent être en accord avec une vitesse d'advection qui diminue entre la zone centrale, le reste du cratère et la zone surélevée. Cependant le flux plus faible d' $^4\text{He}$  dans la carotte contenant visuellement des hydrates et localisée dans la zone surélevée pourrait s'expliquer également par la dissociation d'hydrate lors de la remontée de la carotte qui doit favoriser la perte d'hélium dans la phase gazeuse.

Des rapports R/Ra très radiogéniques, un enrichissement des fluides en sodium libéré dans la transformation de la smectite en illite et de faibles concentrations en magnésium sont en accord avec une origine profonde des fluides de HMMV suggérée par les études sismiques à 3,1 km. La signature isotopique du méthane indique une formation bactérienne par réduction du  $\text{CO}_2$ , cependant un mélange avec du méthane thermogénique n'est pas improbable au vue des températures considérablement élevées du volcan et de la grande profondeur de sa source. Une signature mantellique des fluides n'a pas été mise en évidence par la géochimie des isotopes de l'hélium.

Les concentrations de méthane dans la colonne d'eau indiquent une activité de la zone centrale semblable à celle de 1999. Les études thermiques de HMMV ont cependant suggéré une activité variable selon les années, ce qui pourrait plutôt être relié aux expulsions épisodiques de boue qu'à une expulsion très variable des fluides interstitiels. Des événements épisodiques émettent également de grands panaches de bulles (750-800 m au-dessus du volcan) avec des concentrations en méthane exceptionnelles. Les proportions élevées d'hélium dans les bulles Pegaz à proximité de la zone centrale par rapport à celles des hydrates de gaz pourraient indiquer que les bulles proviennent du gaz libre émis par le conduit du volcan plutôt que de la dissociation d'hydrate. A l'inverse, l'absence dans le grand panache de bulles d'un enrichissement en hélium, comme il a pu être observé au dessus de la zone centrale, pourrait suggérer que ce panache provient de la dissociation d'hydrate. L'hélium pourrait être ainsi utilisé comme traceur de la présence et de la dissociation d'hydrate. Toutefois, le caractère volatil de l'hélium qui tend à migrer dans la phase gazeuse laisse ces suggestions au rang des hypothèses.

## **Bibliographie**

- Berndt, C., S. Bunz, and J. Mienert (2003), Polygonal fault systems on the mid-Norwegian margin: a long-term source for fluid flow, *Geological Society, London, Special Publications*, 216, 283-290.
- Bohrmann, G., W. F. Kuhs, S. A. Klapp, K. S. Techmer, H. Klein, M. M. Murshed, and F. Abegg (2007), Appearance and preservation of natural gas hydrate from Hydrate Ridge sampled during ODP Leg 204 drilling, *Marine Geology*, 244, 1-14.
- Borowski, W. S., C. K. Paull, and W. Ussler (1996), Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate, *Geology*, 24, 655-658.
- Bouriak, S., M. Vanneste, and A. Saoutkine (2000), Inferred gas hydrates and clay diapirs near the Storegga Slide on the southern edge of the Voring Plateau, offshore Norway, *Marine Geology*, 163, 125-148.
- Bugge, T., S. Befring, R. H. Belderson, T. Eidvin, E. Jansen, N. H. Kenyon, H. Holtedahl, and H. P. Sejrup (1987), A Giant 3-Stage Submarine Slide Off Norway, *Geo-Marine Letters*, 7, 191-198.
- Bunz, S., J. Mienert, and C. Berndt (2003), Geological controls on the Storegga gas-hydrate system of the mid-Norwegian continental margin, *Earth and Planetary Science Letters*, 209, 291-307.
- Chaduteau, C., E. Fourré, P. Jean-Baptiste, A. Dapoigny, D. Baumier, and J. L. Charlou (2007), A new method for quantitative analysis of helium isotopes in sediment pore-waters, *Limnology and Oceanography : Methods*, 5, 425-432.
- Charlou, J. L., and J. P. Donval (1993), Hydrothermal Methane Venting between 12°N and 26°N Along the Mid-Atlantic Ridge, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 98, 9625-9642.
- Charlou, J. L., J. P. Donval, C. Bourry, C. Chaduteau, N. Lanteri, L. Bignon, J. P. Foucher, and H. Nouzé (2007), Gas bubbles and gas hydrates sampling from Hakon Mosby Mud Volcano – Preliminary results – VICKING cruise (2006), *Geophysical Research Abstracts, EGU 2007*.
- Charlou, J. L., J. P. Donval, Y. Fouquet, H. Ondreas, J. Knoery, P. Cochonat, D. Levache, Y. Poirier, P. Jean-Baptiste, E. Fourre, and B. Chazallon (2004), Physical and chemical characterization of gas hydrates and associated methane plumes in the Congo-Angola Basin, *Chemical Geology*, 205, 405-425.
- Charlou, J. L., Y. Fouquet, H. Bougault, J. P. Donval, J. Etoubleau, P. Jean-Baptiste, A. Dapoigny, P. Appriou, and P. A. Rona (1998), Intense CH<sub>4</sub> plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20' N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 62, 2323-2333.
- Damm, E., and G. Budeus (2003), Fate of vent-derived methane in seawater above the Hakon Mosby mud volcano (Norwegian Sea), *Marine Chemistry*, 82, 1-11.
- de Beer, D., E. Sauter, H. Niemann, N. Kaul, J. P. Foucher, U. Witte, M. Schlüter, and A. Boetius (2006), In situ fluxes and zonation of microbial activity in surface sediments of the Håkon Mosby Mud Volcano, *Limnology and Oceanography*, 51, 1315-1331.



- Dyadin, Y. A., E. Y. Aladko, A. Y. Manakov, F. V. Zhurko, T. V. Mikina, V. Y. Komarov, and E. V. Grachev (1999), Clathrate formation in water-noble gas (hydrogen) systems at high pressures, *Journal of Structural Chemistry*, 40, 790-795.
- Eldholm, O., E. Sundvor, P. R. Vogt, B. O. Hjelstuen, K. Crane, A. K. Nilsen, and T. P. Gladchenko (1999), SW Barents Sea continental margin heat flow and Hakon Mosby Mud Volcano, *Geo-Marine Letters*, 19, 29-37.
- Erzinger, J., T. Wiersberg, and M. Zimmer (2006), Real-time mud gas logging and sampling during drilling, *Geofluids*, 6, 225-233.
- Feseker, T., J. P. Foucher, and F. Harmegnies (2007), Fluid flow or mud eruptions? Sediment temperature distributions on Hakon Mosby mud volcano, SW Barents Sea slope, *Marine Geology*, *In Press, Accepted Manuscript*.
- Fiedler, A., and J. I. Faleide (1996), Cenozoic sedimentation along the southwestern Barents Sea margin in relation to uplift and erosion of the shelf, *Global and Planetary Change*, 12, 75-93.
- Freed, R. L., and D. R. Peacor (1989), Variability in Temperature of the Smectite Illite Reaction in Gulf-Coast Sediments, *Clay Minerals*, 24, 171-180.
- Ginsburg, G. D., A. V. Milkov, V. A. Soloviev, A. V. Egorov, G. A. Cherkashev, P. R. Vogt, K. Crane, T. D. Lorenson, and M. D. Khutorskoy (1999), Gas hydrate accumulation at the Hakon Mosby Mud Volcano, *Geo-Marine Letters*, 19, 57-67.
- Haflidason, H., R. Lien, H. P. Sejrup, C. F. Forsberg, and P. Bryn (2005), The dating and morphometry of the Storegga Slide, *Marine and Petroleum Geology*, 22, 123-136.
- Hensen, C., M. Nuzzo, E. Hornibrook, L. M. Pinheiro, B. Bock, V. H. Magalhaes, and W. Bruckmann (2007), Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz - indications for hydrothermal imprint, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71, 1232-1248.
- Hjelstuen, B. O., O. Eldholm, J. I. Faleide, and P. R. Vogt (1999), Regional setting of Hakon Mosby Mud Volcano, SW Barents Sea margin, *Geo-Marine Letters*, 19, 22-28.
- Holzner, C. P., D. F. McGinnis, C. J. Schubert, R. Kipfer, and D. M. Imboden (2007), Noble gas anomalies related to high-intensity methane gas seeps in the Black Sea, *Earth and Planetary Science Letters*, *In Press, Accepted Manuscript*.
- Hovland, M., and H. Svensen (2006), Submarine pingoes: Indicators of shallow gas hydrates in a pockmark at Nyegga, Norwegian Sea, *Marine Geology*, 228, 15-23.
- Hovland, M., H. Svensen, C. F. Forsberg, H. Johansen, C. Fichler, J. H. Fossa, R. Jonsson, and H. Rueslatten (2005), Complex pockmarks with carbonate-ridges off mid-Norway: Products of sediment degassing, *Marine Geology*, 218, 191-206.
- Ishibashi, J., M. Sato, Y. Sano, H. Wakita, T. Gamo, and W. C. Shanks (2002), Helium and carbon gas geochemistry of pore fluids from the sediment-rich hydrothermal system in Escanaba Trough, *Applied Geochemistry*, 17, 1457-1466.

Ivanov, M., V. Blinova, E. Kozlova, G. K. Westbrook, A. Mazzini, T. A. Minshull, and H. Nouzé (2007), First sampling of gas hydrate from the Vøring plateau, *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 88, 209-212.

Jansen, E., M. E. Raymo, and P. Blum (1996), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, College Station, TX, vol.162.

Jansen, E., and J. Sjöholm (1991), Reconstruction of Glaciation over the Past 6 Myr from Ice-Borne Deposits in the Norwegian Sea, *Nature*, 349, 600-603.

Jerosch, K., M. Schluter, J.-P. Foucher, A.-G. Allais, M. Klages, and C. Edy (2007), Spatial distribution of mud flows, chemoautotrophic communities, and biogeochemical habitats at Hakon Mosby Mud Volcano, *Marine Geology*, 243, 1-17.

Judd, A., and M. Hovland (2007), *Seabed fluid flow. The impact on geology, biology and the marine environment*, 1st ed., Cambridge University Press.

Kaul, N., J. P. Foucher, and M. Heesemann (2006), Estimating mud expulsion rates from temperature measurements on Hakon Mosby Mud Volcano, SW Barents Sea, *Marine Geology*, 229, 1-14.

Kvenvolden, K. A. (1998), A primer on the geological occurrence of gas hydrate, *Geological Society, London, Special Publications*, 137, 9-30.

Laberg, J. S., and T. O. Vorren (1993), A Late Pleistocene Submarine Slide on the Bear Island Trough Mouth Fan, *Geo-Marine Letters*, 13, 227-234.

Lein, A. Y., N. V. Pimenov, A. S. Savvichev, G. A. Pavlova, P. R. Vogt, Y. A. Bogdanov, A. M. Sagalevich, and M. V. Ivanov (2000), Methane as a source of organic matter and carbon dioxide of carbonates at a cold seep in the Norway sea, *Geochemistry International*, 38, 232-245.

Martin, J. B., M. Kastner, P. Henry, X. LePichon, and S. Lallement (1996), Chemical and isotopic evidence for sources of fluids in a mud volcano field seaward of the Barbados accretionary wedge, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 101, 20325-20345.

Mazzini, A., H. Svensen, M. Hovland, and S. Planke (2006), Comparison and implications from strikingly different authigenic carbonates in a Nyegga complex pockmark, G11, Norwegian Sea, *Marine Geology*, 231, 89-102.

Milkov, A. V., P. R. Vogt, K. Crane, A. Y. Lein, R. Sassen, and G. A. Cherkashev (2004), Geological, geochemical, and microbial processes at the hydrate-bearing Hakon Mosby mud volcano: a review, *Chemical Geology*, 205, 347-366.

Niemann, H., T. Losekann, D. de Beer, M. Elvert, T. Nadalig, K. Knittel, R. Amann, E. J. Sauter, M. Schluter, M. Klages, J. P. Foucher, and A. Boetius (2006), Novel microbial communities of the Hakon Mosby mud volcano and their role as a methane sink, *Nature*, 443, 854-858.

Nouzé, H., I. Contrucci, J.-P. Foucher, B. Marsset, Y. Thomas, E. Thereau, A. Normand, E. Le Drezen, S. Didailler, J.-P. Regnault, S. Le Conte, S. Guidart, W. Lekens, S. Dean, and A. Throo (2004), Premiers

résultats d'une étude géophysique sur le flanc nord des glissements de Storegga (Norvège), *Comptes Rendus Géosciences*, 336, 1181-1189.

Nouzé, H., M. C. Fabri, and s. s. party (2007), *Vicking cruise report. Cold seeps on the norwegian margin. Associated ecosystem.*, Ifremer ed.

Raiswell, R. (1988), Chemical model for the origin of minor limestone-shale cycles by anaerobic methane oxidation, *Geology*, 16, 641-644.

Sano, Y., M. Sakamoto, J. Ishibashi, H. Wakita, and R. Matsumoto (1992), Helium isotope ratios of pore gases in deep-sea sediments, in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, edited by K. A. Pisciotta, J. C. Ingle, M. T. Von Breyman and J. Barron, pp. 747-751.

Sauter, E. J., S. I. Muyakshin, J. L. Charlou, M. Schluter, A. Boetius, K. Jerosch, E. Damm, J. P. Foucher, and M. Klages (2006), Methane discharge from a deep-sea submarine mud volcano into the upper water column by gas hydrate-coated methane bubbles, *Earth and Planetary Science Letters*, 243, 354-365.

Schlosser, P. (1985), *Ozeanographische Anwendungen von Spurenstoffmessungen im Mittelmeerausstrom und im Europaischen Nordmeer*, Universitat Heidelberg.

Schlosser, P., G. Bonisch, B. Kromer, H. H. Loosli, R. Buhler, R. Bayer, G. Bonani, and K. P. Koltermann (1995), Mid-1980s distribution of tritium, <sup>3</sup>He, <sup>14</sup>C and <sup>39</sup>Ar in the Greenland/Norwegian Seas and the Nansen Basin of the Arctic Ocean, *Progress In Oceanography*, 35, 1-28.

Skogseid, J., S. Planke, J. I. Faleide, T. Pedersen, O. Eldholm, and F. Neverdal (2000), NE Atlantic continental rifting and volcanic margin formation, *Geological Society, London, Special Publications*, 167, 295-326.

Sloan, E. D., Jr. (1998), Physical/chemical properties of gas hydrates and application to world margin stability and climatic change, *Geological Society, London, Special Publications*, 137, 31-50.

Topham, D. R. (1984), The formation of gas hydrates on bubbles of hydrocarbon gases rising in seawater, *Chemical Engineering Science*, 39, 821-828.

Torres, M. E., R. Bayer, G. Winckler, A. Suckow, and K. Froehlich (1995), Elemental and isotopic abundance of noble gases in formation fluids recovered in situ from the Chile Triple Junction, in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, edited by S. D. Lewis, J. H. Behrmann, R. J. Musgrave and S. C. Cande, pp. 321-329.

Ussler, W., and C. K. Paull (2001), Ion exclusion associated with marine gas hydrate deposits, in *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution and Detection, Geophysical Monograph 124*, edited by C.K. Paull and W.P. Dillon, pp. 41-51, AGU.

Vogt, P. R., K. Crane, S. Pfirman, E. Sundvor, N. Cherkis, H. Fleming, C. Nishimura, and A. Shor (1991), SeaMARC II sidescan sonar imagery and swath bathymetry in the Nordic Basin, *EOS*, 72, 486.

Vogt, P. R., J. Gardner, and K. Crane (1999), The Norwegian-Barents-Svalbard (NBS) continental margin: Introducing a natural laboratory of mass wasting, hydrates, and ascent of sediment, pore water, and methane, *Geo-Marine Letters*, 19, 2-21.

Vuletich, A. K., C. N. Twelkeld, and G. E. Claypool (1989), Isotopic composition of gases and interstitial fluids in sediments of the Voring plateau, ODP Leg 104, Site 644, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 104*, 281-283.

Weiss, R. F. (1971), Solubility of helium and neon in water and seawater, *J. Chem. Eng. Data, 16*, 235-241.

Winckler, G., W. Aeschbach-Hertig, J. Holocher, R. Kipfer, I. Levin, C. Poss, G. Rehder, E. Suess, and P. Schlosser (2002), Noble gases and radiocarbon in natural gas hydrates, *Geophysical Research Letters, 29*.

## Conclusions et perspectives



La circulation dynamique des fluides dans la couverture sédimentaire des marges est la conséquence de processus complexes et variés. Le rôle majeur du méthane a été souligné, mais son origine n'est pas toujours bien identifiée sur la base de l'isotopie du carbone et de l'hydrogène. Alors que le méthane dérivé de la dégradation de la matière organique est bien connu dans les sédiments, l'hypothèse qui a initié la réalisation de ce projet est la production potentielle de méthane d'origine purement minérale dans le substrat sous-jacent. En effet, il n'est pas improbable que la serpentisation des roches du manteau présentes sur les marges s'accompagne de la synthèse d'hydrocarbures, comme il a été constaté au niveau de la dorsale lente médio-atlantique, où affleurent des roches mantelliques. Il convenait donc de trouver une preuve irréfutable de l'origine profonde de ces fluides.

Dans cette optique, l'un des objectifs majeurs de cette thèse a été de développer une technique originale pour la détermination précise des concentrations des isotopes de l'hélium des fluides interstitiels des sédiments. Grâce à leur inertie chimique et à leur composition contrastée dans les différents réservoirs terrestres, les isotopes de l'hélium sont des traceurs de choix pour distinguer une contribution mantellique de volatils. De plus cet élément conservatif a également l'avantage d'être particulièrement sensible à l'advection des eaux interstitielles dans la colonne sédimentaire.

Selon les opportunités de campagnes océanographiques sur les marges, deux zones actives de circulation de fluides ont pu être investiguées par cette nouvelle méthode couplée essentiellement à l'analyse du méthane et des ions majeurs des fluides interstitiels des sédiments. Si ces zones ne laissaient guère espérer l'observation de l'interaction avec les roches du manteau, des résultats très intéressants ont pu néanmoins être obtenus.

Au cours de la mission Zairov2 du projet Zaiango sur la marge passive congo-angolaise, plusieurs carottes ont permis d'étudier le pockmark actif Regab à travers l'analyse du méthane et des isotopes de l'hélium des fluides interstitiels. Nos résultats montrent qu'un flux ascendant de méthane d'origine bactérienne a lieu uniquement à l'intérieur du pockmark, en accord avec les études sismiques qui suggèrent que le pockmark est alimenté par la migration focalisée de fluides, expulsés d'un paléo-chenal enfoui sous-compacté (~ 300 m de profondeur). Les isotopes de l'hélium indiquent une source purement radiogénique en provenance de la désintégration radioactive de l'U et du Th dans la colonne sédimentaire et la croûte sous-jacente. L'hélium a pu servir de traceur de l'advection des eaux interstitielles et s'est révélé être bien plus sensible que la température. En effet, les profils d'<sup>4</sup>He ont permis de mettre en évidence une vitesse d'advection croissante à l'approche du pockmark, avec une advection détectable à plus de 1 km. Les vitesses d'advection ont pu être estimées et combinées aux anomalies de méthane des eaux de fond au-dessus du pockmark, afin de quantifier le débit d'eau expulsée par le pockmark (7 -12 l/min).

Au cours de la mission Vicking du projet européen Hermès sur la marge passive norvégienne, une étude géochimique a pu être réalisée sur le volcan de boue Hakon Mosby grâce à la réalisation de nombreuses opérations (carottes, CTD/Rosette, prélèvements de bulles et récupérations d'hydrates de gaz), à partir desquelles diverses analyses ont pu être effectuées (méthane, isotopes de l'hélium et/ou ions majeurs selon

les opérations). La géochimie des fluides interstitiels des sédiments a confirmé une advection des eaux interstitielles très importante sur l'ensemble du volcan, avec une vitesse d'advection qui diminue entre la zone centrale, le reste du cratère et la zone périphérique. Une des conséquences est le transport jusqu'à la surface du méthane, qui n'est pas entièrement consommé par les processus bactériens dans le cratère du volcan. Nos résultats sont également en accord avec une source profonde des fluides (~ 3,1 km) formée par la déshydratation de minéraux argileux, en particulier la transformation de la smectite en illite. Malgré la diversité des outils géochimiques et des objets analysés, le jeu de données n'en est pas moins limité et d'autres propositions sont encore à confirmer. La migration et l'expulsion des fluides pourraient être assez constantes dans le temps, avec des éruptions épisodiques de boue fraîche ainsi que des expulsions sporadiques de grande quantité de méthane liées probablement à la dissociation d'hydrate. Les données d'hélium dans les hydrates, les bulles et la colonne d'eau suggèrent que cet élément pourrait être utilisé comme traceur de la présence et de la dissociation d'hydrate.

Enfin le flanc nord du glissement de Storegga a également fait l'objet d'investigations pendant la mission Vicking. La chimie des fluides interstitiels des sédiments a confirmé que les grandes cheminées sismiques associées à des dômes de boue sont des zones actives de circulation de fluide. L'advection des eaux interstitielles est plus faible que sur HMMV mais les concentrations de méthane sont aussi élevées. Le mode de transport dominant du méthane pourrait alors être la migration sous forme de gaz libre issu de la dissociation d'hydrates sous-jacents, indiqués par de légers appauvrissements en chlorures mais surtout par la présence de « Bottom Simulating Reflectors ».

Le volcan de boue Hakon Mosby est considéré comme un laboratoire naturel et va donc être l'objet de nouvelles campagnes océanographiques. Il serait alors intéressant de pouvoir approfondir notre étude grâce avant tout à l'acquisition d'une plus grande quantité de données :

- géographiquement, par la multiplication des opérations à l'intérieur du volcan mais également à l'extérieur pour avoir des profils de référence dans la colonne d'eau et dans les sédiments. Plus de carottes pourraient être récoltées en dehors de la zone centrale qui est trop meuble. Des carottes pourraient être réalisées à différentes distances du volcan pour quantifier l'influence du volcan sur la circulation des fluides dans la région grâce aux profils d' $^4\text{He}$  comme sur le pockmark Regab ;
- verticalement dans les sédiments, avec des prélèvements plus rapprochés, en particulier pour mieux estimer la profondeur où se produit l'oxydation anaérobie du méthane ;
- si possible temporellement, par des opérations suivies et reproductibles.

Dans la zone centrale du volcan, les carottes sont souvent remontées vides à cause d'un sédiment trop fluide. Cette zone est plus propice aux analyses *in situ*. Des mesures *in situ* d' $\text{O}_2$  et de  $\text{H}_2\text{S}$  dans les 1<sup>ers</sup> centimètres de sédiments ont déjà été réalisées, il serait important d'aller plus loin dans ce domaine et de pouvoir réaliser des mesures *in situ* à plus grande profondeur et sur d'autres éléments (ex :  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ).

Pour résoudre la question de l'origine de l'hélium détecté dans les hydrates de gaz, il faudrait répéter l'opération sur plus d'échantillons, calibrer le temps de pompage nécessaire pour ôter l'air du tube et



prélever si possible un échantillon de sédiment en parallèle pour connaître la composition du fluide interstitiel environnant. Pour confirmer que l'hélium pourrait être un traceur de la dissociation d'hydrate, des tests en laboratoire pourraient être réalisés en simulant la dissociation d'un hydrate et en comparant la teneur en hélium de l'hydrate et des bulles issues de la dissociation. Ces tests indiqueraient si la différence de teneur en hélium est importante et si le processus de migration de l'hélium dans la phase gazeuse est suffisant pour expliquer les différences obtenues entre les bulles collectées *in situ* (système Pegaz) et les hydrates récoltés sur HMMV.

Les zones étudiées au cours de cette thèse n'ont pas permis d'observer le processus de serpentinisation des roches du manteau. Ce processus génère de grandes quantités d'hydrogène et s'accompagne de la synthèse d'hydrocarbures (réactions catalytiques de type Fischer-Tropsch), qui pourraient être piégés dans les sédiments et avoir ainsi une incidence sur la formation des réservoirs pétroliers et des hydrates de gaz. L'actualité démontre l'intérêt croissant porté par certaines sociétés pétrolières à la production et la récupération d'hydrogène et à la synthèse d'hydrocarbures générés par la serpentinisation des roches du manteau. Des congrès sont organisés sur ce sujet comme le Workshop AAPG (Calgary, 2005) intitulé « Origin of petroleum : biogenic and/or abiogenic and its significance to hydrocarbon exploration and production » et l'International Congress of Geology (Oslo, 2008) avec des sessions intitulées « Abiotic deep origin of hydrocarbons : myth or reality ? » et « Serpentinization and related processes – their relevance to hydrocarbon exploration ».

Une nouvelle technique est désormais à disposition pour tracer l'interaction des fluides avec le manteau. Un travail bibliographique approfondi a également permis de cibler les zones potentielles, où ce phénomène pourrait être actif sous une couche de sédiment :

- les bassins avant-arc des zones de subduction, où les fluides dérivés du « slab » réagissent avec le coin mantellique de la plaque chevauchante et peuvent entraîner la formation de volcans de boue de serpentine (ex : bassins avant-arc des Mariannes et d'Izu-Bonin) ;
- la transition océan-continent (TOC) des marges passives non volcaniques, où la présence d'une zone ultramafique s'explique par une dénudation tectonique syn-rift du manteau sous-continental (ex : marge Ibérique) ;
- les flancs sédimentés des dorsales ultra-lentes, où les roches ultramafiques sont particulièrement abondantes (ex : dorsales Arctiques).

Il serait donc maintenant très intéressant que ces zones soient l'objet de futures investigations, pour confirmer l'hypothèse que des hydrocarbures d'origine abiogénique puissent être piégés dans les sédiments.





## Résumé

La migration des fluides (eau, gaz, huile) est très active à travers la couverture sédimentaire des marges actives et passives. L'étude de ces fluides est fondamentale pour mieux appréhender le potentiel énergétique des marges (réservoir pétrolier, hydrate de gaz) ainsi que leur interaction avec les variations climatiques. Le méthane, gaz prédominant des sédiments marins, est formé essentiellement par dégradation de la matière organique (méthane biogénique). L'hypothèse à l'origine de ce projet est que du méthane peut aussi être généré par serpentinisation des roches du manteau présentes sous la couche sédimentaire dans certains contextes géodynamiques (méthane abiogénique). Pour tester cette hypothèse, les isotopes de l'hélium sont des traceurs de choix de l'interaction fluide-manteau. Dans cette optique, une technique innovante a été mise au point pour l'échantillonnage et l'extraction quantitative de l'hélium dissous dans les fluides interstitiels des sédiments, tout en évitant les problèmes de contamination atmosphérique et de perte de gaz. Durant les campagnes océanographiques Zairov2 (2000) et Vicking (2006), des échantillons ont été collectés dans deux zones actives de circulation de fluides : le pockmark Regab sur la marge passive congo-angolaise et le volcan de boue Hakon Mosby sur la marge passive norvégienne. Les signatures isotopiques en hélium de ces fluides n'ont pas révélé de composante mantellique, ce qui n'implique pas le processus de serpentinisation pour la genèse de méthane dans ces zones d'étude. Néanmoins, couplés essentiellement à l'analyse du méthane et des ions majeurs des fluides interstitiels, les profils d'hélium obtenus grâce à cette nouvelle méthode ont apporté des résultats significatifs, en particulier sur les modes de transport des fluides. Sur le pockmark Regab, l'hélium, traceur bien plus sensible que la température à l'advection des eaux interstitielles, a permis de déterminer des vitesses d'advection et de quantifier les débits d'eau expulsée. Sur le volcan de boue Hakon Mosby, les résultats confirment une zonation concentrique de l'advection et une origine profonde des fluides du volcan.

## Abstract

Fluid migration (water, gas, oil) is a very important process in marine sediments both on active and passive margins. Studying fluids is fundamental to constrain the energy potential of margins (oil reservoirs, gas hydrates) and their relation with climate change. Methane is the predominant gas in marine sediments, deriving primarily from the degradation of organic matter (biogenic methane). However methane could be also generated through the serpentinization of mantle rocks underlying the sedimentary cover in some specific geodynamical settings (abiogenic methane). One way to test this hypothesis is to use helium isotopes, which are known to be powerful tracers of the fluid-mantle interaction. To this purpose, a new method has been developed for the sampling and the quantitative extraction of dissolved helium from sediment pore-waters, avoiding atmospheric contamination and gas loss. During the Zairov2 (2000) and Vicking (2006) cruises, samples were collected in two cold seep areas: the Regab pockmark on the passive Congo-Angola margin, and the Hakon Mosby mud volcano on the passive Norwegian margin. Helium isotopes in pore-fluids revealed no mantle signature, which indicates the absence of any methane generated by serpentinization in these areas. Nevertheless, taken together with methane and major ion contents in pore-waters, helium isotope profiles obtained with this new analytical method gave significant new results, especially on the fluid transport processes. At the Regab pockmark, helium appears to be a more sensitive tracer of water advection than temperature, allowing the determination of advection velocities and the quantification of expelled water rate. At the Hakon Mosby mud volcano, the results confirm a concentric zonation of advection and a deep origin for the volcano fluids.