



THESE / UNIVERSITE DE BREST
sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne
pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BREST
Mention : Chimie Marine
Ecole Doctorale des Sciences de la Mer

présentée par

Christophe Bourry

Préparée au Laboratoire de Géochimie/Métallogénie
Département Géosciences Marines
IFREMER – Centre de Brest

**Caractérisation physique et
géochimique d'hydrates de gaz
d'environnements géologiques
différents.**

Apport des techniques de Diffraction X
Synchrotron et de Spectroscopie Raman.

Contribution à l'étude de leur origine, formation et
stabilité sur les marges.

Thèse soutenue le 10 décembre 2008
devant le jury composé de :

Pierre Le Corre
Professeur, IUEM, Université de Brest / *président*

Gerhard Bohrmann
Professeur, Université de Brême / *rapporteur*

Jean Michel Herri
Professeur, Ecole Supérieure des mines de Saint Etienne /
rapporteur

Ricardo Riso
Professeur, IUEM, Université de Brest / *examineur*

Bertrand Chazallon
Maître de Conférence, Université de Lille / *examineur*

Jean Luc Charlou
Chercheur, IFREMER Centre de Brest
Directeur de thèse





THESE / UNIVERSITE DE BREST
sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne
pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BREST
Mention : Chimie Marine
Ecole Doctorale des Sciences de la Mer

présentée par

Christophe Bourry

Préparée au Laboratoire de Géochimie/Métallogénie
Département Géosciences Marines
IFREMER – Centre de Brest

**Physical and geochemical
characterization of gas hydrates from
different geological environments.**

Contribution to their origin, formation and stability
on margins using X-Ray Synchrotron Diffraction
and Raman Spectroscopy techniques.

Thèse soutenue le 10 décembre 2008
devant le jury composé de :

Pierre Le Corre
Professeur, IUEM, Université de Brest / *président*

Gerhard Bohrmann
Professeur, Université de Brême / *rapporteur*

Jean Michel Herri
Professeur, Ecole Supérieure des mines de Saint Etienne /
rapporteur

Ricardo Riso
Professeur, IUEM, Université de Brest / *examineur*

Bertrand Chazallon
Maître de Conférence, Université de Lille / *examineur*

Jean Luc Charlou
Chercheur, IFREMER Centre de Brest
Directeur de thèse



Remerciements

Je souhaite remercier de nombreuses 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 mon directeur de thèse, Jean Luc Charlou, du Laboratoire Géochimie et Métallogénie du Département Géosciences Marines de l'IFREMER à Brest, pour m'avoir tout d'abord proposé le sujet, pour son encadrement et tout ce qu'il a su m'apporter tout au long de ces trois années de travail.

Je remercie l'ensemble des membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail.

J'adresse mes sincères remerciements aux Professeurs Gerhard Bohrmann de l'Université de Brême et Jean Michel Herri de l'Ecole des Mines de St Etienne, qui ont accepté de consacrer du temps à juger ce travail en tant que rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Bertrand Chazallon, Maître de Conférences à l'Université de Lille, pour son encadrement et ses conseils dans l'application de la spectroscopie Raman et pour l'intérêt porté à ce travail. Je remercie les Professeurs Pierre LeCorre et Ricardo Riso de l'Institut Universitaire Européen de la Mer de Brest pour avoir accepté de consacrer du temps à lire mon travail.

Je remercie bien entendu les responsables du Projet Européen HERMES (Hotspot Ecosystem Research on the Margin of European Seas), Jean Paul Foucher, coordinateur du projet HERMES à l'IFREMER, qui ont permis l'obtention du financement nécessaire à ces travaux, sans oublier la contribution de la Commission Scientifique et Technique de l'IFREMER.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du laboratoire Géochimie/Métallogénie d'Ifremer en commençant par Jean Pierre Donval, dont le soutien scientifique, analytique et la bonne humeur se sont avérés être une aide inestimable. Merci à Yves Fouquet, responsable du laboratoire, mais également à Joël Etoubleau, Livio Ruffine, Hélène Ondreas, Germain Bayon, Dominique Birot, Philippe Fernagu, Emmanuel Ponzevera, Nanchin Chu, Emmanuelle Rongemaille et Marcel Bohn, que j'ai eu plaisir à connaître et côtoyer au cours de ces trois années. Un grand merci à Corinne Lebras, toujours disponible pour nous soulager des tracas administratifs quotidiens.

Ce travail n'aurait pas pu aboutir sans la contribution de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble, qui a permis l'acquisition des données de diffraction X Synchrotron, mais également sans la disponibilité et la compétence de Michella Bruneli, de la ligne ID 31 de l'ESRF. Je tiens aussi à remercier l'équipe du laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules de l'Université de Lille, et plus particulièrement Bertrand Chazallon, ainsi que Myriam Moreau, du laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman. Leur disponibilité, leurs compétences analytiques et leurs conseils pratiques m'ont permis de découvrir les possibilités offertes par la spectroscopie Raman. Une attention particulière est également adressée à Claire Bassoulet et Sidonie Révillon, pour leur disponibilité dans l'analyse et les discussions sur la validation des données obtenues par ICP/MS.

Bien entendu, ce travail n'aurait pas pu se faire sans les campagnes à la mer. Les premiers hydrates de gaz étudiés au laboratoire proviennent du bassin du Congo-Angola, étude menée en partenariat Ifremer-TOTAL, dans le cadre du projet Zaiango. Une attention très particulière est portée à Bruno Savoye,

coordinateur de l'ensemble de ce projet. Je remercie Hélène Ondreas, chef de mission de la campagne ZaiROV-Leg2-Fluides (2000), qui a permis la découverte et la collecte d'échantillons d'hydrates de gaz sur le pockmark géant Regab, objet de ce travail.

Merci également à Michel Voisset, chef de mission des campagnes NERIS I et II au large du Nigéria, en partenariat avec TOTAL, pour m'avoir permis de travailler sur les hydrates de gaz de la marge du Nigeria.

Je tiens à remercier Hervé Nouz  , qui m'a permis d'embarquer à bord du Navire océanographique *Pourquoi Pas ?* durant la mission Vicking (2006) et d'obtenir des échantillons d'hydrates de gaz du volcan Hakon Mosby sur la marge norvégienne.

Merci aussi à Pierre Henry du CEREGE et Louis G  li de m'avoir autorisé à travailler sur les hydrates de gaz prélevés au cours de la campagne Marnaut (2007) en mer de Marmara.

Je remercie aussi particulièrement les Professeurs Gerhard Bohrmann et Volkhard Spiess de l'Université de Br  me (Allemagne), qui m'ont permis d'embarquer à bord du Navire Océanographique allemand Meteor au cours de la campagne Guineco(2008).

L'ensemble des prélèvements d'hydrates par carottages n'a pu se faire que grâce au support de nombreux navires océanographiques. J'adresse mes remerciements aux commandants, aux équipages et aux équipes scientifiques de ces missions qui ont permis la collecte des échantillons très précieux, base nécessaire de mon travail.

Enfin, un grand merci à mes parents, à ma famille, à mes amis, anciens et nouveaux pour leur soutien infaillible, et à tous ceux que j'oublie mais auxquels je pense.

Résumé

Les hydrates de gaz sont des composés solides, formés de molécules d'eau et de gaz, qui existent dans les sédiments océaniques et terrestres, où des conditions de basse température et de forte pression permettent leur stabilisation. Les hydrates de gaz naturels sont souvent considérés comme une réserve énergétique potentiellement exploitable, en raison des importantes quantités de gaz naturel qu'ils renferment. Outre le potentiel énergétique qu'ils représentent, les hydrates naturels peuvent participer de manière significative à l'instabilité des pentes sous-marines ou à l'évolution du climat. L'amélioration des connaissances concernant leur distribution dans les sédiments, leurs caractéristiques physiques, chimiques ou thermodynamiques est essentielle afin de prévenir ces risques, d'anticiper leur rôle dans l'évolution du climat ou de développer les technologies nécessaires à leur exploitation. Dans cette optique, ce travail de thèse apporte des données supplémentaires indispensables à une meilleure compréhension de leur origine, formation et stabilité. Le travail a porté sur l'étude des caractéristiques physiques et chimiques de quatre hydrates de gaz naturels issus d'environnements géologiques différents, tels que des pockmarks sur la marge Africaine, le volcan de boue Hakon Mosby au large de la Norvège ou le système de failles actives de la mer de Marmara. La structure moléculaire a été déterminée par diffraction X synchrotron et par spectroscopie Raman. Les hydrates des marges Africaine et Norvégienne cristallisent dans une structure de type I, ce qui est en accord avec leur origine biogénique. En revanche, les échantillons provenant de la mer de Marmara, composés de gaz d'origine thermogénique, ont une structure de type II. L'utilisation de la spectroscopie Raman a également permis de suivre la dissociation des hydrates naturels et de montrer qu'il n'existe pas de dissociation préférentielle entre les petites et les grandes cages formant les hydrates naturels. Ce processus de dissociation est contraire au processus de cristallisation, puisque durant leur formation, les petites cages se forment plus rapidement que les grandes cages. En outre, la grande variabilité de la zone de stabilité des hydrates sur le volcan de boue Hakon Mosby a pu être évaluée par modélisation thermodynamique. Une étude identique a montré que seuls des hydrates d'origine thermogénique peuvent se former en mer de Marmara. Enfin, l'ensemble des données géochimiques des eaux interstitielles, des gaz et des hydrates de gaz obtenus au cours de la campagne Vicking (2006) – Programme HERMES – a permis d'étudier la circulation de fluide et de gaz formant les hydrates de gaz sur le volcan de boue Hakon Mosby.

Abstract

Clathrate hydrates are inclusion compounds consisting of an ice-like network of water cages surrounding occluded guest molecules. They occur beneath the oceans and in polar regions, where low temperature and high pressure conditions prevail. Natural gas hydrates, mainly composed of methane occur worldwide and may contain huge natural gas amount, but they can also play an important role in continental slope stability or climate change, due to the potentially enormous "greenhouse" feedback effect of methane. The knowledge of their occurrence in the natural environment, their physical, chemical or thermodynamical properties is essential to prevent geohazards, to anticipate their role in climate change or to develop technologies to take advantage of this energy resource. To this purpose, this work reports a physical and chemical characterization of four natural gas hydrates for documenting their origin, formation and stability. The gas hydrate natural samples were collected from contrasted geological environments such as pockmarks on the Congo-Angola and Nigeria African margins, the Hakon Mosby Mud Volcano or the active fault system in the sea of Marmara. Physical properties of gas hydrates have been measured by X-ray synchrotron diffraction and Raman spectroscopy. Samples from African and Norwegian margins crystallize in type I structure. This observation is in agreement with their biogenic origin, confirmed by low $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ values. On the other hand, hydrate samples from the sea of Marmara, characterized by a thermogenic origin, exhibit a type II structure. Raman spectroscopy was also used to investigate the dissociation processes of natural gas hydrates. These results indicate that there is no preferential dissociation of large or small cages. This conclusion is in contrast with processes observed during hydrate formation. A difference in the rate of formation of hydrate cages may be attributed to the relatively large stability of the small cages compared to the large cages. Thermodynamical modeling let us evaluate the highly variable gas hydrate stability fields in sediments from the Hakon Mosby Mud Volcano, whereas it let us assert that only thermogenic gas hydrates can crystallize in the sea of Marmara. In a last chapter, geochemical data obtained from porewaters, gases, and gas hydrates collected during the Vicking cruise (2006) – HERMES Program – permitted to characterize the processes controlling the fluid circulation in the Hakon Mosby Mud Volcano where gas hydrates are present in great quantity.

SOMMAIRE

INTRODUCTION ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE.....	1
CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDRATES DE GAZ.....	9
I. HISTOIRE SUCCINCTE DES GAZ HYDRATES DEPUIS LEUR DÉCOUVERTE	11
II. STRUCTURE DES HYDRATES DE GAZ.....	12
<i>II.1. Structure type I.....</i>	<i>13</i>
<i>II.2. Structure type II</i>	<i>15</i>
<i>II.3. Structure type H</i>	<i>15</i>
III. LES HYDRATES DE GAZ D'ENVIRONNEMENTS NATURELS	16
<i>III.1. Conditions de stabilité des hydrates de gaz.....</i>	<i>16</i>
III.1.1. Diagrammes de phase de mélanges eau / hydrocarbures	16
III.1.2. Stabilité des hydrates de gaz dans les sédiments marins et terrestres	17
<i>III.2. Détection des hydrates de gaz dans les sédiments</i>	<i>19</i>
III.2.1. Observation directe	19
III.2.2. Propriétés physiques des sédiments	21
III.2.3. Marqueurs géochimiques	21
III.2.4. Marqueurs géophysiques.....	22
<i>III.3. Répartition mondiale des sites d'hydrates de gaz.....</i>	<i>23</i>
<i>III.4. Les hydrates de gaz : un réservoir de gaz naturel gigantesque ?.....</i>	<i>24</i>
IV. ORIGINE ET FORMATION DES HYDRATES DE GAZ NATURELS.....	27
<i>IV.1. Origine bactérienne du méthane.....</i>	<i>27</i>
IV.1.1. Dégradation bactérienne de la matière organique.....	28
IV.1.2. Formation du méthane bactérien : la méthanogenèse	28
IV.1.3. Oxydation anaérobie du méthane.....	29
<i>IV.2. Origine thermogénique du méthane.....</i>	<i>31</i>
IV.2.1. Les roches mères et le kérogène	31
IV.2.2. Transformation du kérogène et formation du méthane thermogénique	32
<i>IV.3. Traceurs de l'origine du méthane</i>	<i>33</i>
V. PROCESSUS DE FORMATION ET D'ACCUMULATION DES HYDRATES	38
<i>V.1. Modèles de formation des hydrates in situ</i>	<i>38</i>
V.1.1. Formation des hydrates à partir du méthane biogénique produit in situ.....	38
V.1.2. Formation des hydrates par migration de gaz libre	39
V.1.3. Formation des hydrates à partir de gaz dissout dans l'eau	40
<i>V.2. Accumulation des hydrates dans les sédiments marins</i>	<i>41</i>
V.2.1. Les accumulations structurales	41
V.2.2. Les accumulations stratigraphiques	42
V.2.3. Les combinaisons d'accumulations structurales et stratigraphiques	42
VI. INTÉRÊTS ET RISQUES ASSOCIÉS AUX HYDRATES DE GAZ	43
<i>VI.1. Une ressource énergétique potentielle.....</i>	<i>43</i>
<i>VI.2. Les risques associés aux hydrates de gaz.....</i>	<i>45</i>
IV.2.1. Les causes de dissociation des hydrates.....	45
VI.2.2. Instabilité des pentes sous-marines	47
VI.2.3. Les hydrates et le climat	47
VII. CONCLUSION	48
BIBLIOGRAPHIE	49
CHAPITRE II : DESCRIPTION DES QUATRE ZONES D'ÉTUDE	57
I. LES MÉCANISMES DE CIRCULATION ET D'EXPULSION DES FLUIDES SUR LES MARGES	59
<i>I.1. Les mécanismes de migration des fluides.....</i>	<i>59</i>
<i>I.2. Les pockmarks</i>	<i>60</i>
<i>I.3. Les volcans de boue.....</i>	<i>62</i>
II. LA MARGE DU NIGERIA	63
<i>II.1. Situation géologique</i>	<i>63</i>
<i>II.2. les hydrates de gaz sur la marge du delta du Niger.....</i>	<i>65</i>
III LA MARGE DU CONGO-ANGOLA	66
<i>III.1. Situation géologique</i>	<i>66</i>
<i>III.2. Les marqueurs géochimiques de l'activité du pockmark Regab</i>	<i>68</i>
<i>III.3. Echantillonnage sur le pockmark Regab</i>	<i>69</i>
IV. LA MARGE NORVÉGIENNE : LE GLISSEMENT DE STOREGGA ET LE VOLCAN DE BOUE HAKON MOSBY	70
<i>IV.1. Le glissement de Storegga.....</i>	<i>71</i>
IV.1.1. Situation géologique	71

IV.1.2. BSR et hydrates de gaz sur le glissement de Storegga.....	72
IV.1.3. Echantillonnage	73
IV.2. <i>Le volcan de boue Hakon Mosby</i>	74
IV.2.1. Situation géologique	74
IV.2.2. Les hydrates de gaz sur le volcan de boue Hakon Mosby	75
IV.2.3. Echantillonnage sur HMMV durant la campagne Vicking.....	76
V. LA MER DE MARMARA	78
V.1. <i>Situation géologique</i>	79
V.2. <i>Echantillonnage en mer de Marmara</i>	80
VI. CONCLUSION.....	81
BIBLIOGRAPHIE	82
CHAPITRE III : COMPOSITION ET ORIGINE DES HYDRATES DE GAZ	87
I. MATÉRIEL ET MÉTHODES	89
I.1. <i>Collecte et extraction des gaz</i>	89
I.2. <i>Analyse des gaz</i>	90
II. COMPOSITION MOLÉCULAIRE ET ISOTOPIQUE : ORIGINE DES HYDRATES ET DES BULLES DE GAZ	91
II.1. <i>Origine des hydrates des marges Africaine et Norvégienne</i>	91
II.2. <i>Origine des hydrates de la mer de Marmara</i>	95
III. COMPOSITION EN GAZ ET MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE: RELATION ENTRE HYDRATES ET BULLES DE GAZ ASSOCIÉES.....	99
V. CONCLUSION	103
BIBLIOGRAPHIE	104
CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION PHYSIQUE DES HYDRATES DE GAZ PAR DIFFRACTION X SYNCHROTRON ET SPECTROSCOPIE RAMAN.....	107
I. TECHNIQUES ANALYTIQUES UTILISÉES	109
I.1. <i>La spectroscopie Raman</i>	109
I.1.1. Principe de l'effet Raman	109
I.1.2. Méthode expérimentale	111
I.2. <i>La diffraction de rayons X synchrotrons</i>	113
I.2.1. La diffraction de rayons X.....	113
I.2.2. Le rayonnement synchrotron	114
I.2.3. Méthode expérimentale	115
II. ETUDE STRUCTURALE DES HYDRATES PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.....	116
II.1. <i>Caractérisation des hydrates d'origine bactérienne</i>	116
II.2. <i>Caractérisation des hydrates d'origine thermogénique</i>	120
II.2.1. Spectres Raman des hydrates de la mer de Marmara	120
II.2.2. Spectres Raman du propane et de l'iso-butane.....	124
III. ETUDE DES HYDRATES DES MARGES AFRICAINES PAR DIFFRACTION DE RAYONS X SYNCHROTRONS.....	126
III.1. <i>Structure cristallographique des hydrates des marges africaines</i>	126
III.2. <i>Maille élémentaire et expansivité thermique des hydrates</i>	129
IV. CONCLUSION.....	133
BIBLIOGRAPHIE	135
CHAPITRE V : STABILITÉ DES HYDRATES DE GAZ NATURELS	137
I. MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE : DOMAINE DE STABILITÉ DES HYDRATES DE GAZ NATURELS	139
I.1. <i>Données initiales</i>	139
I.2. <i>Domaine de stabilité des hydrates sur Hakon Mosby et mer de Marmara</i>	141
II. ETUDE DE DISSOCIATION DES HYDRATES DE GAZ EN LABORATOIRE	144
II.1. <i>Protocoles expérimentaux et méthode analytiques</i>	144
II.2. <i>Suivi de dissociation par spectroscopie Raman</i>	146
II.4. <i>Dissociation des hydrates de gaz suivie par chromatographie gazeuse</i>	151
III. CONCLUSION	154
BIBLIOGRAPHIE	156
CHAPITRE VI : PROCESSUS GÉOCHIMIQUES ET ORIGINE DES FLUIDES ASSOCIÉS AUX HYDRATES DE GAZ SUR LE VOLCAN DE BOUE HAKON MOSBY	157
I. MATÉRIEL ET MÉTHODES	159
I.1. <i>Analyse du méthane dans la colonne d'eau</i>	159
I.2. <i>Analyse du méthane dans les sédiments par la technique headspace</i>	160
I.2.1. Prélèvement et conditionnement.....	160
I.2.2. Réalisation des « headspace ».....	160
I.2.3. Echantillonneur « headspace » HP7694	161

I.2.4. Calcul des concentrations	162
I.3. <i>Analyse des éléments majeurs par chromatographie ionique</i>	162
I.3.1. Prélèvement des sédiments et récupération des eaux interstitielles	162
I.3.2. Chromatographe Dionex DX100.....	162
I.4. <i>Analyse des éléments mineurs et trace par ICP-MS</i>	163
II. RÉSULTATS ET DISCUSSION	165
II.1. <i>Le méthane dans la colonne d'eau et dans les sédiments : traceur de l'activité du volcan de boue Hakon Mosby</i>	165
II.1.1. Les panaches de méthane dans la colonne d'eau.....	165
II.1.2. Sulfates et méthane dans les fluides interstitiels	168
II.2. <i>Signature géochimique des sédiments et des hydrates du volcan de boue Hakon Mosby</i>	171
II.2.1. Composition en éléments majeurs.....	171
II.2.2. Composition en éléments mineurs	175
IV. CONCLUSION.....	179
BIBLIOGRAPHIE	180
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	183
ANNEXES	197
ANNEXE I : ARTICLE PUBLIÉ DANS GÉOPHYSICAL RESEARCH LETTERS (2007).....	199
ANNEXE II : ARTICLE SOUMIS À CHEMICAL GEOLOGY (2008).....	204
ANNEXE III : ARTICLE EN PRÉPARATION (2008)	224
ANNEXE IV : CONTRIBUTION À UN ARTICLE PUBLIÉ DANS CHEMICAL GEOLOGY (2007).....	244
ANNEXE V : CONTRIBUTION À UN ARTICLE PUBLIÉ DANS LES HIGHLIGHTS DE L'ESRF (2007)	255
ANNEXE VI : LISTE DES COMMUNICATIONS ORALES	257
ANNEXE VII : LISTE DES POSTERS	257

Introduction et objectifs de l'étude

Les hydrates de gaz sont des composés cristallins semblables à de la glace et formés de cages de molécules d'eau enfermant des molécules de gaz. Ces composés se forment naturellement, dans le permafrost ou les sédiments des marges continentales, lorsque des conditions de température suffisamment basse et de pression élevée sont réunies. Actuellement, 23 sites ont été échantillonnés de part le monde. Ces hydrates de gaz naturels, composés essentiellement de méthane, sont généralement considérés comme une réserve d'énergie colossale. Cependant, leur sensibilité aux variations de pression et de température du milieu font de ces gisements un acteur potentiel dans les glissements sous-marins, mais également dans l'évolution du climat en raison des quantités importantes de méthane qu'ils renferment, pouvant affecter les cycles océanique et atmosphérique du carbone.

L'objectif de cette thèse, financée par l'IFREMER et le projet Européen HERMES (Hotspot Ecosystem Research on the Margins of European Seas, 2005 – 2008), est d'étudier les propriétés physiques et géochimiques d'hydrates de gaz naturels provenant d'environnements géologiques différents. L'acquisition de données physiques et géochimiques sur les hydrates de gaz naturels (composition en gaz, mesures isotopiques, structure moléculaire) est nécessaire pour évaluer leur stabilité et comprendre les processus de formation ou de dissociation dans l'environnement naturel. Ces connaissances permettent de mieux prévenir les risques d'instabilité de pentes auxquels ces hydrates sont souvent associés, de mieux anticiper le rôle qu'ils peuvent jouer dans l'évolution du climat et de guider le développement des technologies utiles à leur exploitation potentielle. Bien que les études en laboratoire sur des hydrates synthétiques soient nécessaires à l'amélioration des connaissances, elles ne peuvent fournir une image parfaite des processus complexes concernant l'origine, la formation et la stabilité des hydrates de gaz dans le milieu naturel. L'axe central de ce travail a été la campagne Vicking (2006), organisée par l'IFREMER dans le cadre du programme Européen HERMES sur le volcan de boue Hakon Mosby en mer de Norvège, au cours de laquelle de nombreux échantillons d'hydrates ont pu être prélevés. Outre ces échantillons, le travail de cette thèse porte également sur des hydrates prélevés sur la marge du Congo-Angola, durant la campagne ZAIROV Leg 2 – Fluides (2000), dans le cadre du projet ZaiAngo, et sur la marge du Nigeria durant la mission NERIS II (2004), dans le cadre du projet Neris (ces deux projets ont été réalisés en partenariat IFREMER–Total). D'autres échantillons d'hydrates ont plus récemment été collectés durant la campagne MarNaut (Partenariat IFREMER– ITU (Istanbul Technical University) – MTA (Maden Tetkik ve Arama)), en mer de Marmara.

Le premier travail sur ces hydrates a été la détermination de l'origine de ces différents échantillons, par analyse de la composition moléculaire et isotopique des gaz qu'ils contiennent. La caractérisation de la structure moléculaire des échantillons d'hydrate a été menée par diffraction X synchrotron et spectroscopie Raman. Cette dernière technique nous a également permis d'étudier et de suivre le processus de dissociation des hydrates naturels, confirmé grâce à l'utilisation de la chromatographie gazeuse. La modélisation thermodynamique a permis de mieux évaluer l'étendue du champ de stabilité des hydrates de gaz dans la couche sédimentaire du volcan de boue Hakon Mosby et de la mer de Marmara. Enfin, une étude géochimique des eaux interstitielles, des gaz et des hydrates collectés dans les sédiments du volcan

de boue Hakon Mosby contribue à mieux comprendre la circulation des fluides et de la formation des hydrates sur ce volcan de boue.

Le travail est divisé en six chapitres.

Le premier chapitre fait état de connaissances générales sur les hydrates de gaz. Il détaille les différentes structures moléculaires dans lesquelles ils peuvent cristalliser, les conditions de stabilité dans les sédiments, leur origine, ou les processus de formation possibles. Ce chapitre expose également les rôles importants que les hydrates naturels peuvent jouer, tant d'un point de vue énergétique, par les stocks de méthane qu'ils représentent, que d'un point de vue environnemental, par les risques de déstabilisation des pentes et d'effet de serre auxquels ils peuvent être associés.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation géographique et géologique des quatre zones d'étude, précédée d'une description générale des mécanismes de circulation et d'expulsion des fluides sur les marges. Les hydrates naturels étudiés au cours de cette thèse proviennent de la marge du Congo-Angola (mission ZAIROV (2000), Ifremer/Total), de la marge du Nigeria (mission NERIS II (2004), Ifremer/Total), du volcan de boue Hakon Mosby sur la marge de Norvège (mission Viking (2006), Ifremer/projet européen HERMES) et enfin de la mer de Marmara (mission Marnaut (2007), Ifremer/ITU (Istanbul Technical University)/MTA (Maden Tetkik ve Arama). Des hydrates de gaz ont été prélevés dans ces quatre environnements océaniques. En outre, des bulles de gaz libre s'échappant des sédiments ont également été collectées sur le volcan de boue Hakon Mosby et en mer de Marmara.

Le troisième chapitre détaille les compositions moléculaires et isotopiques des hydrates de gaz provenant des quatre zones, ainsi que des bulles associées aux hydrates sur le volcan de boue Hakon Mosby et en mer de Marmara. Les hydrates des marges du Congo-Angola, du Nigeria et du volcan de boue Hakon Mosby, ainsi que les bulles de gaz prélevées sur ce dernier sont essentiellement composés de méthane, dont la signature isotopique est caractéristique d'une dégradation bactérienne de la matière organique. En revanche, les hydrates et les bulles de gaz provenant de la mer de Marmara renferment des quantités importantes d'hydrocarbures plus lourds que le méthane. Les gaz qu'ils contiennent ont une origine clairement thermogénique et sont donc issus de la dégradation thermique de la matière organique durant son enfouissement progressif dans les sédiments. La comparaison des compositions en gaz et isotopiques des hydrates et des bulles permet de mettre en évidence un phénomène de fractionnement moléculaire accompagnant la formation des hydrates. Les résultats concernant les hydrates de la mer de Marmara ont fait l'objet d'un article soumis à la revue *Chemical Geology* (2008).

Le chapitre quatre détaille la caractérisation physique des différents hydrates de gaz réalisée par deux techniques instrumentales. Ces analyses, menées par diffraction X synchrotron et spectroscopie Raman, montrent que les hydrates provenant des marges Africaine et Norvégienne cristallisent dans une structure I (sI). Ces résultats sont en accord avec les données de composition en gaz et isotopiques, montrant la présence de méthane d'origine biogénique. Les résultats dérivés de l'étude de structure par diffraction X synchrotron, ainsi que de l'étude de l'expansivité thermique des hydrates de la marge Africaine ont fait l'objet d'un article paru dans la revue *Geophysical Research Letters* (2007). En revanche,

la présence de propane et d'iso-butane dans les échantillons de la mer de Marmara est responsable de la formation d'une structure II (sII), caractéristique d'hydrates composés de gaz d'origine thermogénique. Ces derniers résultats font également partie de la publication soumise à la revue *Chemical Geology* (2008).

Le chapitre cinq détaille l'étude par spectroscopie Raman de la dissociation des hydrates du volcan de boue Hakon Mosby, limitée par la diffusion du gaz à travers les couches de glace entourant les hydrates. La chromatographie gazeuse permet également de suivre la dissociation des hydrates du volcan de boue Hakon Mosby et de la mer de Marmara par des mesures précises des gaz en continu. Indépendamment de leur structure et de leur composition, les échantillons d'hydrates naturels ne montrent pas de dissociation préférentielle entre les petites ou les grandes cages, même si à l'inverse, la formation des grandes cages, moins stables que les petites, est le facteur limitant de la cristallisation des hydrates. La modélisation thermodynamique est un outil intéressant qui montre ici que la profondeur de stabilité des hydrates est très variable sur le volcan de boue Hakon Mosby, en raison des grandes variations du gradient géothermique, alors que seuls des hydrates d'origine thermogénique peuvent se former dans les cent premiers mètres de sédiments en mer de Marmara, à cause des conditions de pression relativement faible et de température élevée.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à la compréhension de l'activité du volcan de boue Hakon Mosby, caractérisée par des dégagements de méthane considérables dans la colonne d'eau, probablement issus du gaz libre présent dans les sédiments et/ou de la décomposition des hydrates de gaz présents. De même, les données géochimiques des eaux interstitielles extraites des sédiments de ce volcan de boue témoignent d'une intense circulation ascendante de fluides. Les profils des concentrations en éléments majeurs et mineurs en fonction de la profondeur montrent que l'advection importante des fluides limite la diffusion de l'eau de mer dans les premiers centimètres de sédiments. Les concentrations en éléments majeurs et mineurs montrent également que ces fluides sont issus de processus géochimiques profonds, tels que la déshydratation des argiles, qui leur donnent une signature typique des volcans de boue. Ces résultats font actuellement l'objet d'une publication en préparation.

English version

Gas hydrates are ice-like crystalline compounds with a host lattice composed of hydrogen-bonded water molecules forming cages that can accommodate gas molecules. Gas hydrates occur naturally on Earth, offshore along continental margins and in permafrost, where suitable conditions of high pressure and low temperature prevail. To date, only 23 sites have been sampled. Natural gas hydrates, mainly composed of methane, could represent a considerable energy resource that may correspond to more than 50% of the world's recoverable reserve of organic carbon. As well as they appear attractive for gas industry, natural gas hydrates can also have an important role in continental slope stability or climate change due to the potentially enormous "greenhouse" feedback effect of methane.

The aim of this work, funded by IFREMER and the European HERMES program (Hotspot Ecosystem Research on the Margins of European Seas, 2005-2008), is a study of physical and geochemical properties of natural gas hydrates collected from contrasted environments. Physical and geochemical data from natural gas hydrates, regarding their gas and isotopic compositions, and their molecular structure, are necessary to better understand their stability fields and, either formation or dissociation processes in the natural environment. These knowledges are useful to prevent and anticipate the role played by natural gas hydrates in both geohazards and in climate changes, and to develop technologies for their future exploitation. Although laboratory experiments on synthesized gas hydrates are necessary for this purpose, they cannot offer a complete picture of the complex natural processes peculiar to hydrate and regarding their origin, formation and stability in deep-sea environments. The Vicking cruise (2006) organized by IFREMER, in the frame of the European HERMES program, on the Hakon Mosby Mud Volcano offshore Norway represents the central point of this work, for as many gas hydrates have been sampled during this cruise. In addition to these samples, other gas hydrate samples collected on the Congo-Angola margin, during the ZAIROV Leg2-Fluides cruise (2000), in the frame of the ZaiAngo project (partnership Ifremer–Total), and on the Nigerian margin during the NERIS II cruise (2004), in the frame of the Neris project (partnership Ifremer–Total) have been considered. Other new samples have also been recently recovered from the Sea of Marmara, during the MarNaut cruise (2007) (partnership IFREMER–ITU (Istanbul Technical University)–MTA (Maden Tetkik ve Arama)).

In a first part, we compared the origin of gas hydrates, using molecular and isotopic composition analysis of hydrate-bound gases. Molecular structure characterization was conducted by X-ray synchrotron diffraction and Raman spectroscopy. This later technique was also used to investigate the dissociation processes of natural gas hydrates, confirmed by gas chromatography. Thermodynamical modeling allows us better characterize the stability fields of natural gas hydrates in sediments from the Hakon Mosby Mud Volcano and the sea of Marmara. In a second part, a geochemical study of pore waters, gas and gas hydrates collected in sediments from the Hakon Mosby Mud Volcano have contributed to better understand the fluid circulation and gas hydrate formation through this mud volcano.

The report from this work is divided in six chapters.

The first chapter is an overall of the knowledge about gas hydrates properties. This chapter summarizes the different molecular structures of gas hydrate, their stability in sediments, their origin, their formation processes and the role that they can play in slope stability and climate change.

The second chapter is devoted to a short description of general mechanisms of fluid circulation and expulsion on continental margins, and to the geographical and geological setting of the four environments where gas hydrates have been discovered and recovered. Natural gas hydrates were collected from pockmarks on the Congo-Angola margin (ZAIROV cruise (2000), Ifremer–Total) and the Nigerian margin (NERIS II cruise (2004), Ifremer–Total), from the Hakon Mosby Mud Volcano on the Norwegian margin (VICKING cruise (2006), Ifremer/European project HERMES) and from the sea of Marmara (MARNAUT cruise (2007), Ifremer/ ITU (Istanbul Technical University)/MTA (Maden Tetkik ve Arama). In addition to the gas hydrates collection, free gas bubbles escaping from sediments have also been recovered from the Hakon Mosby Mud Volcano and the sea of Marmara.

The third chapter details the molecular and isotopic compositions of the gas hydrate specimens recovered from the four different oceanic environments, and associated gas bubbles collected from the Hakon Mosby Mud Volcano and the sea of Marmara. Gas hydrates from the African margin and gas hydrates and gas bubbles from the Hakon Mosby Mud Volcano are mainly composed of methane, with an isotopic signature characteristic of bacterial degradation of organic matter. On the other hand, gas hydrate and gas bubbles from the sea of Marmara, which contain a large amount of ethane, propane and iso-butane, have clearly a thermogenic origin and thus derive from the thermal decomposition of organic matter during its progressive burying in sediments. The comparison of gas and isotopic composition between hydrate and bubbles, for samples from the Hakon Mosby Mud Volcano and the sea of Marmara, confirms the preferential enclathration of heavier hydrocarbons in the hydrate structure compared to methane. Results for gas hydrates and gas bubbles from the sea of Marmara have been reported in an article submitted to *Chemical Geology Journal*(2008).

The fourth chapter details the physical characterization of gas hydrates by X-ray synchrotron diffraction and Raman spectroscopy. Gas hydrates from African and Norwegian margins clearly exhibit a type I structure (sI). This molecular structure is in agreement with their gas and isotopic composition, characteristic of a biogenic origin for the methane. X-ray diffraction results and a thermal expansion study for gas hydrates from the African margin have been published in *Geophysical Research Letters Journal* (2007). On the other hand, the enclathration of propane and iso-butane in samples from the sea of Marmara gives rise to type II (sII) hydrates, characteristic of a thermogenic origin for trapped gas. The results on gas hydrates from the sea of Marmara are a part of the article submitted to *Chemical Geology* (2008).

The fifth chapter details the dissociation study by Raman spectroscopy of hydrates from the Hakon Mosby Mud Volcano, dominated by gas diffusion through the ice layer coating hydrate particles. Gas chromatography also provides complementary information on the dissociation of hydrates from the Hakon Mosby Mud Volcano and the sea of Marmara, thanks to precise measurements of gases issued from the decomposition. Independently of their structure and composition, large and small cages in natural gas

hydrates dissociate simultaneously, indicating that there is no preferential dissociation between large and small cages. These results contrast with the formation process of gas hydrates which is limited by the formation of the large cages. Results on dissociation study of hydrates from the Hakon Mosby Mud Volcano are the subject of a part of an article in preparation. Thermodynamical modeling is a useful tool which shows that the depth of gas hydrate stability field is highly variable on the Hakon Mosby Mud Volcano, because of high variations of the geothermal gradient, whereas only thermogenic gas hydrates can crystallize in the first hundred meters of sediments of the sea of Marmara, on account of relatively low pressure and high temperature.

The last chapter is devoted to the understanding of the activity and origin of the Hakon Mosby Mud Volcano, characterized by high methane concentrations in the water column. Geochemical data for pore water, gas and gas hydrates in sediments from the Hakon Mosby Mud Volcano confirm the intense upward circulation of fluids. Concentration profiles for major and minor elements as a function of the depth show that fluid advection limits the diffusion of the seawater in the first centimeters of sediments and that they are issued from deep geochemical processes, such as the dehydration of clay minerals, as usually showed on other mud volcanoes. These results are the subject of an article in preparation (2008).

Chapitre I : Généralités sur les hydrates de gaz

L'intérêt porté par la communauté scientifique pour les hydrates de gaz naturels augmente à mesure que les connaissances concernant les richesses énergétiques qu'ils peuvent représenter ou les risques auxquels ils peuvent être associés s'intensifient. Ces hydrates de gaz sont des composés cristallins formés d'eau et de gaz. Les molécules de gaz sont piégées dans des cavités formées de molécules d'eau liées entre elles par des liaisons hydrogènes. Les hydrates de gaz appartiennent à la famille des clathrates, du grec *klathron* signifiant *clos*. Le terme *hydrate de gaz* est appliqué aux clathrates dont les molécules constituant les cages sont des molécules d'eau renfermant des molécules de gaz. Les hydrates de gaz naturels renferment généralement des hydrocarbures de faible masse moléculaire (méthane, éthane, propane, isobutane...). Le méthane étant le composé majeur des hydrates de gaz naturels, ceux-ci sont généralement désignés sous le nom d'*hydrates de méthane*, voire plus simplement *hydrates*, même si le méthane n'est que rarement le seul composé piégé. De grandes quantités de méthane sont donc contenues dans les hydrates des sédiments marins et terrestres. Ces hydrates représentent donc une cible privilégiée de recherche axée sur la détection, les processus de formation/dissociation et la quantification de ces ressources énergétiques potentielles. Cependant, les hydrates naturels sont des composés métastables, sensibles aux variations de pression et température et leur décomposition peut donc engendrer d'importants dégagements de méthane, affectant les cycles océanique et atmosphérique du carbone, et par extension influencer le climat. Enfin, la décomposition d'hydrates dans leur milieu naturel peut également être la cause d'instabilités du plancher sous-marin, caractérisées par des glissements de pentes, offrant ainsi un risque potentiel pour les écosystèmes marins, les populations côtières et les infrastructures humaines. Ce chapitre introduit les hydrates de gaz naturels, en faisant un historique succinct depuis leur découverte. Il permet également de faire un point sur l'état des connaissances concernant leur origine, leur formation et leur stabilité dans le milieu naturel. Sont également présentés les intérêts qu'ils représentent, comme ressource potentielle d'énergie, ou le rôle qu'ils peuvent jouer dans le changement climatique et les risques naturels sous-marins.

I. Histoire succincte des gaz hydrates depuis leur découverte

1810 est généralement considérée comme l'année de la première découverte des hydrates de gaz, lorsque Sir Humphrey Davy décrit un composé solide stable au-dessus de 0°C à pression atmosphérique en mélangeant du chlore et de l'eau. De 1810 à 1934, l'intérêt de ces composés reste académique et les recherches portent essentiellement sur l'identification des composés formant des hydrates et leur composition. Les hydrates alors étudiés sont essentiellement des hydrates de composés inorganiques, tels que le chlore (Davy, 1811; Faraday, 1823), le brome (Löwig, 1828), le dioxyde de soufre (De La Rive, 1829) ou encore le dioxyde de carbone (Cailletet, 1877; Cailletet et Bordet, 1882). Villard (1888) est le premier à démontrer l'existence d'hydrates de méthane, d'éthane et de propane. En 1934, alors que l'industrie gazière et pétrolière est en plein essor aux Etats-Unis, Hammerschmidt (1934) découvre que les pipelines peuvent être obstrués par des bouchons d'hydrates, et non de glace comme il était jusqu'alors

admis. La détection d'hydrates dans les pipelines marque alors un tournant important dans la recherche sur les hydrates et représente le début d'une nouvelle ère pour la recherche académique et industrielle. Les nouvelles recherches qui suivent cette découverte portent essentiellement sur l'étude des conditions de cristallisation des hydrates et les moyens de prévenir leur formation dans les pipelines grâce à la découverte des effets inhibiteurs de certains sels tels le chlorure de calcium, de sodium ou de potassium, ou encore le méthanol et le glycol monoéthylène (*Hammerschmidt, 1939; Deaton et Frost, 1946; Bond et Russell, 1949; Kobayashi et al., 1951; Woolfolk, 1952*). La période 1940-1950 est également marquée par l'étude de la structure moléculaire des hydrates par diffraction de rayons X. Les travaux menés par *Von Stakelberg (1949; 1954; 1956)*, *Von Stakelberg et Müller (1951)*, *Clausen (1951)* et *Pauling et Marsh (1952)* ont permis la détermination de deux structures d'hydrates possibles : la structure I (sI) et la structure II (sII). Il faudra attendre 1987 et les travaux de *Ripmeester et al. (1987)* pour découvrir l'existence d'une troisième structure d'hydrate : la structure H (sH) plus complexe. Le dernier grand tournant de la recherche sur les hydrates de gaz a eu lieu après 1965, date à laquelle *Makogon (1965)* décrit les premiers hydrates de gaz naturels découverts dans le permafrost. S'en suivent les premières observations d'hydrates en Alaska et au Canada en 1972 (*Bily et Dick, 1974; Collett, 1983*). La même année, les premiers hydrates de gaz océaniques sont observés par les géologues russes *Yefremova et Zhizhchenko (1974)*. Les auteurs décrivent des «cristaux microscopiques» d'hydrates sous-marins présents dans une carotte sédimentaire prélevée en Mer Noire à une profondeur d'eau de 1950 mètres durant la campagne de Moskovsky Universtet en 1972. Aujourd'hui la présence d'hydrates sous-marins ou terrestres est prouvée sur 23 sites par prélèvement dans les sédiments et suspectée sur 68 autres sites (*Sloan et Koh, 2008*).

II. Structure des hydrates de gaz

Les clathrates sont des substances solides formées de cages de molécules d'eau qui contiennent une ou plusieurs molécules de gaz. Les hydrates de gaz sont ce que l'on appelle des composés d'inclusion. Ils se forment lorsque des atomes ou molécules hydrophobes (gaz rares, hydrocarbures par exemple) sont en présence d'eau, et que la température est suffisamment basse et la pression élevée. Dans le milieu naturel, les hydrates sont présents en grande quantité et renferment essentiellement du méthane. Les molécules d'eau formant les cages sont liées entre elles par de fortes liaisons hydrogènes, alors que les molécules de gaz piégées à l'intérieur forment avec ces molécules d'eau des liaisons de type van der Waals permettant ainsi de stabiliser la structure. *Von Stakelberg (1949)* montre pour la première fois par diffraction de rayons X l'appartenance des hydrates à une classe cubique. *Clausen (1951)* détermine une structure d'hydrate composée de 136 molécules d'eau. Ces résultats sont immédiatement confirmés par les données de *Von Stakelberg et Müller (1951)* qui déterminent ainsi la structure d'hydrate dite type II. La structure de type I, composée de 46 molécules d'eau est déterminée quasiment simultanément par *Pauling et Marsh (1952)* et par *Müller et Von Stakelberg (1952)*. *Ripmeester et al. (1987)* découvrent une troisième structure d'hydrate hexagonale formée de 34 molécules d'eau et dite de type H. Alors que les structures I et II se forment avec

des petites molécules ou atomes invités, la structure H nécessite à la fois des petits et des grands atomes ou molécules pour être stable.

Dans ces trois structures d'hydrate de gaz, les molécules d'eau sont liées à quatre molécules voisines au moyen de liaisons hydrogènes, formant ainsi un ensemble de polyèdres. Ces polyèdres composant les trois structures d'hydrates sont au nombre de cinq (figure I.1). Les trois structures diffèrent par la nature et le nombre de ces polyèdres composant leur maille élémentaire. Ces polyèdres sont stabilisés par la présence d'atomes ou molécules en leur centre. Les interactions attractives entre les molécules d'eau formant les cavités créent une force directe dirigée vers l'intérieur de la cage, rendant ainsi la structure d'hydrate vide instable. Les interactions répulsives de type van der Waals entre les molécules invitées et les molécules d'eau permettent alors de stabiliser la structure et sont donc nécessaires à la formation des hydrates. Les propriétés cristallographiques des trois structures sont détaillées dans le tableau I.1

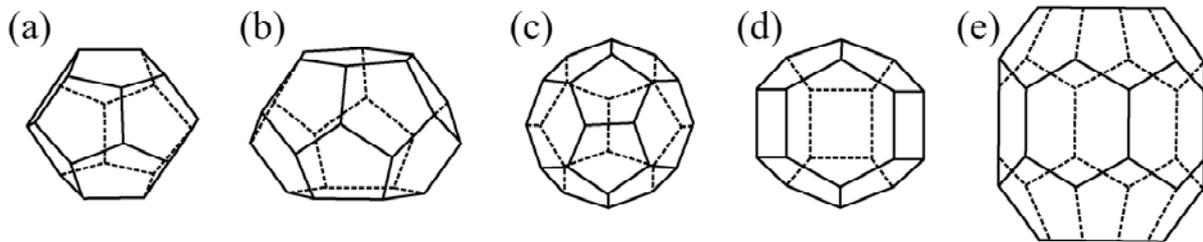


Figure I.1 : Les cinq différents polyèdres formant les trois structures d'hydrates de gaz : (a) dodécaèdre pentagonal (5^{12}), (b) tetrakaidécaèdre ($5^{12}6^2$), (c) hexakaidécaèdre ($5^{12}6^4$), (d) dodécaèdre irrégulier ($4^35^66^3$), (e) icosaèdre ($5^{12}6^8$) (Sloan et Koh, 2008).

II.1. Structure type I

La structure type I est une structure cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}n$. Son paramètre de maille est d'environ 12 Å (figure I.2). La première étude cristallographique détaillée de la structure I a été menée sur l'hydrate d'oxyde d'éthylène (McMullan et Jeffrey, 1965). L'hydrate de structure I est formé de deux sortes polyèdres : les dodécaèdres pentagonaux, composés de douze faces pentagonales (5^{12}) contenant 20 molécules d'eau et les tetrakaidécaèdres, composés de 24 molécules d'eau formant douze faces pentagonales et deux faces hexagonales ($5^{12}6^2$). La structure I possède deux dodécaèdres pentagonaux (petites cages) et six tetrakaidécaèdres (grandes cages) (tableau I.1). Les petites cages, éléments communs aux trois structures sont à peu près sphériques, avec un rayon moyen de 3,95 Å et sont situées aux sommets et au centre de la maille élémentaire. Les grandes cages ellipsoïdales se situent entre les petites et ont un rayon moyen de 4,33 Å. La taille

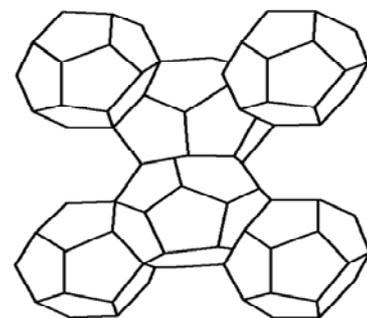


Figure I.2 : Structure d'un hydrate de type I. Les petites cages (5^{12}) sont visibles aux sommets et les grandes cages ($5^{12}6^2$) au centre (Sloan et Koh, 2008).

Structure	I		II		H	
Système cristallin	Cubique		Cubique		Hexagonal	
Groupe d'espace	Pm $\bar{3}$ n		Fd3m		P6/mmm	
Description de la maille	Simple		Face centrée		Hexagonale	
Paramètres de maille	a = 12 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		a = 17,3 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		a = 12,2 Å c = 10,1 Å $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Stœchiométrie idéale	6(5 ¹² 6 ²).2(5 ¹²).46H ₂ O		8(5 ¹² 6 ⁴).16(5 ¹²).136H ₂ O		1(5 ¹² 6 ⁸). 3(5 ¹²). 2(4 ³ 5 ⁶ 6 ³). 34H ₂ O	
Nombre de faces :						
Hexagonales	6		16		7	
Pentagonales	48		144		30	
Carrées					3	
Positions atomiques :	5 ¹² 6 ²	6, $\bar{4}$ 2 m	5 ¹² 6 ⁴	8, $\bar{4}$ 3 m	5 ¹² 6 ⁸	1, 6/mmm
Nombre et symétrie	5 ¹²	2, m3	5 ¹²	16, $\bar{3}$ m	5 ¹²	3, mmm
					4 ³ 5 ⁶ 6 ³	2, $\bar{6}$ m2
	O	6, $\bar{4}$ 2 m	O	8, $\bar{4}$ 3 m	O	12, m
	O	16, 3 m	O	32, 3 m	O	4, 3 m
	O	24, m	O	96, m	O	12, m
					O	6, mm2
	(1/2 H)	16, 3	2(1/2 H)	32, 3 m	X(1/2 H)	
	2(1/2 H)	24, m	3(1/2 H)	96, m	X(1/2 H)	
	3(1/2 H)	48, 1	(1/2 H)	192, m	X(1/2 H)	

Tableau I.1 : Caractéristiques cristallographiques des trois structures d'hydrate (modifié d'après Slaon et Koh (2008))

des cavités de cette structure lui permet de contenir des molécules possédant un diamètre de van der Waals moyen de 4,2 à environ 6 Å, c'est le cas de molécules comme CH₄, H₂S, C₂H₆ ou Xe. La stœchiométrie idéale pour cette structure est 2X-6Y-46H₂O où X et Y sont respectivement les molécules dans les petites (5¹²) et les grandes cages (5¹²6²).

II.2. Structure type II

La structure type II est, comme la structure type I, une structure cubique, mais de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ et possède une maille d'environ 17 Å. La structure II a été déterminée par diffraction de rayons X d'un hydrate de tétrahydrofuran et de sulfure d'hydrogène (McMullan et Jeffrey, 1965). La maille élémentaire de la structure II (figure I.3) possède seize dodécaèdres pentagonaux (5^{12}) et huit hexakaidécaèdres. Les hexakaidécaèdres, contenant 28 molécules d'eau, sont des polyèdres composés de douze faces pentagonales et quatre faces hexagonales ($5^{12}6^4$) (tableau I.1) dont le rayon moyen est de 5,74 Å. Les grandes cages ($5^{12}6^4$) de la structure II sont donc plus grandes que les grandes cages de la structure I, pouvant ainsi accueillir des molécules de diamètre allant jusque environ 6,6 Å. La stœchiométrie idéale pour cette structure est $16X-8Y-136H_2O$ où X et Y sont respectivement les molécules dans les petites (5^{12}) et grandes cages ($5^{12}6^4$). Puisque les grandes cages de la structure II peuvent contenir des molécules plus grosses que celles de la structure I, il a longtemps été admis que les hydrates de structure II ne peuvent se former qu'avec des molécules de grande taille, trop larges pour s'ajuster dans les cavités de la structure I, comme par exemple le propane ou l'iso-butane. Cependant, Davidson et al. (1984) montrèrent que des molécules trop petites pour stabiliser les cavités $5^{12}6^2$ ou $5^{12}6^4$ (les grandes cages des structures I et II) peuvent former des hydrates de structure II car le nombre de petites cavités (5^{12}) par rapport au nombre de grandes cages dans la structure II est plus grand que dans la structure I. Ainsi des atomes ou molécules de taille inférieure à 4,2 Å (N_2 , Ar, Kr) peuvent former des hydrates de structure II.

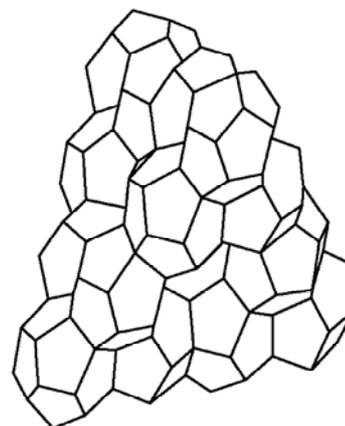


Figure I.3 : Structure d'un hydrate de type II, composée de seize dodécaèdres pentagonaux (5^{12}) et huit hexakaidécaèdres ($5^{12}6^4$) (Sloan et Koh, 2008).

II.3. Structure type H

La structure type H, découverte par Ripmeester et al. (1987) lors d'une étude d'un hydrate de 2,2-diméthylpentane $5(Xe, C_5H_{12})34H_2O$, est une structure hexagonale de groupe d'espace $P6/mmm$. Les paramètres de maille de cette structure sont de l'ordre de 12 Å pour a et 10 Å pour c . La structure H (figure I.4) est formée de trois différents types de polyèdres : trois dodécaèdres pentagonaux (5^{12}), un icosaèdre ($5^{12}6^8$), formé de douze faces pentagonales et huit faces hexagonales, et deux dodécaèdres irréguliers constitués de trois faces carrées, six faces pentagonales et trois faces hexagonales ($4^35^66^3$) (Tableau I.1). Les cavités $5^{12}6^8$ sont composées de 36 molécules d'eau, alors que les cages $4^35^66^3$ en contiennent 20, à l'image des cavités 5^{12} .

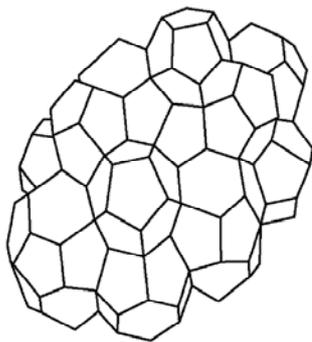


Figure I.4 : Structure d'un hydrate de type H, composée de trois dodécaèdres pentagonaux (5^{12}), un icosaèdre ($5^{12}6^8$), et de deux dodécaèdres irréguliers ($4^35^66^3$) (Sloan et Koh, 2008).

Les cages icosaèdres ($5^{12}6^8$) d'une taille d'environ 6,84 Å sur 8,85 Å sont les plus larges de la structure H et peuvent contenir des molécules aussi larges que le cyclooctane. Des hydrates simples, contenant seulement une sorte d'atomes ou molécules invités ne peuvent pas former de structure H. Les hydrates de type H ne se forment que si des petites molécules peuvent remplir les petites (5^{12}) et moyennes ($4^35^66^3$) cages, des molécules plus grosses venant stabiliser les grandes cages ($5^{12}6^8$). La stœchiométrie idéale pour cette structure est $3X-1Y-2Z-34H_2O$ où Z représente les cavités $4^35^66^3$. Les hydrates de structure H sont naturellement présents dans les sédiments marins mais beaucoup plus rares que les hydrates de structure I ou II.

III. Les hydrates de gaz d'environnements naturels

III.1. Conditions de stabilité des hydrates de gaz

La formation d'hydrates de gaz naturels, dont la composition moyenne en méthane dépasse 99 % (Kvenvolden, 2000), est contrôlée par une interrelation entre la température, la pression, la composition et la concentration en gaz dans les sédiments, ainsi que la présence d'impuretés ioniques dans l'eau (Kvenvolden, 1993).

III.1.1. Diagrammes de phase de mélanges eau / hydrocarbures

La première étude du domaine de stabilité des hydrates de gaz a été menée par Roozeboom (1884, 1885) qui établit le diagramme de stabilité pression – température de l'hydrate de dioxyde de soufre. Les figures I.5a, b, c représentent les diagrammes de phase d'hydrate d'hydrocarbures déterminés par Katz et al. (1959). Sur ces figures, H représente l'hydrate, I la glace, V l'hydrocarbure sous forme vapeur, L_w l'eau liquide et L_{HC} l'hydrocarbure liquide. Les aires colorées des figures I.5a et I.5b représentent le domaine de stabilité respectif des hydrates de méthane et d'éthane en fonction de la température et de la pression.

Outre l'influence de la température et de la pression sur les conditions de stabilité des hydrates, l'addition d'autres gaz tels que le CO_2 , H_2S , C_2H_6 ou C_3H_8 déplace la limite de stabilité des hydrates vers la droite et augmente ainsi le champ de stabilité des hydrates (figure I.5) (Kvenvolden, 1993), car les hydrates d'éthane, de propane ou d'iso-butane sont stables à plus faible pression que les hydrates de méthane (figure I.5c). Inversement, la présence d'impuretés, telles que NaCl, déplace la limite de phase vers la gauche, réduisant ainsi le domaine de stabilité des hydrates (Milkov et al., 2004).

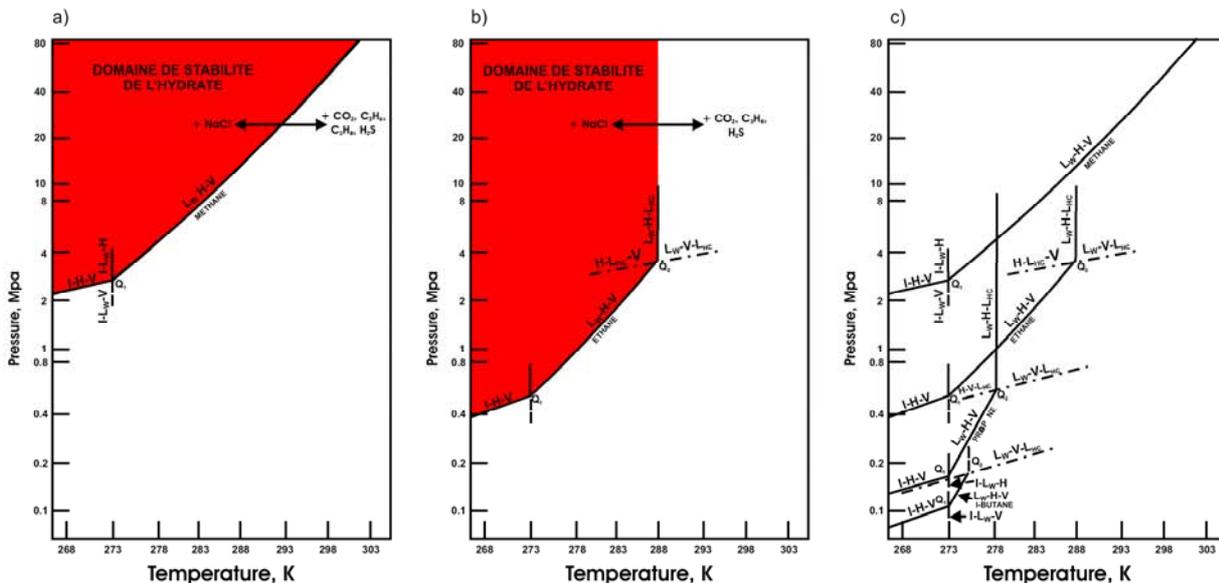


Figure 1.5 : Diagrammes de phase illustrant les limites entre l'hydrocarbure gazeux ou liquide et l'hydrate pour un système eau / gaz pur : (a) pour CH_4 , (b) pour C_2H_6 , (c) pour CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , iso- C_4H_{10} (d'après Katz et al., 1959)

La concentration en gaz est également un facteur important contrôlant la formation des hydrates. Les clathrates ont un fort pouvoir de concentration du gaz au sein de leur structure puisque la décomposition aux conditions standards de pression et de température de 1 m^3 d'hydrate peut libérer jusqu'à 164 m^3 de méthane, associés à $0,8 \text{ m}^3$ d'eau. Une forte concentration en gaz est donc nécessaire à leur formation.

III.1.2. Stabilité des hydrates de gaz dans les sédiments marins et terrestres

La formation des hydrates requiert quatre exigences: la présence d'eau, une température suffisamment faible, une pression suffisamment élevée et la présence de gaz en concentration suffisante. En l'absence d'un de ces critères, les hydrates sont instables et ne peuvent donc pas se former. En raison de l'ubiquité de l'eau dans le milieu naturel, ce paramètre est rarement le facteur limitant pour la formation des hydrates. Sur Terre, les conditions de température et de pression nécessaires à la formation d'hydrates sont réunies dans le permafrost des régions polaires, où la pression est relativement faible mais la température suffisamment basse pour stabiliser les hydrates. Bien que les conditions thermodynamiques soient réunies dans la plupart des sédiments marins, la concentration en gaz est insuffisante dans une majeure partie de ces sédiments où la matière organique est en trop faible quantité pour permettre la production de méthane nécessaire à la formation et la stabilité des hydrates. C'est donc généralement la disponibilité en gaz qui limite la formation des hydrates dans le milieu naturel. Les hydrates en milieu océanique se concentrent essentiellement sur les marges continentales, où toutes les conditions de formation sont réunies, alors qu'ils n'ont jamais été découverts dans les sédiments des plaines abyssales où la concentration en méthane est très nettement insuffisante.

Les figures I.6a et I.6b sont des exemples de représentation de l'épaisseur de la zone de stabilité des hydrates de méthane dans le permafrost et dans les sédiments marins. Les lignes discontinues sur ces

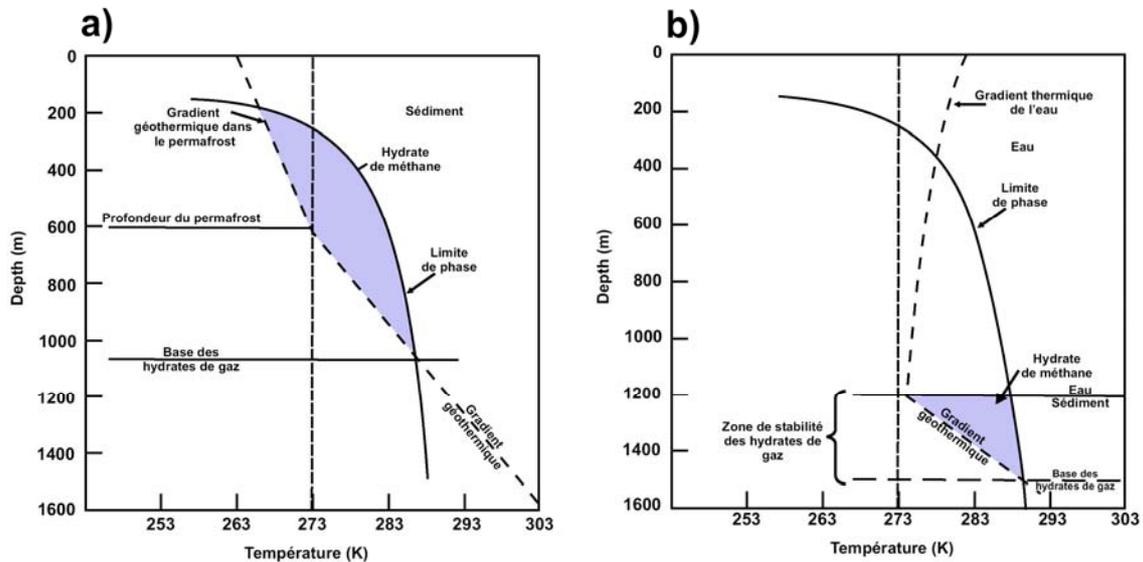


Figure I.6 : Domaine de stabilité des hydrates de méthane (a) dans le permafrost (b) dans les sédiments océaniques (modifié d'après Kvenvolden, 1988b).

figures représentent le gradient thermique dans l'eau ou géothermique en fonction de la profondeur. Le gradient géothermique varie de place en place de 15 à 75 °C.km⁻¹ en fonction de la nature et de l'épaisseur du sédiment, cependant la valeur de 30°C.km⁻¹ est généralement admise comme valeur moyenne du gradient géothermique dans les sédiments marins (Judd et Hovland, 2007). La pente de ces gradients est discontinue à la base du permafrost et à l'interface eau-sédiments car les changements de conductivité thermique sous ces deux limites impliquent des changements des gradients géothermiques. Les lignes pleines sont reproduites d'après les données d'équilibre de phase *p-T* des hydrates de méthane en convertissant la profondeur en pression (1 MPa = 100 m d'eau). Dans les sédiments océaniques, l'intersection de la limite de phase, du gradient thermique de l'eau et du gradient géothermique délimite la zone de stabilité des hydrates de gaz (ZSHG). Une faible addition d'hydrocarbures plus lourds tels que l'éthane, le propane ou l'iso-butane se traduit par une profondeur de stabilité des hydrates plus importante en raison du déplacement de la courbe de limite de phase vers des températures plus élevées pour des pressions identiques. Pour des hydrates de méthane, la profondeur minimum d'eau nécessaire à leur formation est de 381 mètres dans de l'eau douce à 277 K (4°C) et 436 mètres dans l'eau de mer en considérant une salinité de 35 g.L⁻¹ (Dholabhai et al., 1991; Sloan et Koh, 2008). Cependant, puisque les hydrates, moins denses que l'eau de mer (densité = 0,9) ne se forment pas dans la colonne d'eau, l'interface eau-sédiment est généralement considérée comme la limite supérieure de la ZSHG. La base de cette zone de stabilité augmente quant à elle à mesure que la colonne d'eau au-dessus des sédiments s'accroît, augmentant ainsi la pression exercée sur les sédiments (Kvenvolden et Barnard, 1983b) (Figure I.7). Ces diagrammes de stabilité (figures I.6 et I.7) ne sont cependant donnés qu'à titre d'exemple. En effet, la ZSHG est aussi dépendante de nombreux autres critères variables selon les zones d'étude :

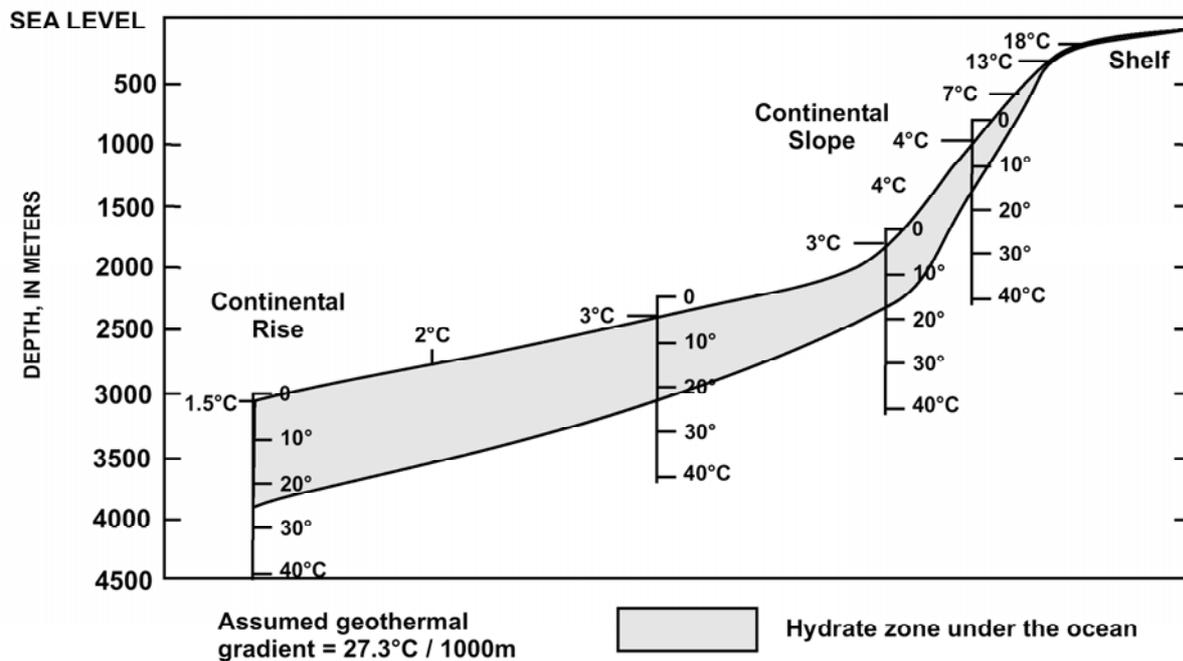


Figure 1.7 : Variation de l'épaisseur de la zone de stabilité des hydrates de gaz sur une marge continentale en considérant un gradient géothermique typique (Kvenvolden et Barnard, 1983b).

- les variations locales du gradient géothermique,
- les variations de pression dans les sédiments,
- la composition du gaz dans le sédiment: la présence de composés autres que le méthane peut augmenter la stabilité des hydrates,
- la concentration en ions dissous dans l'eau (Na^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Même si la gamme de variation de la salinité de l'eau de mer est faible (3,3-3,7 % NaCl), certaines accumulations d'hydrates peuvent se trouver en présence de saumûres comme dans le Golfe du Mexique (Sassen et McDonald, 1997), qui influent largement sur leur domaine de stabilité.

III.2. Détection des hydrates de gaz dans les sédiments

III.2.1. Observation directe

La première observation directe d'hydrates océaniques a été décrite par les géologues russes Yefremova et Zhizhchenko (1974). Les programmes internationaux Deep Sea Drilling Project (DSDP) puis Ocean Drilling Project (ODP puis IODP) mis en place depuis 1969 ont permis la collecte d'un nombre important d'hydrates. Au cours des premières campagnes d'exploration DSDP, des dégagements de méthane importants dans les carottes ont très vite suggéré l'existence d'hydrates de gaz dans les sédiments. Ces résultats sont compilés par Claypool et al. (1973) pour les Legs 10 à 19 et McIver (1974) pour les Legs 18 à 23. Dans la plupart des carottes, le gaz est essentiellement du méthane associé à des traces d'éthane.

Ce n'est que durant le Leg 66 DSDP, que des hydrates sont échantillonnés dans des sédiments du Golfe du Mexique (*Shipley et Didyk, 1982*). Des hydrates de gaz ont par la suite été collectés au large du Guatemala, durant le Leg DSDP 67 (*Harrisson et Curiale, 1982*) puis le Leg 84 (*Kvenvolden et McDonald, 1985*). Des échantillons ont actuellement été collectés sur 23 sites dont les premières découvertes sont citées dans le tableau I.2.

Localisation	Références
Sédiments océaniques	
Golfe du Mexique	<i>Brooks et al. (1986), Sassen et Macdonald (1994), Sassen et MacDonald (1997)</i>
Blake Ridge (Sud Est des Etats Unis, DSDP Leg 76, ODP Leg 164)	<i>Kvenvolden et Barnard (1983a), Paull et al. (1998)</i>
Marge Norvégienne (Volcan de Boue Hakon Mosby)	<i>Ginsburg et al. (1999)</i>
Large de l'Espagne (Golfe de Cadiz)	<i>Mazurenko et al. (2002)</i>
Large du Nigeria	<i>Brooks et al. (1994)</i>
Bassin du Congo / Angola	<i>Charlou et al. (2004)</i>
Mer Noire	<i>Yefremova et Zhizhchenko (1974)</i>
Mer Caspienne	<i>Yefremova et Gritchina (1981) ;</i>
Lac Baikal (Russie)	<i>Kuzmin et al. (2000)</i>
Large de la Turquie (volcan de boue Kula)	<i>Woodside et al. (1998)</i>
Large du Costa Rica (Midle America Trench, DSDP Leg 84, Leg 170)	<i>Kvenvolden et McDonald (1985), Shipboard Scientific Party (1997)</i>
Large du Guatemala (Midle America Trench, DSDP Leg 67, Leg 84)	<i>Harrisson et Curiale (1982), Kvenvolden et McDonald (1985)</i>
Large du Mexique (Pacifique, Midle America Trench, DSDP Leg 66)	<i>Shipley et Didyk (1982)</i>
Large de la Californie, Etats Unis (Eel River Basin)	<i>Brooks et al. (1991)</i>
Large de la Californie, Etats Unis (Santa Monica Basin)	<i>Normark et al. (2003)</i>
Large de l'Oregon, Cascadia Basin Etats Unis (ODP Leg 146; Hydrate Ridge)	<i>Whiticar et al. (1995), Kastner et al. (1998), Suess et al. (1999)</i>
Nord de Cascadia margin (Canada)	<i>Pohlman et al. (2005)</i>
Mer de Okhotsk (Ile Paramushir, Russie)	<i>Zonenshayn et al. (1987)</i>
Mer de Okhotsk (Ile Sahkalin, Russie)	<i>Ginsburg et al. (1993)</i>
Mer du Japon (Okushiri Ridge, ODP Leg 127)	<i>Shipboard Scientific Party (1990)</i>
Large du Japon, Fosse de Nankai (ODP Leg 131)	<i>Shipboard Scientific Party (1991)</i>
Large du Pérou (Peru-Chile Trench, ODP Leg 112)	<i>Kvenvolden et Kastner (1990)</i>
Mer de Marmara	<i>MarNaut Cruise Report (2007)</i>
Sédiments terrestres	
Canada (Mackenzie Delta)	<i>Dallimore et al. (1999)</i>

Tableau I.2 : Liste des 23 sites de prélèvements d'hydrates connus et réalisés à ce jour

Les hydrates sont généralement récupérés par forage ou carottage depuis le pont d'un bateau. Il existe deux types de carottiers utilisés pour leur échantillonnage: les carottiers gravitaires non pressurisés, qui sont les plus couramment utilisés lors des campagnes océanographiques, et les carottiers pressurisés

développés plus récemment (*Amann et al., 1996*) qui ont pour avantage de garder les hydrates collectés sous pression et de limiter ainsi leur dissociation pendant la récupération.

Outre les collectes directes d'échantillons dans les sédiments superficiels, l'étude des propriétés physiques du sédiment ou la détection d'anomalies géochimiques et/ou géophysiques dans le sédiment permettent de suspecter la présence d'hydrates de gaz dans une zone donnée.

III.2.2. Propriétés physiques des sédiments

La présence d'hydrates de gaz altère les propriétés physiques du sédiment en remplaçant l'eau et/ou le gaz remplissant les pores par un composé solide, réduisant ainsi le volume des pores et la perméabilité du sédiment, ainsi que la vitesse acoustique. Ces changements induits aux propriétés physiques des sédiments peuvent être mesurés au moyen d'outils de diagrapie, ensemble d'enregistrements électriques, acoustiques, gammamétriques, effectués au cours des forages et enregistrant les caractéristiques physiques des sédiments (Logs de forage). Les sédiments contenant des hydrates de gaz sont par exemple caractérisés par une augmentation de la résistivité ou de la vitesse de propagation des ondes acoustiques alors qu'ils ont une forte tendance à absorber les rayons gamma. Ces mesures sont très utilisées dans les puits de forage du permafrost afin de déterminer la présence d'hydrates et de quantifier leur volume (*Kamath et Godbole, 1987; Collett, 1992; Anderson et al., 2005*).

Lorsque des carottes contenant des hydrates de gaz sont récupérées, les propriétés du sédiment se trouvent généralement altérées par la dissociation plus ou moins rapide des hydrates, suite à la dépressurisation subie pendant la remontée. L'expansion du gaz naturellement présent dans le sédiment et issu de la dissociation des hydrates liquéfie le sédiment en lui donnant une consistance alvéolaire et crée des fentes et des conduits par lesquels le gaz peut s'échapper. De plus, parce que la dissociation est un processus endothermique, ce phénomène s'accompagne d'une diminution de la température dans le sédiment lorsque des hydrates sont présents (*Kastner et al., 1995*).

Des glissements ou effondrements sous-marins peuvent également apporter une confirmation de la présence d'hydrates dans le sédiment. En effet, un lien possible entre ces déformations et la présence d'hydrate a été présenté la première fois par *McIver (1977; 1982)*. La dissociation d'hydrates est ainsi suspectée d'être à l'origine des glissements et d'effondrements sur la pente continentale sud-ouest Africaine (*Summerhayes et al., 1979*), sur la marge continentale Atlantique des Etats Unis (*Carpenter, 1981*), sur les structures d'éboulements de Blake Ridge (*Dillon et al., 1998*), ou encore sur le glissement de Storegga (*Bugge et al., 1987; Jansen et al., 1987*).

III.2.3. Marqueurs géochimiques

Les analyses géochimiques des sédiments contenant ou suspectés d'avoir contenu des hydrates fournissent une mine d'informations concernant la présence ou non d'hydrates de gaz, l'origine du gaz

qui'ils contiennent ou les processus mis en jeu durant leur formation ou leur décomposition. La composition moléculaire et isotopique des gaz renseigne sur leur origine, alors que l'allure des profils de concentrations en éléments ioniques (anions et cations) en fonction de la profondeur dans les fluides interstitiels peut être utilisée pour identifier les sédiments porteurs d'hydrates. Durant le Leg DSDP 67 au large du Guatemala, *Hesse et Harrison (1981)* notent pour la première fois que la salinité de l'eau interstitielle des sédiments contenant des hydrates diminue de manière significative (de 19 à 9 ‰). Cette diminution de la salinité dans les sédiments mélangés à des hydrates est très largement observée et est rapportée par exemple sur Blake Ridge [Leg 76 DSDP (*Jenden et Gieseke, 1983; Kvenvolden et Barnard, 1983a*) ; Leg 164 ODP (*Paull et al., 2000b*)], au large du Guatemala [Leg 84 DSDP (*Hesse et al., 1985; Kvenvolden et McDonald, 1985*)], au large de Pérou [Leg 112 ODP (*Kvenvolden et Kastner, 1990*)], sur Cascadia Margin [Leg 146 ODP (*Whiticar et al., 1995*)] ou encore dans les sédiments du delta Makenzie [Mallik 2L-38 well (*Cranston, 1999*)]. Ces variations de chlorinité sont dues, dans une large mesure, à l'apport d'eau de faible salinité issue de la dissociation des hydrates, faiblement pourvus en chlorures. Une décomposition d'hydrate est donc suspectée lorsqu'une diminution en chlorures est observée dans des sédiments prélevés dans leur zone de stabilité.

La composition isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) de l'eau interstitielle renseigne elle aussi sur la présence d'hydrates dans les sédiments. Les données du Leg 67 DSDP présentées par *Hesse et Harrison (1981)* montrent une augmentation de la composition isotopique de l'oxygène dans l'eau interstitielle, allant de 0 ‰ dans les couches de sédiment proches de l'interface eau-sédiment, à +2,6 ‰ (par rapport au Standard Mean Ocean Water, SMOW) en profondeur. Le fractionnement isotopique de l'oxygène a lieu pendant la formation des hydrates, qui concentrent préférentiellement l'isotope ^{18}O . Un enrichissement en ^{18}O dans l'eau interstitielle est donc observable après dissociation des hydrates (*Kvenvolden et Kastner, 1990; Matsumoto, 2000*).

III.2.4. Marqueurs géophysiques

Bien que les hydrates aient des propriétés physiques très proches de celles de l'eau, leur présence augmente la vitesse de propagation des ondes de compression dans les sédiments (une augmentation des vitesses de 7 à 10 % correspond à des sédiments dont les hydrates occupent 15 à 20 % des pores (*Spence et al., 1995*), tandis qu'un sédiment chargé en gaz libre est caractérisé par des vitesses très lentes. Cette chute brutale provoque un contraste d'impédance et l'apparition en section sismique d'un réflecteur virtuel dont la phase est positive (figure I.8). Ce réflecteur est appelé BSR (Bottom Simulating Reflector) car à l'échelle d'un profil sismique, il est globalement parallèle au plancher océanique, et marque la base de la zone de stabilité des hydrates (*Shipley et Didyk, 1982*).

Les premiers BSRs, découverts avant les prélèvements d'hydrates, intriguaient les géophysiciens (*Markl et al., 1970; Stoll et al., 1971*) et restaient inexplicables. Un des objectifs du Leg 11 DSDP a alors été de déterminer la nature de ces réflecteurs. Le réflecteur le plus fort et le plus étudié est présent à 500 mètres

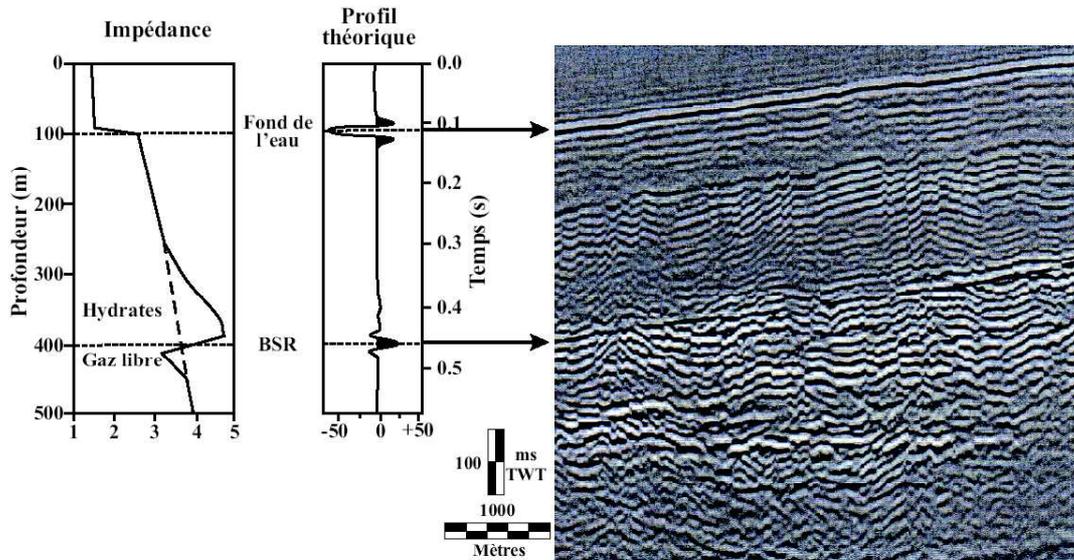


Figure 1.8 : Propriétés sismiques d'un profil de champ d'hydrates piégeant du gaz libre à sa base (modifié d'après Shipley et Didyk, 1982) . Les ondes sismiques passent d'un milieu à vitesse plus rapide (sédiments chargés en hydrates) à un milieu à vitesse plus lente (sédiments chargés en gaz) générant un contraste d'impédance responsable de l'apparition d'un BSR (Bottom Simulating Reflector).

dans les sédiments de Blake Ridge. Des carottages ont seulement permis dans un premier temps de déterminer la composition du gaz présent dans les sédiments, contenant essentiellement de méthane et des traces d'éthane (Claypool et al., 1973). Il faudra attendre le leg 76 DSDP pour que des hydrates associés à un BSR soient identifiés dans les sédiments de Blake Ridge (Kvenvolden et Barnard, 1983a). Depuis les années 1970, de nombreux BSRs ont été observés dans les sédiments marins de part le monde (Grantz et al., 1976; Tucholke et al., 1977; Bugge et al., 1987; Manley et Flood, 1988; Andreassen et al., 1990; Ben-Avraham et al., 2002; Zillmer et al., 2005; Ginsburg et Soloviev, 1998). La présence d'un BSR est l'indicateur indirect le plus largement utilisé pour confirmer la présence d'hydrates dans les sédiments, cependant, l'absence de BSR ne signifie pas de manière certaine l'absence d'hydrates (Vanneste et al., 2001). Inversement, certains BSRs ne sont pas la conséquence de la présence d'hydrates dans le sédiment. Le récent forage sur un BSR au large des côtes ouest Indiennes a montré que le BSR repéré correspondait à un dépôt carbonaté et non à des hydrates (Sloan et Koh, 2008). Dans tous les cas, les critères géochimiques restent fondamentaux dans la mise en évidence de la formation ou la décomposition d'hydrates de gaz.

III.3. Répartition mondiale des sites d'hydrates de gaz

Bien que les BSRs ne soient pas obligatoirement associés à des hydrates, ces marqueurs géophysiques restent l'outil de détection le plus utilisé pour détecter les hydrates dans les sédiments marins. L'observation de diminutions des teneurs en chlorinité, ou les fortes concentrations en méthane dans les sédiments permettent également de s'assurer de leur présence. Cependant la preuve irréfutable de l'existence d'hydrate reste le prélèvement d'échantillons. Ces prélèvements n'ont aujourd'hui été possibles

que sur 23 zones, alors que les indicateurs géochimiques et géophysiques ont permis d'établir une liste de 68 zones pour lesquelles la présence d'hydrates est suspectée (figure I.9).

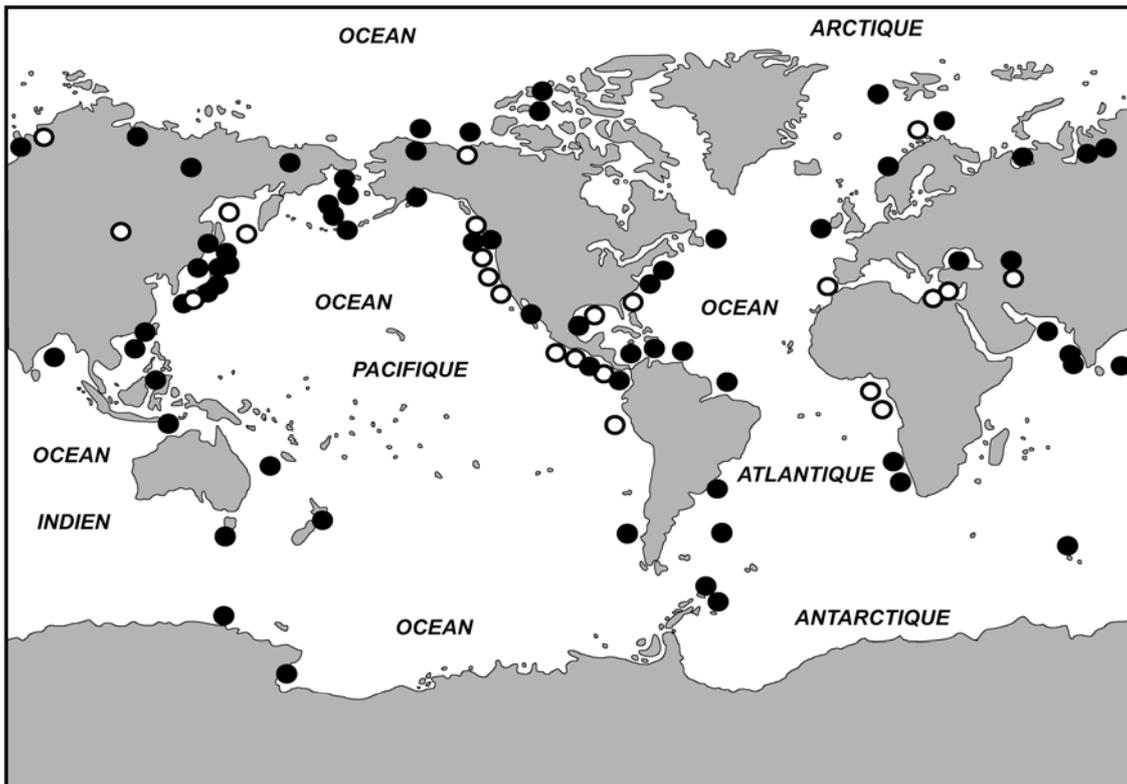


Figure I.9 : Répartition mondiale des hydrates de gaz. Les champs d'hydrates suspectés sont représentés par des ronds pleins et les zones clairement identifiées par prélèvement sont représentées par des ronds vides (d'après Sloan et Koh, 2008)

La figure I.9 montre que les hydrates sont enfouis, ou au moins suspectés d'être présents dans les sédiments des marges continentales au large de tous les continents. Les hydrates de gaz sont donc susceptibles de représenter un volume de gaz considérable à l'échelle de la planète.

III.4. Les hydrates de gaz : un réservoir de gaz naturel gigantesque ?

Suite à la découverte des premiers hydrates dans le permafrost sibérien par *Makogon (1965)*, deux points de vue totalement opposés concernant les réserves d'hydrates de gaz étaient discutés. D'un côté, certains spécialistes les considéraient inaccessibles, car leur grande dispersion les rendaient trop difficiles à exploiter comparativement aux réserves d'énergie traditionnelles. A l'inverse, d'autres pensaient que les hydrates étaient omniprésents et représentaient un réservoir énergétique important, à la fois dans le permafrost, soit 23 % de la surface de la Terre, et dans tous les sédiments marins dans lesquels les conditions thermodynamiques de stabilité (conditions de pression et température) sont respectées, soit 90 % de la surface couverte par les océans. Les explorations et les tentatives réussies d'exploitation limitée de ces champs de gaz non conventionnel représentent la base de nouvelles estimations des réserves d'hydrate, qui évoluent sans cesse à mesure que les connaissances concernant leur répartition dans les sédiments

augmentent. Le tableau I.3 résume les principales estimations réalisées depuis 1973 de la quantité de méthane piégé dans les hydrates.

<i>Année</i>	<i>Quantité de CH₄ (CSTP), × 10¹⁵ m³</i>	<i>Références</i>	<i>Année</i>	<i>Quantité de CH₄ (CSTP), × 10¹⁵ m³</i>	<i>Références</i>
1973	3053	<i>Trofimuk et al. (1973)</i>	1994	26,4	<i>Gornitz et Flung (1994)</i>
1975	1135	<i>Trofimuk et al. (1975)</i>	1995	45,4	<i>Harvey et Huang (1995)</i>
1977	1573	<i>Cherskiy et Tsarev (1977)</i>	1995	1	<i>Ginsburg et Soloviev (1995)</i>
1979	120	<i>Trofimuk et al (1979)</i>	1996	6,8	<i>Holbrook et al. (1996)</i>
1981	3,1	<i>McIver (1981)</i>	1997	15	<i>Makogon (1997)</i>
1981	15	<i>Makogon (1981)</i>	2002	0,2	<i>Soloviev (2002)</i>
1982	15	<i>Trofimuk et al (1981)</i>	2003	4	<i>Milkov et al. (2003)</i>
1988	40	<i>Kvenvolden et Claypool (1988)</i>	2004	2,5	<i>Milkov (2004)</i>
1988	20	<i>Kvenvolden (1988a)</i>	2005	120	<i>Klauda et Sandler (2005)</i>
1990	20	<i>MacDonald (1990)</i>			

Tableau I.3 : Principales estimations de la quantité de méthane piégé dans les hydrates établies depuis 1973

Les géologues soviétiques *Trofimuk*, *Cherski* et *Tsarev* sont les premiers à faire une estimation de la distribution et du volume des hydrates de gaz sous-marins (*Trofimuk et al., 1973*). Ils considèrent dans leurs calculs une surface de sédiments contenant des hydrates équivalente à 93 % de la surface couverte par les océans (correspondant à une profondeur d'eau excédant 500 m), une épaisseur moyenne de la zone de présence des hydrates de gaz (ZOHG) de 300 m (équivalent à une épaisseur moyenne de la ZSHG), une porosité du sédiment de 20 % et une saturation en hydrates des pores de 100 %. Ils estiment une quantité de méthane piégé dans les hydrates comprise entre 3021 et 3085 × 10¹⁵ m³. Dans une seconde étude, *Trofimuk et al. (1975)* diminuent les estimations pour les ZOHG et distinguent différentes ZOHG propres aux plateaux continentaux, aux pentes continentales ou aux plaines abyssales. En se basant sur un modèle dynamique, ils ont donc estimé que 1350 à 4000 m³ de méthane se sont accumulés dans les hydrates par m² de sédiments, représentant un total d'environ 1135 × 10¹⁵ m³ de méthane. *Cherskiy et Tsarev (1977)* utilisent une approche similaire et estiment le stock de méthane à environ 1573 × 10¹⁵ m³. En 1979, alors que les conditions de température et de pression sont favorables à la formation d'hydrates sur la totalité des pentes continentales et des plaines abyssales, *Trofimuk et al. (1979)* considèrent que seulement 30 % des pentes et 60 % des plaines abyssales contiennent effectivement des hydrates. Ils obtiennent ainsi une valeur moyenne de 120 × 10¹⁵ m³ de méthane. *Kvenvolden et Claypool (1988)*, quant à eux, suggèrent dans leur étude que les hydrates ne se forment qu'à partir du méthane généré in-situ et ne prennent alors en considération que les sédiments contenant plus de 1 % de carbone organique total (TOC), quantité nécessaire pour atteindre une saturation en méthane dans les sédiments suffisante pour la formation d'hydrates. Ils en déduisent un volume de 40 × 10¹⁵ m³ de méthane. La même année, *Kvenvolden (1988)* présente une nouvelle estimation en se basant sur l'étude de BSRs découverts dans l'Océan Arctique. Il

établit que 75 % des sédiments Arctiques situés à des profondeurs d'eau entre 400 et 2800 m contiennent des hydrates et calcule un volume total de méthane contenu dans les hydrates de l'Arctique de $8,8 \times 10^{15} \text{ m}^3$. Considérant que les marges de l'Arctique représentent environ 5 % des marges océaniques mondiales, il extrapole ces calculs à l'ensemble des marges pour obtenir un volume de méthane d'environ $20 \times 10^{15} \text{ m}^3$. D'autres estimations inspirées des études présentées par *Kvenvolden (1988)* ont permis de réévaluer les stocks de méthane entre $26,4$ et $45,4 \times 10^{15} \text{ m}^3$ (*Gormitz et Flung, 1994; Harvey et Huang, 1995*). *Kvenvolden (1993)* établit une valeur consensus entre toutes les estimations alors disponibles de $21 \times 10^{15} \text{ m}^3$ de méthane. Cette estimation (correspondant à une quantité de 10 000 Gt de carbone, $1\text{Gt} = 10^{15} \text{ g} = \sim 2 \cdot 10^{12} \text{ m}^3$ de méthane aux conditions standards de température et de pression (STP)) est largement supérieure aux estimations des réserves de méthane conventionnelles établies à $0,15 \times 10^{15} \text{ m}^3$ (*Radler, 2000*) et représente le double des stocks d'énergie fossile disponibles.

Des estimations plus récentes, basées sur les données acquises durant les campagnes DSDP et ODP permettent de restreindre les zones de sédiments porteurs d'hydrates. La quantité de méthane piégé sous forme d'hydrates est alors estimée entre $0,2$ et $6,8 \times 10^{15} \text{ m}^3$ (*Ginsburg et Soloviev, 1995; Holbrook et al., 1996; Soloviev, 2002; Milkov et al., 2003; Milkov, 2004*). La figure I.10a représente l'évolution des estimations d'hydrates de méthane (en quantité de méthane aux conditions standards de pression et température(STP)) en fonction du temps. Il apparaît clairement que les estimations du volume global de méthane enfermé dans les hydrates décroissent à mesure que les données concernant leur répartition et leur concentration s'accumulent. *Milkov (2004)* suggère que le volume global de gaz piégé dans les hydrates reflétant le mieux les connaissances actuelles se situe dans la gamme allant de 1 à $5 \times 10^{15} \text{ m}^3$ (500 – 2500

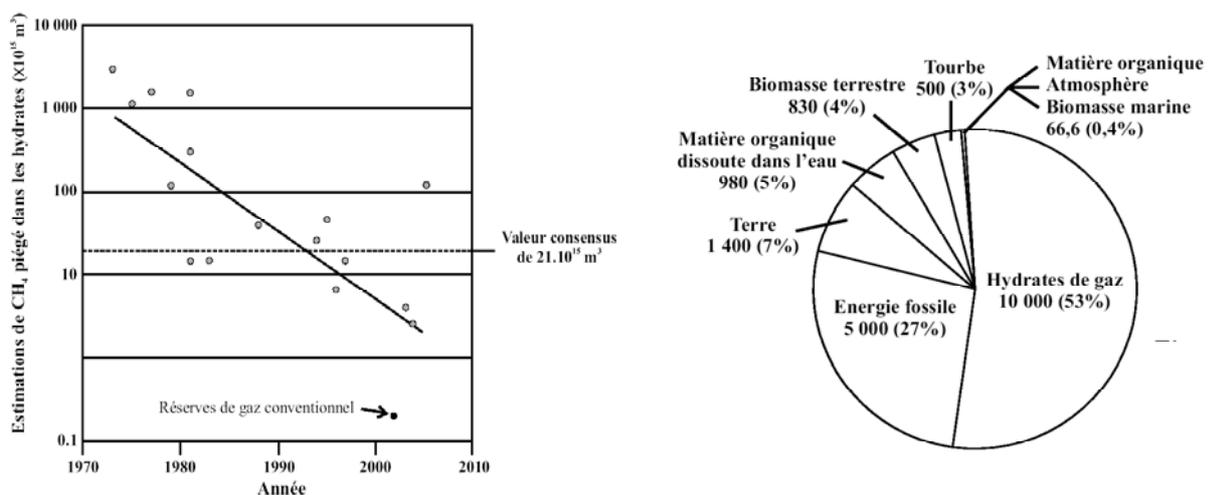


Figure I.10 : Estimations de la quantité de méthane piégé dans les hydrates : (a) Diminution globale des estimations à mesure que les connaissances sur les hydrates s'accumulent (modifié d'après *Milkov, 2004*), (b) Diagramme représentant les différents réservoirs de carbone sur Terre, prenant en considération la valeur consensuelle de 10 000 Gt ($\sim 21 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$) de carbone piégé dans les hydrates naturels (modifié d'après *Kvenvolden, 1993*).

Gt de carbone). Ces quantités sont comparables aux autres réservoirs de carbone, alors que selon lui, la valeur avancée par *Kvenvolden (1993)* de $21 \times 10^{15} \text{ m}^3$ (10 000 Gt de carbone), équivalent à deux fois la quantité de carbone contenu dans les réservoirs d'énergie fossile (figure I.12b), ne peut représenter une valeur consensus que pour les estimations établies à la fin des années 1980 et au début des années 1990. Cependant, la dernière estimation publiée par *Klauda et Sandler (2005)* revoit ce stock très à la hausse en estimant que $120 \times 10^{15} \text{ m}^3$ de méthane existent sous forme d'hydrates. Cette dernière étude originale utilise un modèle thermodynamique qui prend en compte les effets de la porosité et de la salinité sur la détermination des zones de stabilité. Les auteurs intègrent également les gradients de température dans l'ensemble des océans afin de déterminer l'intersection des gradients géothermiques avec la limite de phase des hydrates, sans restriction de profondeur. Ils considèrent enfin une teneur minimum en carbone organique dans les sédiments de 0,4 % en masse, ainsi qu'un taux de concentration moyen des hydrates de 3,4 % dans les pores des sédiments. Ces données permettent d'estimer la quantité de méthane à $120 \times 10^{15} \text{ m}^3$, réduit à $4,4 \times 10^{15} \text{ m}^3$ lorsque seules les marges continentales sont prises en compte (soit dans le cas d'une bathymétrie inférieure à 3000 mètres). Ces différentes approches de calcul montrent que la quantité de méthane piégé dans les hydrates de gaz reste toujours très difficile à estimer, bien qu'il apparaisse clairement que ces hydrates représentent un réservoir de gaz considérable. A ce jour, la valeur de $21 \times 10^{15} \text{ m}^3$ reste toujours la valeur couramment admise et la plus souvent citée dans la littérature scientifique.

IV. Origine et formation des hydrates de gaz naturels

L'un des critères limitant la formation des hydrates de gaz dans les sédiments est la disponibilité en méthane, qui représente en général plus de 99% de la composition globale des hydrates de gaz naturels (*Xu et Ruppel, 1999*). Ce paragraphe s'applique à présenter l'origine du méthane contenu dans les hydrates de gaz. Deux origines distinctes sont possibles : le méthane bactérien (ou méthane biogénique) et le méthane thermogénique, tous deux provenant de la dégradation de la matière organique dans les sédiments. Il est important de noter que l'expression « biogénique » couramment utilisée pour la dénomination du méthane d'origine bactérienne est un abus de langage. En effet, le terme « biogénique » s'applique au méthane dérivé de la dégradation de la matière organique, par voie bactérienne ou thermique, comprenant ainsi le méthane thermogénique. L'expression « biogénique » est à opposer à « abiogénique », caractérisant l'origine du méthane issu de l'interaction de l'eau de mer avec la croûte océanique et/ou le manteau.

IV.1. Origine bactérienne du méthane

Le méthane bactérien est formé durant la diagenèse précoce, regroupant l'ensemble des processus physiques, chimiques et biologiques qui affectent les sédiments après leur dépôt. La diagenèse organique

relative à la minéralisation de la matière organique est abordée dans notre étude, par opposition à la diagenèse minérale relative aux constituants minéraux du réseau poreux (compaction et cimentation).

IV.1.1. Dégradation bactérienne de la matière organique

La matière organique enfouie dans les sédiments est composée de polymères complexes dégradés dans un premier temps en produits monomères assimilables par les bactéries. Cette dépolymérisation de la matière organique commence par la formation de sucres, d'acides aminés et d'acides gras issus de l'hydrolyse enzymatique. Ces composants sont à leur tour transformés en alcools, acides volatils (acide acétique par exemple), hydrogène (H_2) et dioxyde de carbone (CO_2) (Fenchel et Jorgensen, 1977; Floodgate et Judd, 1992). Il existe une distribution verticale de l'oxydation de ces monomères par l'activité bactérienne. Ces bactéries utilisent dans un premier temps l'oxydant apportant le plus d'énergie (Froelich et al., 1979), ainsi la première étape est la respiration oxygène en présence d'oxygène, puis la dénitrification, la réduction d'oxydes de Mn(IV) et Fe(III), la réduction des sulfates et en dernier lieu la méthanogénèse (figure I.11).

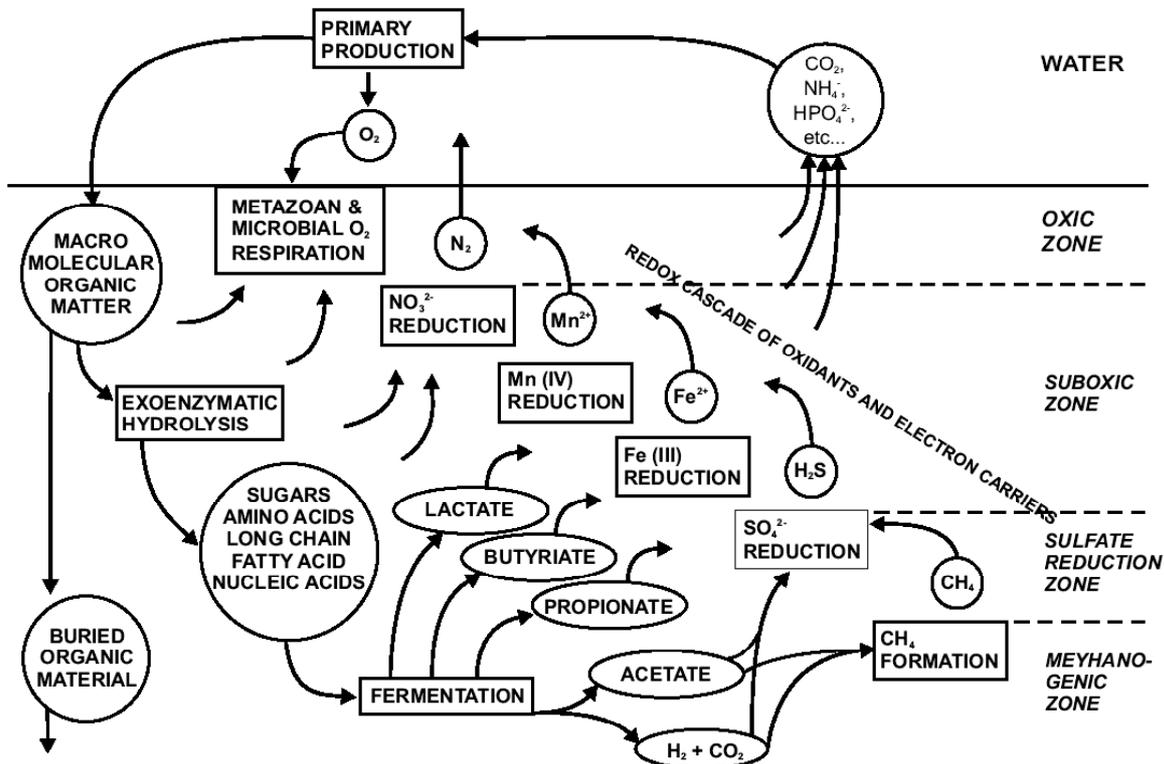
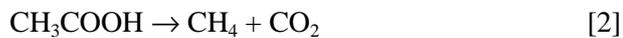


Figure I.11 : Voies de dégradation bactérienne de la matière organique dans les sédiments marins.

IV.1.2. Formation du méthane bactérien : la méthanogénèse

Les sulfates dissous dans l'eau de mer sont abondants ($\sim 28 \text{ mmol.l}^{-1}$) et leur réduction par les bactéries sulfato-réductrices est un des processus dominant dans la diagenèse précoce (Berner, 1980). La

méthanogenèse intervient lorsque les sulfates sont épuisés. Ce processus est gouverné par des *Archea* méthanogènes utilisant principalement deux voies de formation du méthane : la réduction du CO₂ (équation 1), et la fermentation de l'acide acétique (équation 2), fabriquée par des bactéries acétogènes à partir de la fermentation anaérobie des acides présents dans les sédiments.



La réduction du CO₂ (équation 2) est le processus dominant dans les sédiments marins, alors que la fermentation de l'acide acétique est davantage caractéristique des eaux douces (*Whiticar et al., 1986*). Dans les sédiments marins, la prédominance de la réduction du CO₂ s'explique en partie par son important rendement énergétique, mais également par la grande disponibilité en CO₂, provenant de la réduction des sulfates. *Rice (1992)* résume les conditions optimales à la méthanogenèse bactérienne dans les sédiments marins :

- un environnement anoxique
- une faible concentration en sulfates
- une faible température, avec la gamme optimale entre 35 et 45 °C
- une matière organique importante, supérieure à 0,5 % du carbone organique total

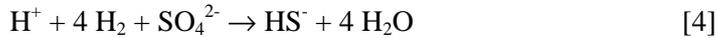
Mais la méthanogenèse dépend également :

- des propriétés et de l'état de la matière organique : les bactéries méthanogènes sont dépendantes d'autres organismes bactériens qui dégradent en amont les composés organiques complexes
- des espaces des pores : la taille moyenne des méthanogènes est de 1 µm, et nécessitent donc suffisamment de place, plus particulièrement dans les sédiments ayant une fine granulométrie
- du taux de dépôt de la matière organique : lorsque le taux est trop élevé, les sédiments traversent trop rapidement la zone de température optimale, mais au contraire, lorsque ce taux est trop faible, toute la matière organique est alors oxydée avant l'assimilation par les bactéries méthanogènes. Le taux de dépôt optimal est compris entre 0,2 et 1 m/ka, en fonction du gradient géothermique (*Clayton, 1992*).

IV.1.3. Oxydation anaérobie du méthane

A l'inverse des bactéries méthanogènes, certaines bactéries méthanotrophes peuvent oxyder le méthane en milieu aérobie. Mais celui-ci peut également être oxydé dans les sédiments anoxiques (*Reeburgh, 1969; Martens et Berner, 1974; Barnes et Goldberg, 1976*). *Zehnder et Brock (1979)* ont montré que certaines *archea* méthanogènes avaient la capacité d'inverser leur métabolisme en oxydant le méthane (réaction 3), au lieu de le produire à partir du CO₂ et H₂. Cependant cette méthanogenèse inverse ne présente un rendement énergétique suffisant que si l'hydrogène produit reste en concentration limitée (*Hoehler et al., 1994*). Il doit donc être consommé rapidement par des bactéries sulfato-réductrices selon

l'équation 4. La somme de ces deux processus, oxydation du méthane et réduction des sulfates permet la consommation du méthane et des sulfates à l'interface sulfate-méthane (SMI). Cette réaction syntrophique correspond à l'équation 5.



La conséquence de cette réaction est un appauvrissement en sulfates avec la profondeur, puis une augmentation de la concentration en méthane une fois la SMI dépassée. En effet, la concentration en méthane biogénique augmente de façon inversement proportionnelle à celle des sulfates (Figure I.14a) (Claypool et Kaplan, 1974) et sa production commence lorsque la concentration en sulfates est suffisamment faible. Boetius et al. (2000) ont identifié pour la première fois ce consortium de micro-organismes dans les sédiments d'Hydrate Ridge. Les *archaea* méthanogènes se développent sous la forme d'agrégats d'environ 100 cellules et sont entourées par des bactéries sulfato-réductrices (Figure I.12b).

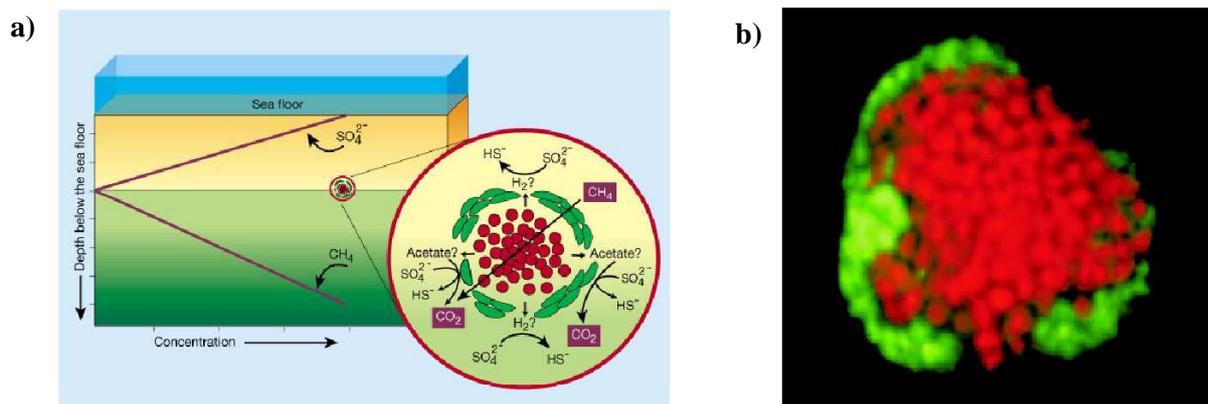
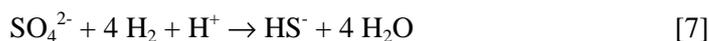
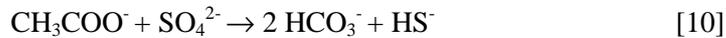
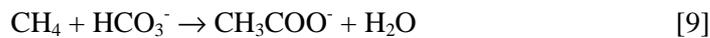


Figure I.12 : (a) profils de concentration des sulfates et du méthane dans les premiers mètres de la colonne sédimentaire (DeLong, 2000), (b) Image par microscope à fluorescence d'un agrégat d'archaea méthanogènes (rouges) et de bactéries sulfato-réductrices (vertes) (Boetius et al., 2000).

Valentine et Reeburgh (2000) proposent deux mécanismes différents pour l'oxydation en milieu anaérobie du méthane : le premier mécanisme considère la formation d'acide acétique à partir du méthane par les *archaea* (équation 6), suivie de la consommation de H_2 et de l'acide acétique par les bactéries sulfato-réductrices (équation 7 et 8) et aboutissant également à la réaction nette décrite dans l'équation 5.



Le second mécanisme possible est dans un premier temps la formation d'acétate à partir de CO₂ et H₂ (équation 9), qui est consommé par la suite par les bactéries sulfato-réductrices (équation 10) aboutissant à la réaction nette SO₄²⁻ + CH₄ → HCO₃⁻ + HS⁻ + H₂O (équation 5).



La conséquence principale de l'oxydation anaérobie du méthane et de la réduction des sulfates est l'augmentation de l'alcalinité contrôlant la formation des carbonates. Des concrétions carbonatées sont ainsi très souvent associées à des sédiments riches en méthane ou en hydrates. Ces mécanismes de méthanogenèse inversée ont été détectés sur différents sites d'échappement de fluides froids : Cascadia Margin (*Boetius et al., 2000*), Mer Noire (*Schouten et al., 2001*), Mer Méditerranée (*Pancost et al., 2000*) ou encore dans le Golfe du Mexique (*Zhang et al., 2002*) par exemple.

IV.2. Origine thermogénique du méthane

Lorsque toute la matière organique n'est pas dégradée dans les couches superficielles par les bactéries, la part conservée va subir l'action de la température et de la pression pendant l'enfouissement pour générer du méthane thermogénique.

IV.2.1. Les roches mères et le kérogène

Lorsque la concentration en matière organique devient importante (4 à 12 % du carbone organique total), le sédiment est alors considéré comme une roche mère potentielle, c'est à dire une roche susceptible de générer des hydrocarbures. Lors de l'enfouissement dans les sédiments, la matière organique ayant échappé à la dégradation bactérienne superficielle va se transformer chimiquement sous l'action de la pression et de la température. Les premiers produits de cette transformation sont appelés kérogènes initiaux, composés du kérogène qui représente la fraction insoluble de la matière organique (80 à 95 %), et de l'extrait, qui correspond à la fraction soluble dispersée dans la matrice de la roche (*Tissot et Welte, 1984*).

Trois types de kérogènes initiaux sont reconnus, dépendants de la biomasse initiale et des conditions de sédimentation. Ils se différencient par leur composition et leur rapport H/C et O/C (Figure 1.13a) (*Van Krevelen, 1984*) :

- le type I: le rapport H/C est élevé, les chaînes paraffiniques sont nombreuses et peu d'aromatiques sont présents. Ce type de kérogène est caractéristique des milieux d'eaux douces, lacustres et dérive de produits lipidiques algaires et bactériens.

- le type II : Les rapports H/C et O/C sont intermédiaires, les produits aromatiques et naphthéniques sont les plus nombreux. Ce type de kérogène, généralement associé aux milieux marins anoxiques a principalement une origine planctonique, parfois mêlée à des produits de plantes supérieures.
- le type III : le rapport O/C est élevé et on observe des produits poly-aromatiques plus ou moins oxygénés. Ce type de kérogène est issu de produits végétaux d'origine continentale.

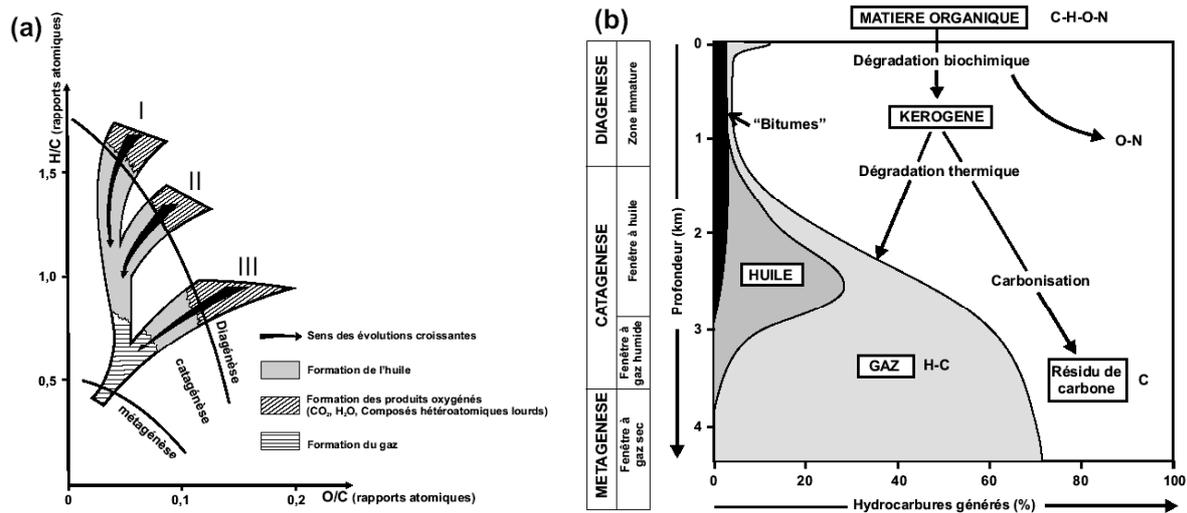


Figure 1.13: (a) Diagramme de Van Krevelen montrant les trois types de kérogènes initiaux et leur évolution pendant l'enfouissement en fonction des rapports atomiques H/C et O/C (Van Krevelen, 1984), (b) Schéma de la dégradation de la matière organique et de la formation de produits pétroliers (Tissot et Welte, 1984).

IV.2.2. Transformation du kérogène et formation du méthane thermogénique

Lors de leur enfouissement, les kérogènes initiaux sont soumis à une température et une pression croissante. Le mécanisme de transformation, appelé « craquage », va donner naissance aux huiles, au gaz et à un kérogène résiduel. Outre la diagenèse initiale durant laquelle le méthane biogénique est généré superficiellement, on distingue trois étapes dans la formation des hydrocarbures en fonction de l'enfouissement croissant (Figure 1.15b) (Tissot et Welte, 1984) :

- la diagenèse d'enfouissement : les trois kérogènes initiaux perdent leurs composants oxygénés (C=O, O=C-OH) sous forme d'eau et de dioxyde de carbone. La décroissance du rapport O/C est plus rapide que celle du rapport H/C.
- la catagenèse : elle correspond à l'étape de formation de l'huile (fenêtre à huile) et des hydrocarbures légers volatils (fenêtre à gaz humide). Le rapport O/C du kérogène résiduel ne décroît guère mais le rapport H/C diminue rapidement avec la profondeur qui s'accompagne d'un craquage de plus en plus intense.

- La métagenèse : elle correspond à la phase ultime d'évolution du kérogène. Le craquage du kérogène résiduel et des hydrocarbures précédemment formés entraîne la libération de gaz secs de poids moléculaire réduit, essentiellement du méthane, dit thermogénique. On parle alors de fenêtre à gaz sec. Le kérogène résiduel évolue vers des composés carbonés très pauvres en hydrogène (*Durand, 1980; Tissot et Welte, 1984*).

IV.3. Traceurs de l'origine du méthane

La plupart des éléments possèdent plusieurs isotopes. Les atomes correspondants possèdent le même nombre de protons et d'électrons, mais leur noyau peut comporter des nombres différents de neutrons. Un nombre excessif de neutrons peut entraîner l'instabilité du noyau qui devient alors radioactif. A l'échelle de la Terre, les proportions de ces isotopes découlent des propriétés des différents noyaux et de leur production initiale lors de la nucléosynthèse. Cependant, différents processus peuvent modifier localement ces proportions : c'est ce que l'on appelle le fractionnement isotopique. L'utilisation des méthodes de mesures par spectrométrie de masse permet de connaître les proportions des divers isotopes d'un élément dans l'échantillon étudié. Comparées à un standard de référence, ces proportions d'isotopes permettent de connaître le fractionnement isotopique dans l'échantillon. Le carbone possède deux isotopes naturels stables : ^{12}C (98,89 %) et ^{13}C (1,11 %). Le rapport de ces deux isotopes varie selon les différents composés carbonés. Sa variation est mesurée par rapport au standard de référence PDB (Pee Dee Bélemnite) selon la notation : $\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = [({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{échantillon}} / ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{PDB}} - 1] \times 1000$. Le méthane thermogénique est généralement enrichi en ^{13}C par rapport au méthane bactérien, ce qui est dû à différents facteurs, tels que les différences des composés précurseurs, les effets isotopiques cinétiques, ou la température (*Whiticar, 1999*). Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ du méthane thermogénique varie entre -50 ‰ et -20 ‰ environ, avec un enrichissement progressif en ^{13}C au cours de la maturation, alors que celui du méthane bactérien varie entre -110 ‰ et -50 ‰ (*Schoell, 1988; Whiticar, 1994*). L'utilisation seule du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ ne peut permettre de distinguer sans ambiguïté les différentes origines du méthane, c'est pourquoi il est généralement combiné au $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ et/ou au rapport $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ (Figure I.14). Le rapport isotopique de l'hydrogène, qui possède deux isotopes naturels (^1H et ^2H ou Deutérium) est exprimé par rapport au standard SMOW (Standard Mean Ocean Water) par $\delta\text{D} (\text{‰}) = [(\text{D}/\text{H})_{\text{échantillon}} / (\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}} - 1] \times 1000$. Le $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ varie selon les différentes sources du méthane de -275 à -100 ‰ pour le méthane thermogénique et de -400 à -150 ‰ pour le méthane bactérien (*Schoell, 1988; Whiticar, 1994*). La combinaison des compositions isotopiques du carbone et de l'hydrogène du méthane permet alors de différencier les différentes voies de synthèse du méthane par les bactéries méthanogènes : réduction du CO_2 ou fermentation de l'acide acétique (*Whiticar et al., 1986; Schoell, 1988*). Le méthane bactérien accumulé par réduction du CO_2 est typiquement appauvri en ^{13}C et enrichi en deutérium comparé à celui issu de la fermentation de l'acide acétique (Figure I.14b). Le rapport de la quantité de méthane (C_1) sur la somme des quantités d'éthane et de propane (C_2+C_3) permet également de déterminer le processus de formation du

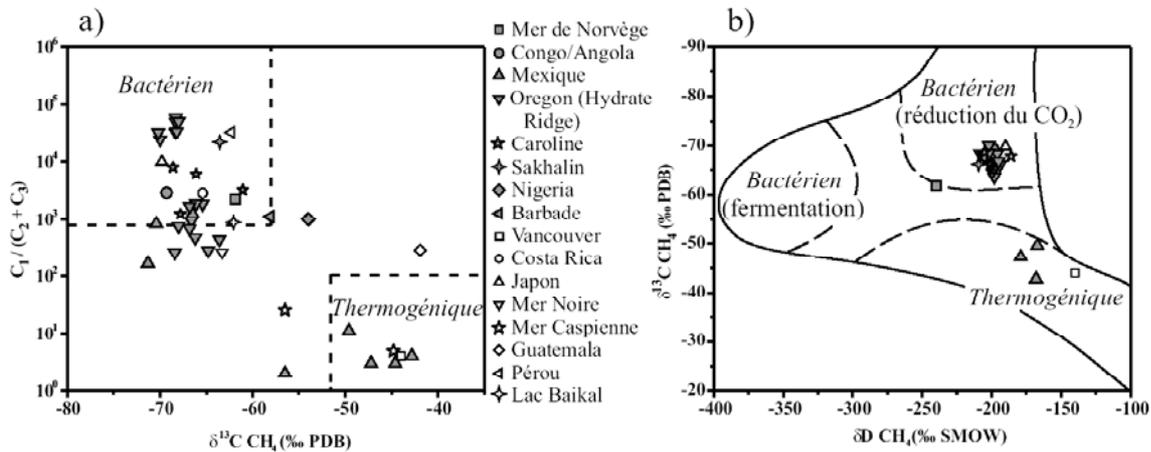


Figure 1.14 : Différentiation des sources de méthane basée (a) sur le rapport $C_1/(C_2+C_3)$ en fonction de la composition isotopique en C du méthane (d'après Claypool et Kvenvolden, 1983) et (b) sur la composition isotopique en H et C du méthane (d'après Schoell, 1988). Sont également reportées sur ces diagrammes les données isotopiques et les rapports $C_1/(C_2+C_3)$ de différents hydrates naturels d'origine biogénique, thermogénique ou mixte.

gaz. Le gaz formé par voie bactérienne est constitué essentiellement de méthane et présente un rapport $C_1/(C_2+C_3)$ généralement supérieur à 1000, alors que le gaz thermogénique a usuellement un rapport inférieur à 100 (Bernard *et al.*, 1976) (Figure I.14a).

Le tableau I.4 récapitule les données isotopiques ainsi que les compositions en gaz présents dans les principaux hydrates de gaz naturels échantillonnés à ce jour. Les données isotopiques du carbone et de l'hydrogène, ainsi que le rapport $C_1/(C_2+C_3)$ sont reportés sur les figures I.14a et b. Il apparaît clairement qu'une grande partie de ces hydrates naturels sont composés essentiellement de méthane d'origine biogénique. Quelques hydrates renferment cependant du méthane d'origine essentiellement thermogénique, comme les échantillons provenant de la mer Caspienne (Ginsburg *et al.*, 1992; Ginsburg et Soloviev, 1998), ceux prélevés au large de l'île de Vancouver (Pohlman *et al.*, 2005) ou certains collectés dans le Golfe du Mexique (Brooks *et al.*, 1986; Sassen *et al.*, 1999; Sassen *et al.*, 2001a; Sassen *et al.*, 2001b) et plus récemment les hydrates de gaz de la mer de Marmara, faisant l'objet d'une partie de ce travail.

Localisation géographique	Composition moyenne en gaz (% mol)							Références
	$\delta^{13}\text{C}$ du CH_4 (‰)	δD du CH_4 (‰)	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_{4+}	$\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$	
<i>Mer de Norvège</i>								
Volcan de boue Hakon Mosby	-61,7	-240	99,85	0,058	0,0027	0,0012	1 645	<i>Lein et al. (1999), Milkov et al. (2005)</i>
<i>Bassin du Congo/Angola</i>								
Pockmark Regab	-69,3	-199	99,11	0,043	0,0020	0,0017	2 202	<i>Charlou et al. (2004)</i>
<i>Nigeria</i>	-54		99,90	0,100			999	<i>Cunningham et Lindholm (2000)</i>
<i>Barbade</i>								
Volcan de boue Atalante	-58,1		99,90	<0,100			> 1 000	<i>Henry et al. (1996)</i>
<i>Golfe du Mexique</i>								
Green Canyon 184	-44,6		70,90	4,700	15,6000	4,7000	3	<i>Brooks et al. (1986)</i>
Green Canyon 185	-42,8	-168	78,56	9,259	9,0993	1,9000	4	<i>Sassen et al. (1999)</i>
Green Canyon 204	-56,5		61,96	9,209	22,8228	5,8058	2	<i>Brooks et al. (1986)</i>
Green Canyon 234	-47,2	-179	74,38	9,740	11,5742	4,3029	3	<i>Sassen et al. (2001a)</i>
Green Canyon 320	-66,5		99,80	0,080			1 248	<i>Brooks et al. (1986)</i>
Garden Banks 388	-70,4		99,62	0,120			829	<i>Brooks et al. (1986)</i>
Atwater Valley 425	-49,6	-167	89,84	2,798	5,6390	0,9354	11	<i>Sassen et al. (2001b)</i>
Orca Basin	-71,3		99,17	0,326	0,2762		165	<i>Pflaum et al. (1986)</i>
<i>Oregon, Hydrate Ridge</i>								
ODP 892 A	-65,4	-198	83,95	0,043	0,0022	0,0212	1857	<i>Whiticar et Hovland (1995), Kastner et al. (1998)</i>
ODP 1244 C	-68,3		100,00	0,003			33333	<i>Milkov et al. (2005)</i>
ODP 1244 E	-68,3	-208	100,00	0,002			50000	<i>Milkov et al. (2005)</i>
ODP 1245 B	-68,3	-196	99,65	0,002			49825	<i>Milkov et al. (2005)</i>
ODP 1245 C	-67,8	-205	99,61	0,002			49805	<i>Milkov et al. (2005)</i>

Tableau I.4 : Compositions moyennes moléculaire et isotopique d'hydrates naturels. Sont reportées les données isotopiques du méthane ($\delta^{13}\text{C}$ et δD), les compositions en CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 . Les compositions en $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ et $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ sont sommées dans la colonne C_{4+} . Le rapport $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ représente le rapport concentration en méthane/concentration en éthane et propane.

Localisation géographique	$\delta^{13}\text{C}$ du CH_4 (‰)	δD du CH_4 (‰)	Composition moyenne en gaz (% mol)					Références
			CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_{4+}	$\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$	
<i>Oregon, Hydrate Ridge</i>								
ODP 1246 C	-68,2		99,51	0,002	0,0009		34314	<i>Milkov et al. (2005)</i>
ODP 1247 B	-70,0	-202	100,00	0,004			25000	<i>Milkov et al. (2005)</i>
ODP 1248 B	-68,4	-202	98,67	0,216	0,1683	0,0662	257	<i>Milkov et al. (2005)</i>
ODP 1248 C	-66,6	-199	99,13	0,105	0,0022	0,0008	925	<i>Milkov et al. (2005)</i>
ODP 1249 B	-64,8		97,74	0,345	0,0029		281	<i>Milkov et al. (2005)</i>
ODP 1249 C	-66,2	-200	99,56	0,208	0,0026	0,0005	473	<i>Milkov et al. (2005)</i>
ODP 1249 D	-66,8		96,46	0,138	0,0033		683	<i>Milkov et al. (2005)</i>
ODP 1249 E	-68,0		99,61	0,133		0,0013	749	<i>Milkov et al. (2005)</i>
ODP 1249 F	-63,6	-198	99,19	0,226		0,0020	439	<i>Milkov et al. (2005)</i>
ODP 1250 C	-66,1	-194	99,54	0,052	0,0011		1875	<i>Milkov et al. (2005)</i>
ODP 1250 D	-66,8	-195	99,63	0,054	0,0050		1689	<i>Milkov et al. (2005)</i>
ODP 1250 F	-70,2	-202	99,72	0,003			33 240	<i>Milkov et al. (2005)</i>
<i>Caroline du Nord</i>								
Bassin d'Eel River	-61,4		99,95	0,048	0,0066		1831	<i>Brooks et al. (1991)</i>
<i>Caroline du Sud, Blake Ridge</i>								
ODP 994	-68,6	-205	99,95	0,009	0,0035	0,0380	7996	<i>Matsumoto et al. (2000)</i>
ODP 996	-67,8	-186	99,64	0,080	0,0010	0,0003	1230	<i>Lorenson et Collett (2000)</i>
ODP 997	-66,1	-201	99,66	0,013	0,0035	0,0068	6040	<i>Matsumoto et al. (2000), Lorenson et Collett (2000)</i>
<i>Vancouver (Ile de)</i>								
Canyon Barkley	-42,9	-140	79,85	9,500	5,6750	4,9750	4	<i>Pohlman et al. (2005)</i>
<i>Guatemala</i>								
Middle America Trench	-41,9		99,16	0,337	0,0103	0,0164	286	<i>Kvenvolden et McDonald (1985)</i>

Tableau I.4 : suite

Localisation géographique	Composition moyenne en gaz (% mol)							Références
	$\delta^{13}\text{C}$ du CH_4 (‰)	δD du CH_4 (‰)	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_{4+}	$\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$	
<i>Costa Rica</i>								
Midle America Trench	-65,4	-198	99,94	0,055	0,0005		1801	<i>Luckge et al. (2002)</i>
<i>Pérou</i>								
Peru-Chile Trench	-62,3		99,99	0,003			33330	<i>Kvenvolden et Kastner (1990)</i>
<i>Japon</i>								
Fosse de Nankai	-69,8	-190	99,69				> 10 000	<i>Waseda et Uchida (2002)</i>
<i>Sakhalin (Ile de)</i>	-64,3	-207	99,99	0,003	0,0018	0,0008	20831	<i>Ginsburg et al. (1993), Ginsburg et Soloviev (1998)</i>
<i>Mer Noire</i>								
Volcan de boue Dvurechenskii	-64,3	-199	99,62	0,383	0,0015		259	<i>Blinova et al. (2003)</i>
<i>Mer Caspienne</i>								
Volcan de boue Buzdag	-44,8		79,93	14,906	2,5760	0,9354	4	<i>Ginsburg et al. (1992), Ginsburg et Soloviev (1998)</i>
Volcan de boue Elm	-56,5		95,29	0,600	1,4999	1,6998	25	<i>Ginsburg et al. (1992), Ginsburg et Soloviev (1998)</i>
<i>Lac Baikal</i>	-63,1		99,39	0,11	0,0003		901	<i>Kuzmin et al. (1998), Van Rensbergen et al. (2003)</i>

Tableau I4 : suite

V. Processus de formation et d'accumulation des hydrates

Malone (1985) a établi une liste de quatre types morphologiques d'hydrates dans les sédiments :

- Le premier type correspond à des hydrates disséminés dans le sédiment. En raison de leur dissémination en fines paillettes, ces hydrates se dissocient généralement durant la remontée avant la récupération sur le pont du bateau et sont de ce fait difficiles à échantillonner. Ces hydrates disséminés représentent cependant la majorité des hydrates océaniques et peuvent être détectés par contrôle chimique de l'eau interstitielle (anomalies en Cl⁻) et en observant la diminution de température du sédiment en raison du caractère endothermique de la réaction de dissociation.
- Le second type est représenté par les hydrates nodulaires, pouvant mesurer plus de 5 centimètres, à l'image de ceux collectés sur Green Canyon dans le Golfe du Mexique.
- Les hydrates stratifiés appartiennent au troisième type : des couches d'hydrates sont séparées par des couches de sédiments, comme ceux rapportés de Blake – Bahama – Ridge.
- Enfin, les hydrates massifs, équivalents à ceux récupérés durant le leg DSDP 84 au large du Guatemala représentent le 4^{ème} type d'accumulation. Ces champs d'hydrates peuvent avoir une épaisseur de plusieurs mètres et contenir moins de 5 % de sédiments.

Concernant les processus de formation de ces hydrates dans le sédiment, trois modèles sont couramment énoncés dans la littérature : [1] la formation d'hydrates *in situ* à partir de méthane biogénique synthétisé sur place, [2] la formation à partir de gaz libre, et enfin [3] la formation d'hydrates à partir d'un fluide riche en gaz qui libère le méthane à mesure que la pression et la température diminuent lors de la remontée dans le sédiment. Cependant ces processus sont généralement très lents et le temps nécessaire à l'accumulation d'hydrates en quantité substantielle a été estimé entre 200 000 et 10 millions d'années (*Rempel, 1994; Xu et Ruppel, 1999; Klauda et Sandler, 2005*). Quant aux processus d'accumulation des hydrates, on distingue trois types d'accumulation : les accumulations structurales, les accumulations stratigraphiques et enfin la combinaison structurale / stratigraphique.

V.1. Modèles de formation des hydrates *in situ*

V.1.1. Formation des hydrates à partir du méthane biogénique produit *in situ*

Kvenvolden et Barnard (1983b), puis *Brooks et al.(1985)*, développant la théorie énoncée par *Claypool et Kaplan (1974)*, suggèrent que du méthane libre est généré sur place en quantité suffisante grâce aux mécanismes de diagenèse. *Brooks et al. (1987)* confirment cette hypothèse en estimant qu'une quantité équivalente à deux fois la solubilité du méthane peut être atteinte par une production bactérienne *in situ*. Bien que *Hyndman et Davis (1992)* contredisent cette hypothèse en affirmant que la concentration nécessaire à la formation des hydrates ne peut être atteinte par production *in situ*, *Minshull et al. (1994)*,

Paull *et al.* (1994) puis Klauda *et Sandler* (2005) estiment qu'un taux de saturation des sédiments en hydrates de 3 % peut être envisagé par production de méthane bactérien *in situ* provenant de la dégradation des composés carbonés à une profondeur excédant l'interface sulfates – méthane. La formation d'hydrates grâce à la diagenèse *in situ* est le phénomène susceptible de produire les couches d'hydrates les plus uniformes, souvent caractérisées par la présence BSR (Ginsburg *et Soloviev*, 1998). Le dernier modèle de distribution et quantification des hydrates développé par Klauda *et Sandler* (2005) utilise cette approche de formation des hydrates par génération de méthane *in situ*. Leur estimation aboutit à un volume de méthane compris entre 44 et $120 \times 10^{15} \text{ m}^3$. Ce modèle peut être utilisé pour prédire les distributions d'hydrates uniformes, généralement associés à des BSRs, alors qu'il ne prend pas en considération les hydrates formés à partir de flux rapides de gaz, généralement associés à des failles ou des structures géologiques comme les pockmarks ou les volcans de boue.

V.1.2. Formation des hydrates par migration de gaz libre

Paull *et al.* (1994) et Minshull *et al.* (1994) proposent également des modèles basés sur la migration de gaz libre pour la formation d'hydrates. Ces modèles considèrent que le gaz libre, pouvant être d'origine bactérienne ou thermogénique, migre vers les couches supérieures le long de failles ou au travers des couches sédimentaires perméables.

Le modèle développé par Paull *et al.* (1994) permet de calculer la formation d'hydrate à partir de gaz libre et de gaz recyclé provenant de la dissociation des hydrates à la base de leur zone de stabilité. En effet, à mesure que les sédiments se déposent, les surfaces isothermes remontent en même temps que les couches sédimentaires s'accumulent, maintenant ainsi un gradient géothermique constant. Ces phénomènes d'accrétion s'accompagnent donc de la remontée continue de la limite inférieure de la zone de stabilité des hydrates. Les hydrates se trouvant alors sous cette limite se dissocient, libérant du gaz qui va migrer à

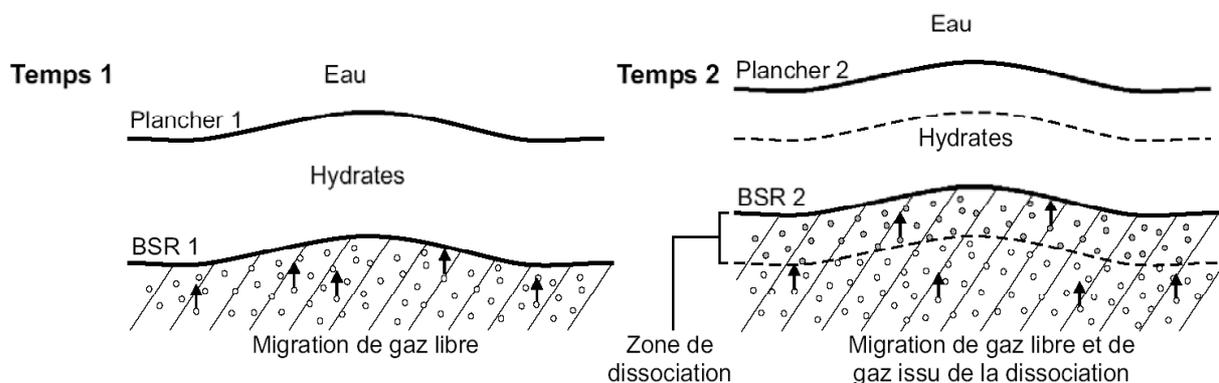


Figure I.15 : Diagramme illustrant l'effet de l'accrétion sédimentaire au niveau du plancher océanique, ayant pour conséquence la migration de la zone de concentration des hydrates vers les couches supérieures. Le gaz issu de la décomposition des hydrates à la base de la zone de stabilité migre vers la nouvelle zone de stabilité où il est recyclé (modifié d'après Paull *et al.*, 1994).

nouveau dans la zone de stabilité. La figure I.15 illustre cet effet de la sédimentation sur le déplacement de la zone de stabilité des hydrates et la migration de gaz libre.

Lorsque les hydrates se forment dans les sédiments, ils jouent un rôle de ciment qui à la propriété de stopper momentanément les processus sédimentaires de consolidation et de cimentation minérale (Guerin *et al.*, 1999; Henry *et al.*, 1999). La perméabilité des sédiments diminue donc à mesure que les hydrates se forment jusqu'à ce qu'ils définissent de véritables niveaux imperméables capables de bloquer le gaz libre migrant qui se retrouve ainsi piégé sous la couche d'hydrate. Certaines accumulations d'hydrates sont caractérisées par le piégeage du gaz libre dans des environnements où il lui est impossible de migrer latéralement. Trois types de pièges ont ainsi été définis (figure I.16) : (1) lorsque le plancher océanique est plissé, du fait de processus gravitaires ou tectoniques, les isothermes, et par conséquent la limite inférieure de la zone de stabilité des hydrates, vont épouser les formes imposées par le relief sous-marin et définir localement des anticlinaux d'hydrates sous lesquels le gaz libre pourra être piégé (Dillon *et al.*, 1980; Borowski *et al.*, 1999) ; (2) le gaz peut migrer dans un niveau plus perméable intercalé entre deux niveaux imperméables jusqu'à ce qu'il soit bloqué par les hydrates (Dillon *et al.*, 1980) ; (3) l'apport de chaleur au-dessus d'un diapir de sel en raison de la plus grande conductivité de chaleur du sel par rapport au sédiment, ainsi que l'effet inhibiteur du sel sur la formation des hydrates peuvent dissocier les hydrates à la base de leur zone de stabilité et piéger le gaz libre dans l'espace ainsi créé (Dillon *et al.*, 1980).

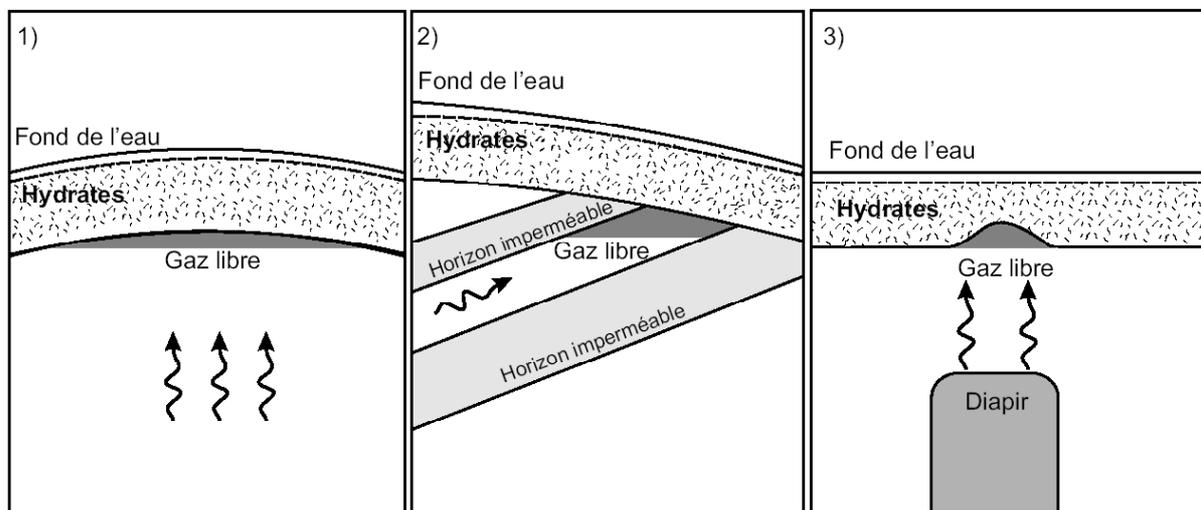


Figure I.16 : Schéma des trois situations géologiques types où le gaz peut être piégé par les hydrates jouant le rôle de couverture imperméable (modifié d'après Dillon *et al.*, 1980).

V.1.3. Formation des hydrates à partir de gaz dissout dans l'eau

Hyndman *et Davis* (1992) estiment que l'eau interstitielle non saturée en méthane remontant dans la colonne sédimentaire se retrouve saturée en raison de la diminution de la pression et de la température. Le fluide alors saturé traverse la zone de stabilité, et la formation d'hydrate peut avoir lieu en l'absence de

zone de gaz libre. Ce modèle se traduit par une concentration maximum en hydrate à la limite de phase eau–gaz–hydrate, correspondant au BSR, et une concentration en hydrate décroissant au-dessus du BSR. Ce phénomène a, par exemple, été observé sur les sites 889 et 890 de forage ODP sur Cascadia Margin (Hyndman *et al.*, 1996).

V.2. Accumulation des hydrates dans les sédiments marins

Une accumulation d’hydrates est définie comme une zone localisée d’hydrates dans les sédiments associés à une structure géologique et/ou une structure stratigraphique. On distingue ainsi trois types d’accumulation d’hydrates en fonction du mode de migration des fluides et de la concentration en hydrates au sein de la zone de stabilité.

V.2.1. Les accumulations structurales

Les accumulations structurales sont généralement associées à des systèmes de failles, des volcans de boue, des pockmarks (dépressions circulaires) ou autres structures géologiques facilitant un transport rapide des fluides, dont l’origine peut être profonde, vers la zone de stabilité des hydrates (figure I.17). Les accumulations structurales dans le Golfe du Mexique (Brooks *et al.*, 1986; MacDonald *et al.*, 1994; Sassen *et al.*, 1999; Milkov et Sassen, 2000; Milkov et Sassen, 2001; Sassen *et al.*, 2001a), sur Hydrate Ridge (Hovland *et al.*, 1995; Suess *et al.*, 1999; Trehu *et al.*, 1999), et sur le volcan de boue Hakon Mosby (Bogdanov *et al.*, 1999; Ginsburg *et al.*, 1999) sont des accumulations très étudiées. Elles se trouvent à des profondeurs d’eau et dans des contextes tectoniques différents mais présentent certaines caractéristiques communes : des hydrates de gaz ont été échantillonnés à des profondeurs très faibles ou à l’affleurement. Des événements d’hydrocarbures sont également observés à la surface du sédiment et la concentration en

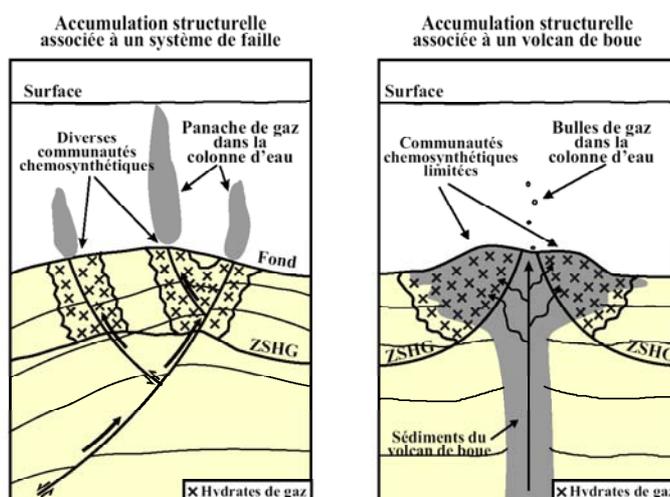


Figure I.17 : Schémas d’accumulations structurales associées à des failles ou un volcan de boue (modifié d’après Milkov et Sassen, 2002).

hydrates est relativement importante en raison d'un transport rapide de gaz. Les hydrates cristallisent dans une structure I ou II et le méthane peut être d'origine microbienne, thermogénique ou un mélange des deux. Les hydrates sont localisés autour des failles actives ou des conduits des volcans de boue et ces structures locales ne sont pas toujours associées à des BSR (*Milkov et Sassen, 2000*).

V.2.2. Les accumulations stratigraphiques

Les accumulations stratigraphiques (figure I.18) sont généralement associées à des environnements caractérisés par des processus d'advection faibles ou de diffusion (*Xu et Ruppel, 1999*). Ces accumulations ont été détectées dans des strates relativement perméables de Blake Ridge (*Paull et al., 1996; Dickens et al., 1997; Paull et al., 2000a*), de la fosse de Nankai (*Max, 2000; Takahashi et al., 2001*) et dans le Golfe du Mexique (*Pflaum et al., 1986; Milkov et Sassen, 2001*) par exemple. Les hydrates sont disséminés au sein de la zone de stabilité et sont généralement en faible concentration. Ils cristallisent généralement dans une structure type I et sont composés de méthane essentiellement biogénique, formé in situ ou migrant de sédiments plus profonds. Ces accumulations sont souvent caractérisées par l'existence de BSR en raison de leur large étendue dans le sédiment et la présence de gaz libre sous la zone de stabilité des hydrates.

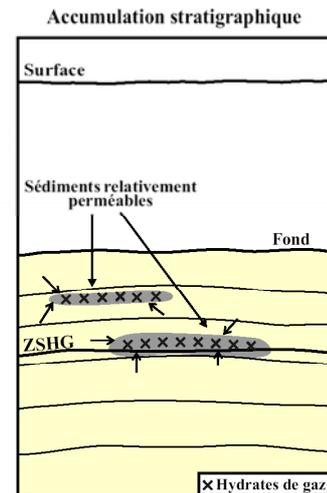


Figure I.18 : Schéma d'accumulation stratigraphique d'hydrates associée à des sédiments relativement perméables (modifié d'après *Milkov et Sassen, 2002*).

V.2.3. Les combinaisons d'accumulations structurales et stratigraphiques

Dans les combinaisons d'accumulations structurales et stratigraphiques, les hydrates de gaz sont présents dans des sédiments relativement perméables, mais le gaz migre rapidement le long de failles actives ou de diapirs (Figure I.19). *Diaconescu et Knapp (2000)* et *Diaconescu et al. (2001)* apportent la preuve d'une combinaison d'accumulations d'hydrates en mer Caspienne. Les hydrates de gaz se forment à proximité de failles et d'un conduit de volcan de boue actif, servant de conduit au gaz. De même, certaines accumulations d'hydrates sur Hydrate Ridge, Blake

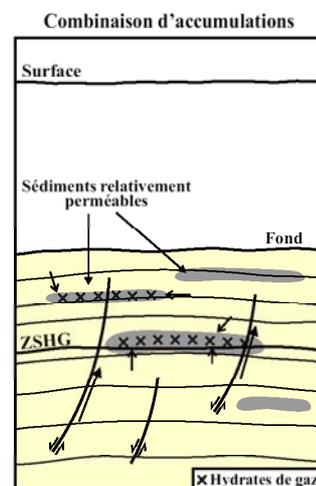


Figure I.19 : Schéma de la combinaison d'accumulations structurales et stratigraphiques d'hydrates (modifié d'après *Milkov et Sassen, 2002*).

Ridge et dans la fosse de Nankai peuvent être des accumulations à la fois structurales et stratigraphiques (Milkov et Sassen, 2002).

VI. Intérêts et risques associés aux hydrates de gaz

VI.1. Une ressource énergétique potentielle

Bien que les estimations des quantités de gaz piégé sous la forme d'hydrate restent très discutées à ce jour, beaucoup considèrent que ces volumes de gaz peuvent dépasser les réserves totales en gaz naturel connues. Puisque les hydrates concentrent le méthane d'un facteur 164 (1 m^3 d'hydrate libère 164 m^3 de gaz aux conditions standards de pression et température(STP)), et parce que moins de 15% de l'énergie récupérée des hydrates est nécessaire à leur dissociation (Sloan et Koh, 2008), les réservoirs d'hydrates sont généralement considérés comme une ressource énergétique potentielle (Collett, 2000; Kvenvolden et Lorenson, 2001; Collett, 2002). Makogon (1997) décrit trois moyens d'extraction de gaz par dissociation d'hydrates (Figure I.20).

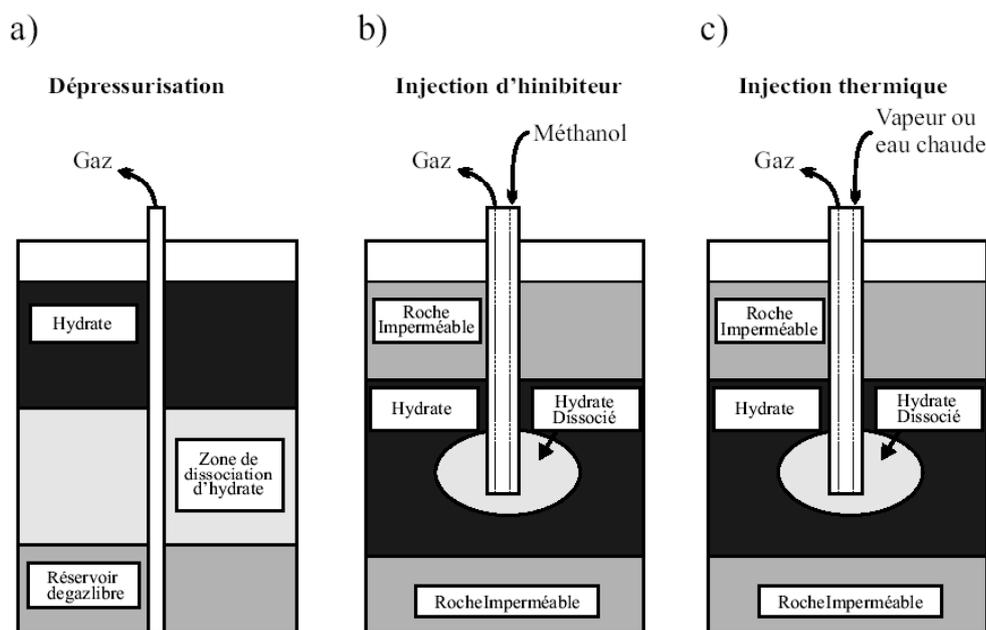


Figure I.20 : Schéma représentant les trois moyens envisagés pour l'extraction du gaz des gisements d'hydrates. a) par dépressurisation, b) par injection d'inhibiteur, c) par injection thermique (modifié d'après Makogon, 1997).

La méthode de dépressurisation (Figure I.20a) consiste en un forage à travers une couche d'hydrate piégeant du gaz libre à sa base. L'extraction du gaz libre diminue la pression dans le réservoir, déstabilisant alors la couche d'hydrates par sa base. L'exploitation du champ de gaz de Messoyakha dans la partie nord du bassin ouest Sibérien est souvent citée comme exemple d'extraction de gaz issu de la dissociation

d'hydrates. *Makogon et al. (2005)* évaluent à environ 53% la quantité de gaz issu de la dissociation d'hydrates.

La figure I.20b illustre l'utilisation du méthanol, inhibiteur de la formation des hydrates, afin de dissocier la couche d'hydrate et d'en extraire le gaz. Cette méthode a également été utilisée à Messoyakha, mais vite abandonnée car difficilement maîtrisable.

Enfin la dernière technique d'extraction consiste en la stimulation thermique (figure I.20c) par injection de vapeur ou d'eau chaude déstabilisant les hydrates. Cette méthode, combinée à la dépressurisation est celle qui a été utilisée dans le projet Mallik (delta du Mackenzie) (*Max et al., 2006*).

Le champ d'hydrate de Mallik est le gisement le plus connu dans le permafrost Canadien, dans le delta du Mackenzie. Dans les années 1990, l'intérêt grandissant pour les hydrates comme ressource potentielle de gaz a fait du gisement de Mallik le candidat idéal au développement d'un programme international d'études des hydrates de gaz naturels. Pour les Japonais, très intéressés par l'exploitation potentielle des hydrates piégés dans les sédiments au large de leurs côtes, Mallik a l'avantage de présenter de grandes similarités avec les marges japonaises en termes de stratigraphie et de conditions de pression et température. La collaboration entre la Japan National Oil Company (JNOC) et la Geological Survey of Canada (GSC), avec la participation technique de la Japan Petroleum Exploration Company LTD (JAPEx) et l'U.S. Geological Survey (USGS) a permis en 1998 le forage du puits Mallik 2L-38. Ce forage a validé la présence de grandes quantités d'hydrates et confirmé que la plus grande concentration des hydrates se trouve dans un mélange de sédiments sableux et de graviers, avec certaines zones présentant une saturation des pores par les hydrates supérieure à 80% (*Dallimore et Collett, 1999; Dallimore et al., 1999*).

La réussite du projet Mallik 1998 a entraîné le développement de nouvelles méthodes de forage, de carottage et d'évaluation des strates contenant des hydrates, mais le rendement de production de gaz à partir d'hydrates n'a pas été évalué. En 2001, les deux premiers partenaires du projet ont élargi leur coopération en s'associant à l'U.S. Département of Energy, le ministère Indien du pétrole et du gaz naturel, Oil and Natural Gas Corporation Ltd. (ONGC, Inde), Gas Authority of India, Limited (GAIL, Inde), GeoForschungsZentrum (GFZ) et le groupe Chevron-BP-Burlington. Durant le projet Mallik 2002 mené par les huit partenaires, trois puits ont été forés : deux puits d'observation, Mallik 3L-38 et Mallik 4L-38, et le troisième, Mallik 5L-38 consacré à la production. Trois expériences de dépressurisation ont montré qu'une réduction de la pression permet la production de gaz. En complément de la dépressurisation, une expérience de déstabilisation thermique a été menée durant cinq jours. Du gaz est ainsi produit de manière continue avec un flux maximum de 1500 m³ de gaz par jour. Bien que ce volume soit relativement faible comparé aux volumes d'exploitations de gaz conventionnel, ces tests ont le mérite de montrer que la production de gaz à partir d'hydrates naturels est techniquement possible (*Max et al., 2006*). Des études par modélisation obtenues à partir des tests Mallik ont également permis de montrer que la combinaison de la dépressurisation et de la déstabilisation thermique est une technique entraînant un rendement de production de gaz maximal (*Moridis, 2003*).

Suite aux premières réussites des projets Mallik, le Japon s'est très intéressé à l'étude des hydrates de gaz dans leurs eaux territoriales, plus spécialement dans la zone Nankai. Cette zone, située sur la plateforme continentale japonaise, s'étend du sud est de Nagoya au sud ouest de la Baie de Tokyo. Elle tire son nom de la fosse de Nankai située à proximité, marquant la zone de subduction de la plaque de la Mer des Philippines sous la plaque Eurasienne.

Du fait d'une importation massive (99%) de ses besoins énergétiques, le ministère japonais du commerce international et de l'industrie (MITI) a établi un programme ambitieux pour l'exploitation d'hydrates à partir de 1995 et a été très actif dans les projets Mallik 1998 et 2002. Un premier programme de forage japonais, mené de novembre 1999 à mars 2000, a permis de confirmer la présence de grandes concentrations d'hydrates au large de leurs côtes. Le programme « Hydrates de Méthane » Japonais a été initié en 2001 pour une période de 16 ans afin d'étudier les ressources disponibles au large du Japon, de tester les méthodes de production et étudier les impacts environnementaux qui en découlent.

Cependant, malgré le potentiel énergétique certain des hydrates, ces réserves de gaz peuvent également présenter certains risques, en rapport avec l'instabilité des pentes sous-marines ou le changement climatique.

VI.2. Les risques associés aux hydrates de gaz

IV.2.1. Les causes de dissociation des hydrates

Les changements climatiques globaux, par leur influence sur le niveau eustatique, peuvent modifier les conditions de température et de pression au fond des océans. Manifestement, un réchauffement global entraînera un réchauffement des eaux océaniques de fond. Cependant, dans le cas de réchauffement des eaux, le processus de propagation du front chaud au travers des couches sédimentaires peut prendre plusieurs centaines, voire plusieurs milliers d'années avant d'atteindre la base de stabilité des hydrates et déstabiliser ceux-ci dans les cas de champs d'hydrates existant à plusieurs centaines de mètres dans les sédiments. Pour des hydrates proches de la surface, ce phénomène peut par contre être beaucoup plus rapide (*Dillon et Max, 2000*). Dans les cas spécifiques du Golfe du Mexique ou de la marge Américaine au nord de la Californie, des courants chauds temporaires activent la dissociation d'hydrates, alors observable au niveau de l'interface eau/sédiment par l'émanation de bulles de méthane. L'absence d'hydrates, alors que des échantillons avaient précédemment été prélevés, confirme alors leur dissociation en réponse à des changements locaux (*Dillon et Max, 2000*).

Un autre processus de dissociation des hydrates par réchauffement peut être proposé pour les hydrates enfouis dans le permafrost. Dans les régions polaires, les températures faibles du pergélisol sont favorables à la stabilisation des hydrates, cependant, une augmentation de la température de l'air ou/et du niveau de la mer peut entraîner la déstabilisation des hydrates par augmentation de la température du sol, comme l'illustre la figure I.21 (*Kvenvolden, 1993a; Dillon et Max, 2000*).

Un refroidissement de l'atmosphère peut également affecter la stabilité des hydrates. En effet, durant un refroidissement global, le système s'inverse: les calottes glacières augmentent, abaissant ainsi le niveau de la mer, et par conséquent la pression exercée sur les sédiments. Durant le dernier maximum glaciaire, il y a environ 15 000 ans, le niveau de la mer se serait abaissé d'environ 120 mètres (Dillon et Paull, 1983) et aurait causé la déstabilisation d'importantes quantités d'hydrates (Figure I.22).

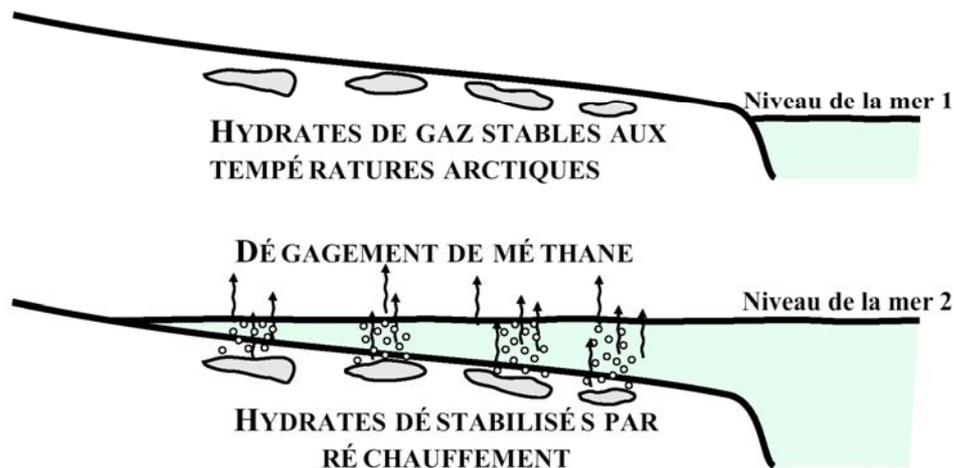


Figure I.21 : Dégagement de méthane suite au réchauffement climatique et à l'augmentation du niveau de la mer (modifié d'après Dillon et Max, 2000).

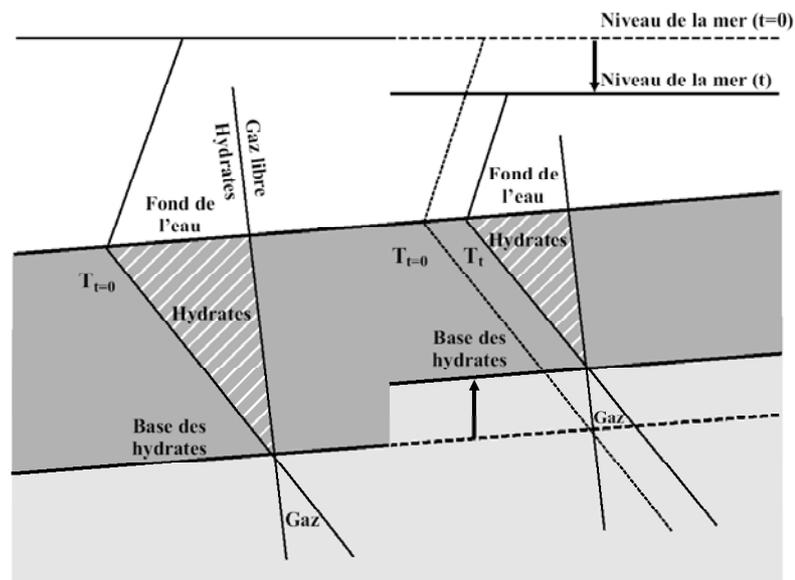


Figure I.22 : Schéma illustrant la déstabilisation des hydrates dans le cas d'une baisse brutale du niveau marin (modifié d'après Dillon et Max, 2000).

VI.2.2. Instabilité des pentes sous-marines

Les dissociations d'hydrates entraînent la libération de gaz et d'eau dans un sédiment consolidé à l'origine par les hydrates. Parce que le mélange eau/gaz occupe plus de place dans les pores des sédiments que la phase hydrate, la dissociation des hydrates crée une surpression dans les sédiments (*Kayen et Lee, 1991*). Ces changements, par la conversion de l'hydrate solide en un mélange d'eau et de gaz et par la surpression, fragilisent de manière significative les sédiments et peuvent être à l'origine de glissements sédimentaires sur les pentes continentales. De nombreux auteurs (*par exemple, Summerhayes et al., 1979; Embley, 1980; Paull et al., 1991; Cherkis et al., 1999*) ont tenté de relier des glissements majeurs sur les pentes continentales à la dissociation d'hydrates de gaz, comme dans le Golfe du Mexique, sur la marge Norvégienne avec le glissement de Storrega, ou sur la marge Atlantique des Etats Unis. La déduction est généralement basée sur la détection de BSR à proximité du glissement, tel que l'effondrement découvert au large de la Caroline du Sud, sur Blake Ridge. Ce dernier correspondrait au déplacement d'un volume de sédiments excédant 13 kilomètres cubes, et aurait été responsable de l'augmentation de la concentration atmosphérique en méthane de 4% (*Dillon et Max, 2000*). De même, de telles instabilités de pentes peuvent survenir à plus petite échelle lors de forages destinés à l'exploitation de réserves sous-marines, pouvant ainsi mettre en péril les installations d'exploitation offshore.

VI.2.3. Les hydrates et le climat

La présence d'importants réservoirs d'hydrates dans les sédiments peut avoir des implications significatives sur le climat en raison des vastes quantités de méthane ainsi piégé et de l'impact important de ce gaz à effet de serre. En effet le méthane libéré lors de la dissociation des hydrates dans le sédiment peut atteindre l'atmosphère s'il n'est pas totalement oxydé dans la colonne d'eau et ainsi participer activement au réchauffement climatique puisque qu'à quantité équivalente, le méthane introduit dans l'atmosphère aura un effet 56 fois plus important que le CO₂ sur une période de 20 ans. En raison de l'oxydation du méthane en CO₂ dans l'atmosphère, ce facteur décroît avec le temps et sera de 21 sur une période de 100 ans (*Houghton, 1996*). *Dickens et al (1995)*, *Dickens (2003)* et *Kaiho (1996)* estiment qu'une dissociation massive d'hydrates a déjà été responsable d'une augmentation de 4 à 8°C de la température sur une courte période géologique (1000 ans). Cet événement appelé le maximum thermique de la fin du Paléocène (Late Paleocene Thermal Maximum, LPTM) s'est passé il y a environ 55,5 millions d'années. Cet événement, mis en évidence par des forages océaniques profonds, est caractérisé par une diminution significative du rapport isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$ de 2,5 ‰) dans tous les sédiments marins, ainsi que dans les carbonates et les sédiments terrestres. Cette réduction anormale $\delta^{13}\text{C}$ indique que la source de cette modification n'appartient pas au réservoir conventionnel océan-atmosphère-biomasse de carbone, mais provient très certainement du dégagement de méthane piégé sous forme d'hydrates, alors oxydé en CO₂ qui s'enrichit en ¹²C (*Dickens et al., 1995*). *Kennett (2003)* extrapole à des temps plus modernes cette

hypothèse en montrant que le changement climatique de la fin du Quaternaire est la conséquence de dissociation massive d'hydrates il y a à environ 15 000 ans. Cependant, cette hypothèse, communément appelé « The Hydrate Gun Hypothesis », est controversée et *Kennett et al. (2005)* estiment qu'il est nécessaire d'obtenir davantage de données afin de confirmer cette hypothèse.

VII. Conclusion

Les hydrates de gaz naturels, essentiellement composés de méthane sont des composés complexes qui se forment dans les sédiments qui jouent le rôle de piège, lorsqu'une quantité de gaz, qu'il soit d'origine biogénique ou thermogénique, est suffisante et que des conditions de température suffisamment basse et de pression élevée sont réunies. L'intérêt scientifique pour ces composés augmente à mesure que les connaissances concernant leur répartition sur le globe s'étoffent. Des gisements d'hydrates ont été découverts dans tous les sédiments marins des marges, mais également dans le permafrost, et représentent des quantités de gaz gigantesques. Il est en effet généralement admis que les hydrates représentent 50% des réserves énergétiques de la planète, le reste étant le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Parce que la structure des hydrates permet une concentration de grandes quantités de méthane, et parce que moins de 15% de l'énergie récupérée de leur extraction est nécessaire à leur dissociation, les réservoirs d'hydrates sont généralement considérés comme une ressource énergétique substantielle rentable. Cependant, leur sensibilité aux variations de pression et de température du milieu fait de ces gisements un promoteur potentiel de glissements sous-marins, mais également un acteur dans l'évolution du climat par dégagements massifs de méthane affectant les cycles océanique et atmosphérique du carbone. L'acquisition de données complémentaires reste néanmoins nécessaire afin d'améliorer les techniques d'extraction des hydrates, et de mieux connaître et évaluer leur rôle dans les risques sous-marins et dans l'évolution du climat.

Bibliographie

- Amann, H.J., et al. (1996), ODP Leg 164 Shipboard Scientific Party, Explonatory Notes, in *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Initial Reports 164*, edited, p. 13, College Station, Texas.
- Anderson, B.I., A.B. Biderkab, B. Tohidi, et M.B. Clennell (2005), paper presented at SPWLA 46th Annual Logging Symposium, New Orlean, June 26-29.
- Andreassen, K., K. Hogstad, et K.A. Berteussen (1990), Gas hydrate in the southern Barents Sea, indicated by a shallow seismic anomaly, *First Break*, 8.
- Barnes, R.O., et E.D. Goldberg (1976), Methane Production and Consumption in Anoxic Marine-Sediments, *Geology*, 4, 297-300.
- Ben-Avraham, Z., G. Smith, M. Reshef, et E. Jungslager (2002), Gas hydrate and mud volcanoes on the southwest African continental margin off South Africa, *Geology*, 30, 927-930.
- Bernard, B. B., J.M. Brooks, et W.M. Sackett (1976), Natural-Gas Seepage in Gulf of Mexico, *Earth and Planetary Science Letters*, 31, 48-54.
- Berner, R.A. (1980), *Early Diagenesis: A Theroretical Approach*, Princeton University Press, Princenton, New Jersey.
- Bily, C., et J.W.L. Dick (1974), Naturally Occurring Gas Hydrates in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, *Bull. Can. Petr. Geol.*, 22, 340.
- Blinova, V.N., M.K. Ivanov, et G. Bohrmann (2003), Hydrocarbon gases in deposits from mud volcanoes in the Sorokin Trough, north-eastern Black Sea, *Geo-Marine Letters*, 23, 250-257.
- Boetius, A., K. Ravensschlag, C.J. Schubert, D. Rickert, F. Widdel, A. Gieseke, R. Amann, B.B. Jorgensen, U. Witte, et O. Pfannkuche (2000), A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane, *Nature*, 407, 623-626.
- Bogdanov, Y.A., A.M. Sagalevitch, P.R. Vogt, Y. Mienert, E. Sundvor, K. Krane, A.Y. Lein, A. V. Egorov, V.I. Pepesypkin, G.A. Cherkashev, A.V. Gebruk, G.D. Ginsburg, et D.T. Voitov (1999), The Haakon Mosby mud volcano in the Norwegian Sea: Results of multidisciplinary studies with manned submersibles, *Oceanology*, 39, 374-380.
- Bond, D.C., et N.B. Russell (1949), *Trans. AIME*, 179, 192.
- Borowski, W.S., C.K. Paull, et W. Ussler (1999), Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates, *Marine Geology*, 159, 131-154.
- Brooks, J., A.W.A. Jeffrey, T.J. McDonald, et R.C. Pflaum (1985), Geochemistry of hydrate gas and water from Site 570, in *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 84*, edited by R. Von Huene, J. Aubouin, et al., pp. 699-703, U.S Government Printing Office.
- Brooks, J.M., H.B. Cox, W.R. Bryant, M.C. Kennicutt, R.G. Mann, et T.J. McDonald (1986), Association of gas hydrates and oil seepage in the Gulf of Mexico, *Organic Geochemistry*, 10, 221-234.
- Brooks, M., M.C. Kennicut, M.R. Bidigare, T.L. Wade, E.N. Powell, E.N. Denoux, R.R. Fay, J.J. Childress, C.R. Fisher, I. Rossman, et G. Boland (1987), Hydrates, oil seepage, and chemosynthetic ecosystems on the Gulf of Mexico slope: an update, *Eos Trans. AGU*, 84, 489-499.
- Brooks, J.M., M.E. Field, et M.C. Kennicutt (1991), Observations of Gas Hydrates in Marine-Sediments, Offshore Northern California, *Marine Geology*, 96, 103-109.
- Brooks, J.M., A.L. Anderson, R. Sassen, M.C. Kennicutt, et N.L. Guinasso (1994), Hydrate Occurrences in Shallow Subsurface Cores from Continental Slope Sediments, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 715, 381-391.
- Bugge, T., S. Befring, R.H. Belderson, T. Eidvin, E. Jansen, N.H. Kenyon, H. Holtedahl, et H.P. Sejrup (1987), A giant three-stage submarine slide off Norway, *Geo-Marine Letters*, 7, 191-198.
- Cailletet, L., et R. Bordet (1882), *Compt. Rend.*, 95, 58.
- Cailletet, L. (1877), *Compt. Rend.*, 85, 851.
- Carpenter, G. (1981), Coincident sediment slump/clathrate complexes on the U.S. Atlantic continental slope *Geo-Marine Letters*, 1, 29-32.
- Charlou, J.L., J.P. Donval, Y. Fouquet, H. Ondreas, J. Knoery, P. Cochonat, D. Levache, Y. Poirier, P. Jean-Baptiste, E. Fourre, B. Chazallon, et ZAIROV Leg 2 Sci Party (2004), Physical and chemical characterization of gas hydrates and associated methane plumes in the Congo-Angola Basin, *Chemical Geology*, 205, 405-425.
- Cherskiy, N.V., et V.P. Tsarev (1977), Evaluation of the reserves in the light of search and prospecting of natural gases from the bottom sediments of the world's ocean, *Geologiya y Geofizika*, 5, 21-31.
- Cherkis, N.Z., M.D. Max, P.R. Vogt, K. Crane, A. Midthassel, et E. Sundvor (1999), Large-scale mass wasting on the north Spitsbergen continental margin, Arctic Ocean, *Geo-Marine Letters*, 19, 131-142.
- Clausen, W.F. (1951), A Second Water Structure for Inert Gas Hydrates, *Journal of Chemical Physics*, 19, 1425-1426.
- Claussen, W.F. (1951), *Journal of Physical Chemistry*, 19, 1425.

- Claypool, G.E., B.J. Presley, et I.R. Kaplan (1973), Gas analysis in sediments samples from leg 10, 11, 13, 14, 15, 18 and 19, in *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 19*, edited by J. S. Creager, D. W. Scholl, et al., pp. 879-884, U.S Government Printing Office.
- Claypool, G.E., et 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 Press, New York.
- Claypool, G.E., et K. Kvenvolden (1983), Methane and other Hydrocarbon Gases in Marine Sediment, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 11, 299-327.
- Clayton, C. (1992), Source volumetrics of biogenic gas generation, in *Bacterial Gas*, edited by R. Vially, pp. 191-204, Editions Technip, Paris.
- Collett, T.S. (1983), Detection and evaluation of natural gas hydrates from well logs, Prudhoe Bay, Alaska, Thèse thesis, Université d'Alaska.
- Collett, T.S. (1992), Well Log Evaluation of Natural Gas Hydrates, *USGS Open-File Report*, 92, 381.
- Collett, T.S. (2000), Natural Gas Hydrate as a Potential Energy Resource, in *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*, edited by M. D. Max, pp. 123-136, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Collett, T.S. (2002), Energy Resource Potential of Natural Gas Hydrates, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 86, 1971-1992.
- Cranston, R.E. (1999), Pore water geochemistry, JA:EX/JNOG/GNG Mallik 2L-38 gas hydrate research well, *Geological Survey of Canadian Bulletin*, 544, 165-175.
- Cunningham, R., et R.M. Lindholm (2000), Seismic evidence for widespread gas hydrate formation, offshore west Africa, in *Petroleum systems of South Atlantic margins*, edited by M. R. Mello, et B. J. Katz, pp. 93-105, AAPG Memoir, 73.
- Dallimore, S.R., et T.S. Collett (1999), Well-log interpretation of gas-hydrate-bearing formation in the JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well, in *Scientific results from JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada*, edited by S. R. dallimore, T. Uchida, et T.S. Collett, pp. 31-43, Geological Survey of Canada, Bulletin.
- Dallimore, S.R., T. Uchida, et T.S. Collett (1999), Overview of the science program, JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well, in *Scientific results from JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada*, edited by S. R. Dallimore, T. Uchida, et T. S. Collett, pp. 11-17, Geological Survey of Canada, Bulletin.
- Davidson, D.W., Y.P. Handa, C.I. Ratcliffe, J.S. Tse, et B.M. Powell (1984), The ability of small molecules to form clathrate hydrates of structure II, *Nature*, 311, 142-143.
- Davy, H. (1811), On a combination of oxymuriatic gas and oxygen gas, *Philosophical Transaction of the Royal Society*, 101, 155.
- De La Rive, A. (1829), *Am. Chim. Phys. Ser. 2*, 40, 405.
- Deaton, W.M., et E.M. Frost (1946), *Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural-Gas Pipe Lines*, 101 pp., U.S Bureau of Mines Monograph 8.
- DeLong, E.F. (2000), Microbiology - Resolving a methane mystery, *Nature*, 407, 577-579.
- Dholabhai, P.D., P. Englezos, N. Kalogerakis, et P.R. Bishnoi (1991), Equilibrium Conditions for Methane Hydrate Formation in Aqueous Mixed Electrolyte-Solutions, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 800-805.
- Diaconescu, C.C., et J.H. Knapp (2000), Buried gas hydrates in the deepwater of the South Caspian Sea, Azerbaijan: Implications for geo-hazards, *Energy Exploration & Exploitation*, 18, 385-400.
- Diaconescu, C.C., R.M. Kieckhefer, et J.H. Knapp (2001), Geophysical evidence for gas hydrates in the deep water of the South Caspian Basin, Azerbaijan, *Marine and Petroleum Geology*, 18, 209-221.
- Dickens, G.R., J.R. Oneil, D.K. Rea, et R.M. Owen (1995), Dissociation of Oceanic Methane Hydrate as a Cause of the Carbon-Isotope Excursion at the End of the Paleocene, *Paleoceanography*, 10, 965-971.
- Dickens, G.R., C.K. Paull, et P. Wallace (1997), Direct measurement of in situ methane quantities in a large gas-hydrate reservoir, *Nature*, 385, 426-428.
- Dickens, G.R. (2003), Methane hydrates in quaternary climate change - The clathrate gun hypothesis, *Science*, 299, 1017-1017.
- Dillon, W.P., J.A. Grow, et C.K. Paull (1980), Unconventional gas hydrate seals may trap gas off southeast US, *Oil Gas J. ; Vol/Issue: 78*, Pages: 124, 126, 129-131.
- Dillon, W.P., et C.K. Paull (1983), Marine gas hydrate, II. Geophysical evidence, in *Natural Gas Hydrate: Properties, Occurrences, and Recovery*, edited by J. S. Cox, pp. 73-90, Butterworth Publishing, London.
- Dillon, W.P., W.W. Danforth, D.R. Hutchinson, R.M. Drury, M.H. Taylor, et J.S. Booth (1998), Evidence of faulting related to dissociation of gas hydrate and release of methane off the southeastern United States, in *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climatic Change*, edited by J. Henriot, et J. Mienert, The Geological Society, London, Special Publication.
- Dillon, W.P., et M.D. Max (2000), Oceanic Gas Hydrate, in *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*, edited by M. D. Max, pp. 61-76, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Durand, B. (1980), *Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*, Editions Technip, Paris.

- Embley, R.W. (1980), The Role of Mass-Transport in the Distribution and Character of Deep-Ocean Sediments with Special Reference to the North-Atlantic, *Marine Geology*, 38, 23-50.
- Faraday, M. (1823), On fluid chlorine, *Philosophical Transaction of the Royal Society*, 113, 160-189.
- Fenchel, T., et B.B. Jorgensen (1977), Detritus food chains of aquatic ecosystems: the role of bacteria, *Advances in Microbial Ecology*, 1, 1-58.
- Floodgate, G.D., et A.G. Judd (1992), The origins of shallow gas, *Continental Shelf Research*, 12, 1145-1156.
- Froelich, P.N., G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, D.D. Cullen, P.D. Hammond, B. Hartman, et 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.
- Ginsburg, G.D., R.A. Guseynov, A.A. Dadashev, G.A. Ivanova, S.A. Kazantsev, V.A. Soloviev, E.V. Telepnev, P.Y. Askeri-Nasirov, A.A. Yesikov, V.I. Mal'tseva, G.Y. Mashirov, et I.Y. Shabayeva (1992), Gas hydrates of the southern Caspian, *International Geology Review*, 43, 765-782.
- Ginsburg, G.D., V.A. Soloviev, R.E. Cranston, T.D. Lorenson, et K.A. Kvenvolden (1993), Gas hydrates from the continental slope, offshore Sakhalin Island, Okhotsk Sea, *Geo-Marine Letters*, 13, 41-48.
- Ginsburg, G., et V. Soloviev (1995), Submarine gas hydrates estimation: theoretical and empirical approaches, in *Proceedings of Offshore Technology Conference, vol 1*, edited, pp. 513-518, Houston.
- Ginsburg, G.D., et V.A. Soloviev (1998), Submarine gas hydrates., in *VNII Okeangeologia*, edited, p. 216, St. Petersburg.
- Ginsburg, G.D., A.V. Milkov, V.A. Soloviev, A.V. Egorov, G.A. Cherkashev, P.R. Vogt, K. Crane, T.D. Lorenson, et M.D. Khutorskoy (1999), Gas hydrate accumulation at the Hakon Mosby Mud Volcano, *Geo-Marine Letters*, 19, 57-67.
- Gormitz, V., et I. Flung (1994), Potential distribution of methane hydrates in the world's oceans, *Global Biogeochemical Cycles*, 8, 335-347.
- Grantz, A., G.W. Boucher, et O.T. Whitney (1976), Possible gas hydrates and natural gas deposits beneath the continental slope of the Beaufort Sea, *U.S. Geological Survey Circular*, 733, 17pp.
- Guerin, G., D. Goldberg, et A. Meltser (1999), Characterization of in situ elastic properties of gas hydrate-bearing sediments on the Blake Ridge, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 104, 17781-17795.
- Hammerschmidt, E.G. (1934), Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines *Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 851.
- Hammerschmidt, E.G. (1939), *Gas*, 15, 30.
- Harrison, W.E., et J.A. Curiale (1982), Gas hydrates in sediments of holes 497 and 498A, Deep Sea Drilling Project Leg 67, in *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 67*, edited by J. Aubouin, R. Von Huene, et al., pp. 591-594, U.S Government Printing Office.
- Harvey, L.D., et Z. Huang (1995), Evaluation of potential impact of methane clathrate destabilization on future global warming, *Journal of Geophysical Research*, 100, 2905-2926.
- Henry, P., X. LePichon, S. Lallemand, S. Lance, J.B. Martin, J.P. Foucher, A. FialaMedioni, F. Rostek, N. Guilhaumou, V. Pranal, et M. Castrec (1996), Fluid flow in and around a mud volcano field seaward of the Barbados accretionary wedge: Results from Manon cruise, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 101, 20297-20323.
- Henry, P., M. Thomas, et M. Ben Clennell (1999), Formation of natural gas hydrates in marine sediments 2. Thermodynamic calculations of stability conditions in porous sediments, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 104, 23005-23022.
- Hesse, R., et 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.
- Hesse, R., J. Lebel, et J.M. Gieskes (1985), Interstitial water chemistry of gas-hydrate-bearing sections on the Midle America Trench slope, in *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 84*, edited by R. Von Huene, J. Aubouin, et al., pp. 727-736, U.S Government Printing Office.
- Hoehler, T.M., M.J. Alperin, D.B. Albert, et 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.
- Holbrook, W.S., H. Hoskins, W.T. Wood, R.A. Stephen, D. Lizarralde, et Leg 164 Scientific Party (1996), Methane hydrate and free gas on the Blake Ridge from vertical seismic profiling, *Science*, 273, 1840-1843.
- Houghton, J.T. (1996), *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*, Cambridge University Press.
- Hovland, M., D. Lysne, et M. Whiticar (1995), Gas hydrates and sediment gas composition, Hole 892A, in *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results 146*, edited by B. Carson, G. K. Westbrook, R. J. Musgrave, et E. Suess, pp. 151-161.
- Hyndman, R.D., et E.E. Davis (1992), A Mechanism for the Formation of Methane Hydrate and Sea-Floor Bottom-Simulating Reflectors by Vertical Fluid Expulsion, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 97, 7025-7041.

- Hyndman, R.D., G. Spence, T. Yuan, et B. Desmons (1996), in *Proceedings of the Second International Conference on Natural Gas Hydrates*, edited by J. P. Monfort, p. 485, Toulouse, France.
- Jansen, E., S. Befring, T. Bugge, T. Eidvin, G. Hotedahl, et H.P. Sejrup (1987), Land submarine slides on the Norwegian continental margin: sediments, transport and timing, *Marine Geology*, 78, 77-107.
- Jenden, P.D., et A. Gieseke (1983), Chemical and isotopic composition of interstitial water from Deep Sea Drilling Project Sites 533 and 534, in *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 76*, edited by R. E. Sheridan, F. Gradstein, et al., pp. 435-461, U.S Government Printing Office.
- Judd, A., et M. Hovland (2007), *Seabed Fluid Flow, the impact on geology, biology and the marine environment*, 475 pp., Cambridge University Press, New York.
- Kaiho, K., T. Arinobu, R. Ishiwatari, H.E.G. Morgans, H. Okada, N. Takeda, K. Tazaki, G. P. Zhou, Y. Kajiwara, R. Matsumoto, A. Hirai, N. Niitsuma, et H. Wada (1996), Latest paleocene benthic foraminiferal extinction and environmental changes at Tawanui, New Zealand, *Paleoceanography*, 11, 447-465.
- Kamath, V.A., et S.P. Godbole (1987), *J. Pet. Tech.*, 39, 1379.
- Kastner, M., K.Kvenvolden, M.J. Whiticar, A. Camerlenghi, et T.D. Lorenson (1995), Relation between pore fluid chemistry and gas hydrates associated with bottom-simulating reflectors at the Cascadia Margin, Sites 889 and 892, in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 146* edited by G.K. Westbrook, R.J. Musgrave, et E. Suess, pp. 175-187, College Station, Texas.
- Kastner, M., K.A. Kvenvolden, et T.D. Lorenson (1998), Chemistry, isotopic composition, and origin of a methane-hydrogen sulfide hydrate at the Cascadia subduction zone, *Earth and Planetary Science Letters*, 156, 173-183.
- Katz, D.L., D. Cornell, R. Kobayashi, F.H. Poettmann, J.A. Vary, J.R. Elenbass, et C.F. Weinaug (1959), *Handbook of Natural Gas Engineering*, 802 pp., McGraw-Hill, New York.
- Kayen, R.E., et H.J. Lee (1991), Pleistocene slope instability of gas hydrate-laden sediment on the Beaufort Sea margin, *Marine Geotechnology*, 10, 125-141.
- Kennett, J.P. (2003), *Methane hydrates in Quaternary climate change : the clathrate gun hypothesis* American Geophysical Union, Washington, DC.
- Kennett, J.P., T.M. Hill, et R.J. Behl (2005), paper presented at Fifth International Conference Gas Hydrates, Trondheim, Norway, June 13-15.
- Klauda, J.B., et S.I. Sandler (2005), Global distribution of methane hydrate in ocean sediment, *Energy & Fuels*, 19, 459-470.
- Kobayashi, R., H.J. Withrow, G.B. Williams, et D.L. Katz (1951), in *Proc. Natural Gasoline Association of America*, edited, San Antonio, TX.
- Kuzmin, M.I., G.V. Kalmychkov, V.F. Geletij, V.A. Gnilusha, A.V. Goreglyad, B.N. Khakhaev, L.A. Pevzner, T. Kawai, N. Ioshida, A.D. Duchkov, V.A. Ponomarchuk, A.E. Kontorovich, N.M. Bazhin, G.A. Mahov, Y.A. Dyadin, F.A. Kuznetsov, E.G. Larionov, A.Y. Manakov, B.S. Smolyakov, M.M. Mandelbaum, et N.K. Zheleznyakov (1998), First find of gas hydrates in sediments of Lake Baikal, *Doklady Earth Sciences*, 362, 1029-1031.
- Kuzmin, M.I., V.F. Geletiy, G. Kalmychkov, F.A. Kuznetsov, E.G. Larionov, A.Y. Manakov, Y.I. Mironov, B.S. Smoljakov, Y.A. Dyadin, A.D. Duchkov, N.M. Bazin, et G.M. Mahov (2000), The First Discovery of the Gas Hydrates in the Sediments of the Lake Baikal, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912, 112-115.
- Kvenvolden, K., et T.D. Lorenson (2001), The global occurrence of natural gas hydrates, in *Natural gas hydrates: Occurrence, Distribution and Detection. Geophysical Monograph*, edited by C. K. Paull, et W. P. Dillion, pp. 3-18, AGU, Washington.
- Kvenvolden, K.A., et L.A. Barnard (1983a), Gas hydrates of the Blake Outer Ridge, site 533, Deep Sea Drilling Project Leg 76, in *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 76*, edited by R. E. Sheridan, F. Gradstein, et al., pp. 353-365, U.S Government Printing Office.
- Kvenvolden, K.A., et L.A. Barnard (1983b), Hydrate of natural gas in continental margins, in *Studies in Continental Margin Geology*, edited by J.S. Watkins, et C.L. Drake, American Association of Petroleum Geologist Memoir.
- Kvenvolden, K.A., et T.J. McDonald (1985), Gas hydrates in the Middle America Trench, Deep Sea Drilling Project Leg 84, in *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 84*, edited by R. Von Huene, J. Aubouin, et al., pp. 667-682, U.S Government Printing Office.
- Kvenvolden, K.A. (1988), Methane hydrate—a major reservoir of carbon in the shallow geosphere?, *Chemical Geology*, 71, 41– 51.
- Kvenvolden, K.A., et G.E. Claypool (1988), Gas hydrates in oceanic sediments, *USGS Open-File Report 88-216*, 50pp.
- Kvenvolden, K.A., et M. Kastner (1990), Gas hydrates of the Peruvian outer continental margin, in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 112*, edited by I. Suess, R. Von Huene, et al., pp. 517-526, College Station, Texas.
- Kvenvolden, K.A. (1993a), Gas Hydrates—Geological Perspective and Global Change, *Reviews of Geophysics*, 31, 173-187.

- Kvenvolden, K.A. (1993b), A primer on gas hydrates, in *The Future of Energy Gases. Professional Paper - Geological Survey (U.S.), vol 1570*, edited by D. G. Howel, pp. 279-291.
- Kvenvolden, K.A. (1995), A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate, *Organic Geochemistry*, 23, 997-1008.
- Kvenvolden, K.A. (2000), Natural Gas Hydrate: Introduction and History of Discovery, in *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*, edited by M. D. Max, pp. 9-16, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Lein, A., P. Vogt, K. Crane, A. Egorov, et M. Ivanov (1999), Chemical and isotopic evidence for the nature of the fluid in CH₄-containing sediments of the Hakon Mosby Mud Volcano, *Geo-Marine Letters*, 19, 76-83.
- Lorenson, T.D., et T.S. Collett (2000), Gas content and composition of gas hydrate from sediments of the southeastern North American continental margin, in *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results 164*, edited by C.K. Paull, R. Matsumoto, P.J. Wallace, et W.P. Dillon, pp. 37-46, College Station, Texas.
- Löwig, G. (1828), *Mag. Pharm.*, 23, 12.
- Luckge, A., M. Kastner, R. Littke, et B. Cramer (2002), Hydrocarbon gas in the Costa Rica subduction zone: primary composition and post-genetic alteration, *Organic Geochemistry*, 33, 933-943.
- MacDonald, G.J. (1990), The future of methane as an energy resource, *Annual Review of Energy*, 15, 53-83.
- MacDonald, I.R., N.L. Guinasso, R. Sassen, J. M. Brooks, L. Lee, et K.T. Scott (1994), Gas Hydrate That Breaches the Sea-Floor on the Continental-Slope of the Gulf-of-Mexico, *Geology*, 22, 699-702.
- Makogon, Y.F. (1965), A gas hydrate formation in the gas saturated layers under low temperature *Gas Industry*, 5, 14-15.
- Makogon, Y.F. (1981), Perspectives of development of gas hydrate accumulations, *Gasovaya Promyshlennost*, 3, 16-18.
- Makogon, Y.F. (1997), *Hydrates of hydrocarbons*, 504 pp., PennWell Publishing Co., Tulsa.
- Makogon, Y.E., S.A. Holditch, et T.Y. Makogon (2005), Russian field illustrates gas-hydrate production, *Oil & Gas Journal*, 103, 43-47.
- Malone, R.D. (1985), *Gas hydrates topical report*, DOE/METC/SP-218, U.S. Department of Energy
- Manley, P.L., et R.D. Flood (1988), Cyclic Sediment Deposition within Amazon Deep-Sea Fan, *Aapg Bulletin-American Association of Petroleum Geologists*, 72, 912-925.
- Markl, R.G., G.M. Bryan, et J.L. Ewing (1970), Structure of the Blake Bahama Outer Ridge, *Journal of Geophysical Research*, 75, 4539-4555.
- Martens, C.S., et R.A. Berner (1974), Methane Production in the Interstitial Waters of Sulfate-Depleted Marine Sediments, *Science*, 185, 1167-1169.
- Matsumoto, R. (2000), Methane Hydrate Estimates from the Chloride and Oxygen Isotopic Anomalies: Examples from the Blake Ridge and Nankai Trough Sediments, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912, 39-50.
- Matsumoto, R., T. Uchida, A. Waseda, T. Uchida, S. Takeya, T. Hirano, K. Yamada, Y. Maeda, et T. Okui (2000), Occurrence, structure, and composition of natural gas hydrate recovered from the Blake Ridge, Northwest Atlantic, in *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results 164*, edited by C.K. Paull, R. Matsumoto, P.J. Wallace, et W.P. Dillon, pp. 13-28, College Station, Texas.
- Max, M.D. (2000), Hydrate as a future energy resource for Japan, in *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*, edited by M.D. Max, pp. 225-238, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Max, M.D., A.H. Johnson, et W.P. Dillon (2006), *Economic Geology of Natural Gas Hydrate*, Springer, Dordrecht.
- Mazurenko, L.L., V. A. Soloviev, I. Belenkaya, M.K. Ivanov, et L.M. Pinheiro (2002), Mud volcano gas hydrates in the Gulf of Cadiz, *Terra Nova*, 14, 321-329.
- McIver, R.D. (1974), Hydrocarbon gas (methane) in canned Deep Sea Drilling Project core samples, in *Natural Gases in Marine Sediments : Plenum*, edited by I.R. Kaplan, pp. 63-69, New York.
- McIver, R.D. (1977), Role of natural gas - important agent in geological processes, *Geol. Soc. Am. Abst. Programs*, 9, 1089-1090.
- McIver, R.D. (1981), Gas hydrates, in *Long-Term Energy Resources*, edited by R.G. Meyer, et J.C. Olson, pp. 713-726, Pitman, Boston.
- McIver, R.D. (1982), Role of naturally occurring gas hydrates in sediments transport, *American Association of Geologists Bulletin*, 66, 789-792.
- McMullan, R.K., et G.A. Jeffrey (1965), Polyhedral Clathrate Hydrates. IX. Structure of Ethylene Oxide Hydrate, *The Journal of Chemical Physics*, 42, 2725-2732.
- Milkov, A.V., et R. Sassen (2000), Thickness of the gas hydrate stability zone, Gulf of Mexico continental slope, *Marine and Petroleum Geology*, 17, 981-991.
- Milkov, A.V., et R. Sassen (2001), Estimate of gas hydrate resource, northwestern Gulf of Mexico continental slope, *Marine Geology*, 179, 71-83.
- Milkov, A.V., et R. Sassen (2002), Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces, *Marine and Petroleum Geology*, 19, 1-11.

- Milkov, A.V., G.E. Claypool, Y.J. Lee, W.Y. Xu, G.R. Dickens, et W.S. Borowski (2003), In situ methane concentrations, at Hydrate Ridge, offshore Oregon: New constraints on the global gas hydrate inventory from an active margin, *Geology*, *31*, 833-836.
- Milkov, A.V. (2004), Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there?, *Earth-Science Reviews*, *66*, 183-197.
- Milkov, A.V., G.R. Dickens, G.E. Claypool, Y.J. Lee, W.S. Borowski, M.E. Torres, W.Y. Xu, H. Tomaru, A.M. Trehu, et P. Schultheiss (2004), Co-existence of gas hydrate, free gas, and brine within the regional gas hydrate stability zone at Hydrate Ridge (Oregon margin): evidence from prolonged degassing of a pressurized core, *Earth and Planetary Science Letters*, *222*, 829-843.
- Milkov, A.V., G.E. Claypool, Y.J. Lee, et R. Sassen (2005), Gas hydrate systems at Hydrate Ridge offshore Oregon inferred from molecular and isotopic properties of hydrate-bound and void gases, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *69*, 1007-1026.
- Minshull, T.A., S.C. Singh, et G. K. Westbrook (1994), Seismic Velocity Structure at a Gas Hydrate Reflector, Offshore Western Colombia, from Full-Wave-Form Inversion, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, *99*, 4715-4734.
- Moridis, G.J. (2003), Numerical Studies of Gas Production from Methane Hydrates, *SPE Journal*, *32*, 359-370.
- Müller, H.R., et M. Von Stackelberg (1952), Zur struktur der gashydrate, *Naturwissenschaften*, *39*, 20-21.
- Normark, W.R., J.R. Hein, C. L. Powell, T.D. Lorenson, H.J. Lee, et B.D. Edwards (2003), Methane Hydrate Recovered From A Mud Volcano in Santa Monica Basin, Offshore Southern California, *Eos Trans. AGU*, *84(46)*, *Fall Meet. Suppl., Abstract OS51B0855*, F845.
- Pancost, R.D., J.S. S. Damste, S. de Lint, M.J. van der Maarel, J.C. Gottschal, et Medinaut Shipboard Sci Party (2000), Biomarker evidence for widespread anaerobic methane oxidation in Mediterranean sediments by a consortium of methanogenic archaea and bacteria, *Applied and Environmental Microbiology*, *66*, 1126-1132.
- Pauling, L., et R.E. Marsh (1952), The Structure of Chlorine Hydrate, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *38*, 112-118.
- Paull, C.K., W. Ussler, et W.P. Dillon (1991), Is the Extent of Glaciation Limited by Marine Gas-Hydrates, *Geophysical Research Letters*, *18*, 432-434.
- Paull, C.K., W. Ussler, et W.S. Borowski (1994), Sources of Biogenic Methane to Form Marine Gas Hydrates - in-Situ Production or Upward Migration, *International Conference on Natural Gas Hydrates*, *715*, 392-409.
- Paull, C., R. Matsumoto, et P. Wallace (1996), in *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Initial Reports 164*, edited, College Station, Texas.
- Paull, C.K., W.S. Borowski, N.M. Rodrigueez, et al. (1998), Marine gas hydrate inventory: preliminary results of ODP Leg 164 and implications for gas venting and slumping associated with the Blake Ridge gas hydrate field, in *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*, edited by J.P. Henriot, et J. Mienert, pp. 153-160, Geological Society London Special Publication.
- Paull, C., R. Matsumoto, P. Wallace, et W.P. Dillion (2000a), in *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results 164*, edited, College Station, Texas.
- Paull, C.K., T.D. Lorenson, G. Dickens, W.S. Borowski, W. Ussler, et K. Kvenvolden (2000b), Comparisons of In Situ and Core Gas Measurements in ODP Leg 164 Bore Holes, *Annals of the New York Academy of Sciences*, *912*, 23-31.
- Pflaum, R.C., J.M. Brooks, H.B. Cox, M.C. Kennicutt, et D.D. Sheu (1986), Molecular and isotopic analysis of core gases and gas hydrates, site 533, Deep Sea Drilling Project Leg 96, in *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 96*, edited by A.H. Bouma, J.M. Coleman, A.W. Meyer, et al., pp. 781-784, U.S Government Printing Office.
- Pohlman, J.W., E.A. Canuel, N.R. Chapman, G.D. Spence, M.J. Whiticar, et R. B. Coffin (2005), The origin of thermogenic gas hydrates on the northern Cascadia Margin as inferred from isotopic ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and D/H) and molecular composition of hydrate and vent gas, *Organic Geochemistry*, *36*, 703-716.
- Radler, M. (2000), World crude and natural gas reserves rebound in 2000, *Oil & Gas Journal*, *98*, 121-123.
- Reeburgh, W.S. (1969), Observations of Gases in Chesapeake Bay Sediments, *Limnology and Oceanography*, *14*, 368-375.
- Rempel, A. (1994), Theoretical and experimental investigations into the formation and accumulation of gas hydrates, University of British Columbia, B.C., Canada, Vancouver.
- 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.
- Ripmeester, J.A., J.S. Tse, C.I. Ratcliffe, et B.M. Powell (1987), A New Clathrate Hydrate Structure, *Nature*, *325*, 135-136.
- Roozeboom, H.W.B. (1884), *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, *3*, 26.
- Roozeboom, H.W.B. (1885), *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, *4*, 65.
- Sassen, R., et I.R. Macdonald (1994), Evidence of Structure-H Hydrate, Gulf-of-Mexico Continental-Slope, *Organic Geochemistry*, *22*, 1029-1032.

- Sassen, R., et I.R. MacDonald (1997), Hydrocarbons of experimental and natural gas hydrates, Gulf of Mexico continental slope, *Organic Geochemistry*, 26, 289-293.
- Sassen, R., S.T. Sweet, A.V. Milkov, D.A. DeFreitas, G.G. Salata, et E.C. McDade (1999), Geology and geochemistry of gas hydrates, central Gulf of Mexico continental slope, *Transaction Gulf Coast Association of Geological Societies*, 49, 462-468.
- Sassen, R., S.L. Losh, L. Cathles, H.H. Roberts, J.K. Whelan, A.V. Milkov, S.T. Sweet, et D.A. DeFreitas (2001a), Massive vein-filling gas hydrate: relation to ongoing gas migration from the deep subsurface in the Gulf of Mexico, *Marine and Petroleum Geology*, 18, 551-560.
- Sassen, R., S. T. Sweet, A. V. Milkov, D. A. DeFreitas, et M. C. Kennicutt (2001b), Thermogenic vent gas and gas hydrate in the Gulf of Mexico slope: Is gas hydrate decomposition significant?, *Geology*, 29, 107-110.
- Schoell, M. (1988), Multiple Origins of Methane in the Earth, *Chemical Geology*, 71, 1-10.
- Schouten, S., S.G. Wakeham, et J.S. Damste (2001), Evidence for anaerobic methane oxidation by archaea in euxinic waters of the Black Sea, *Organic Geochemistry*, 32, 1277-1281.
- Shipboard Scientific Party (1990), Site 796 (Leg 127), in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports 127*, edited by K. Tamake, et al., pp. 247-322, College Station, Texas.
- Shipboard Scientific Party (1991), Site 808 (Leg 128), in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports 131*, edited by A. Taira, et al., pp. 71-269, College Station, Texas.
- Shipboard Scientific Party (1997), Site 1041, in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports 170*, edited by G. Kimura, E. Silver, P. Blum, et al., pp. 153-188, College Station, Texas.
- Shipley, T.H., et B.M. Didyk (1982), Occurrence of methane hydrates offshore southern Mexico, in *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 66*, edited by J. S. Watkins, J. C. Moore, et al., pp. 547-555, U.S Government Printing Office.
- Sloan, E.D., et C.A. Koh (2008), *Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition*, CRC Press, Boca Raton.
- Soloviev, V. (2002), Global estimation of gas content in submarine gas hydrates accumulations, *Russian Geology and Geophysics*, 43.
- Spence, G., T.A. Minshull, et C. Fink (1995), Seismic studies of methane gas hydrate, offshore Vancouver Island, in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 146*, edited by G.K. Westbrook, R.J. Musgrave, et E. Suess, pp. 163-174, College Station, Texas.
- Stoll, R.D., J.L. Ewing, et G.M. Bryan (1971), Anomalous wave velocities in sedimentss containing gas hydrates, *Journal of Geophysical Research*, 76, 2090-2094.
- Suess, E., M.E. Torres, G. Bohrmann, R.W. Collier, J. Greinert, P. Linke, G. Rehder, A. Trehu, K. Wallmann, G. Winckler, et E. Zuleger (1999), Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin, *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 1-15.
- Summerhayes, C.P., B.D. Bornhold, et R. W. Embley (1979a), Surficial Slides and Slumps on the Continental Slope and Rise of South-West-Africa - Reconnaissance Study, *Marine Geology*, 31, 265-277.
- Takahashi, H., T. Yonezawa, et Y. Takedomi (2001), Exploration for natural hydrate in Nankai-Trough wells offshore Japan, *Offshore Technology Conference Proceedings, 1 (OTC 13040)*.
- Tissot, B.P., et D.H. Welte (1984), *Petroleum formation and occurrence*, Springer, Berlin.
- Trehu, A.M., M.E. Torres, G.F. Moore, E. Suess, et G. Bohrmann (1999), Temporal and spatial evolution of a gas hydrate-bearing accretionary ridge on the Oregon continental margin, *Geology*, 27, 939-942.
- Trofimuk, A.A., N.V. Cherskiy, et V.P. Tsarev (1973), Accumulation of natural gases in zones of hydrate - formation in the hydrosphere, *Doklady Akad Nauk SSSR*, 212, 931-934.
- Trofimuk, A.A., N.V. Cherskiy, et V.P. Tsarev (1975), The reserves of biogenic methane in the ocean, *Doklady Akad Nauk SSSR*, 225, 936-939.
- Trofimuk, A.A., N.V. Cherskiy, et V.P. Tsarev (1979), Gas hydrates - new sources of hydrocarbons, *Priroda*, 1, 18-27.
- Trofimuk, A.A., Y.F. Makogon, et M.V. Tolkachev (1981), Gas hydrate accumulations-new reserve of energy sources, *Geologiya Nefti i Gaza*, 10, 15-22.
- Tucholke, B.E., G.M. Bryan, et J.I. Ewing (1977), Gas-Hydrate Horizons Detected in Seismic-Profiler Data from Western North-Atlantic, *Aapg Bulletin-American Association of Petroleum Geologists*, 61, 698-707.
- Valentine, D.L., et W.S. Reeburgh (2000), New perspectives on anaerobic methane oxidation, *Environmental Microbiology*, 2, 477-484.
- Van Krevelen, D.W. (1984), *Coal*, Elsevier, Amsterdam.
- Van Rensbergen, P., J. Poort, R. Kipfer, M. De Batist, M. Vanneste, J. Klerkx, N. Granin, O. Khlystov, et P. Krinitsky (2003), Evidence of near-surface sediment mobilization and methane venting in relation to hydrate dissociation in Southern Lake Baikal, Siberia, in *Subsurface sediment mobilization*, edited by P. Van Rensbergen, R.R. Hillis, A. J. Maltman, et C.K. Morley, pp. 207-221, Geological Society Special Publication 216.
- Vanneste, M., M. De Batist, A. Golmshtok, A. Kremlev, et W. Versteeg (2001), Multi-frequency seismic study of gas hydrate-bearing sediments in Lake Baikal, Siberia, *Marine Geology*, 172, 1-21.
- Villard, P. (1888), *Compte Rendu.*, 106, 1602.

- Von Stakelberg, M. (1949), *Naturwiss*, 36, 359.
- Von Stakelberg, M., et H.R. Müller (1951), *Naturwiss*, 38, 456.
- Von Stakelberg, M. (1954), *Z. Elektrochem*, 58, 104.
- Von Stakelberg, M. (1956), *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 75, 902.
- Waseda, A., et T. Uchida (2002), Origin of methane in natural gas hydrates from Mackenzie Delta and Nankai Trough, paper presented at Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, 19-23 May.
- Whiticar, M.J., E. Faber, et M. Schoell (1986), Biogenic Methane Formation in Marine and Fresh-Water Environments - CO₂ Reduction Vs Acetate Fermentation Isotope Evidence, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 693-709.
- Whiticar, M.J. (1994), Correlation of natural gases with their sources, in *The Petroleum System — From Source to Trap. AAPG Memoir 60*, edited by L. Magoon, et W. Dow, pp. 261-284.
- Whiticar, M.J., et M. Hovland (1995), Data Report: Molecular and stable isotope analyses of sorbed and free hydrocarbon gases of Leg 146, Cascadia and Oregon Margins, in *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results 146*, edited by B. Carson, G.K. Westbrook, R.J. Musgrave, et E. Suess, pp. 439-449, College Station, Texas.
- Whiticar, M., M. Hovland, M. Kastner, et J.C. Sample (1995), Organic chemistry of gases, fluids and hydrates at the Cascadia accretionary margin, in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 146*, edited by G.K. Westbrook, R.J. Musgrave, et E. Suess, pp. 517-526, College Station, Texas.
- Whiticar, M.J. (1999), Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane, *Chemical Geology*, 161, 291-314.
- Woodside, J.M., M.K. Ivanov, et A.F. Limonov (1998), Shallow gas and gas hydrates in the Anaximander Mountains region, eastern Mediterranean Sea, in *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*, edited by J.P. Henriot, et J. Mienert, pp. 177-193, Geological Society London Special Publication.
- Woolfolk, R.M. (1952), *Oil Gas J.*, 50, 124.
- Xu, W.Y., et C. Ruppel (1999), Predicting the occurrence, distribution, and evolution of methane gas hydrate in porous marine sediments, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 104, 5081-5095.
- Yefremova, A.G., et B.P. Zhizhchenko (1974), Occurrence of crystal hydrates of gas in sediments of modern marine basins, *Doklady Akad Nauk SSSR*, 214, 1179-1181.
- Yefremova, A.G., et N.D. Gritchina (1981), *Geologiya Nefti i Gaza*, 2, 32.
- Zehnder, A.J.B., et T.D. Brock (1979), Methane Formation and Methane Oxidation by Methanogenic Bacteria, *Journal of Bacteriology*, 137, 420-432.
- Zhang, C.L.L., Y.L. Li, J.D. Wall, L. Larsen, R. Sassen, Y.S. Huang, Y. Wang, A. Peacock, D.C. White, J. Horita, et D.R. Cole (2002), Lipid and carbon isotopic evidence of methane-oxidizing and sulfate-reducing bacteria in association with gas hydrates from the Gulf of Mexico, *Geology*, 30, 239-242.
- Zillmer, M., T. Reston, T. Leythaeuser, et E.R. Flueh (2005), Imaging and quantification of gas hydrate and free gas at the Storegga slide offshore Norway, *Geophysical Research Letters*, 32, -.
- Zonenshayn, L.P., I.O. Murdmaa, B.V. Baranov, A.P. Kusnetsov, V.S. Kuzin, M.I. Kuzmin, G.P. Avdeyko, et al. (1987), An underwater gas source in the Sea of Okhotsk west of Paramushir Island, *Oceanology*, 27, 795-800.

Chapitre II : Description des quatre zones d'étude

La circulation de fluides sur les marges actives et passives peut conduire à la formation de réservoirs profonds comme les réservoirs pétroliers, ou plus superficiels comme les hydrates de gaz. Ces hydrates sont généralement associés à des manifestations d'expulsion de fluides à la surface des sédiments, comme les pockmarks ou les volcans de boue. Des hydrates de gaz ont été récupérés sur des pockmarks sur les marges du Nigeria et du Congo-Angola, et sur le volcan de boue Hakon Mosby sur la marge Norvégienne. Ils peuvent également être associés à des systèmes de failles actives, jouant le rôle de drain et de conduit pour le transport des fluides au travers du sédiment. Le gaz présent dans ces fluides, dont l'origine peut être profonde, peut alors former des hydrates en remontant vers la surface, lorsqu'il rencontre des conditions de pression et de température favorables à la stabilisation d'hydrates de gaz. C'est par exemple le cas des hydrates collectés en mer de Marmara.

I. Les mécanismes de circulation et d'expulsion des fluides sur les marges

I.1. Les mécanismes de migration des fluides

Bien que les mécanismes de migration des fluides dans les sédiments restent encore mal connus à ce jour, *Judd et Hovland (2007)* considèrent deux forces principales poussant les fluides à migrer à travers la couverture sédimentaire : la surpression, qui correspond à l'excès de pression sur les fluides interstitiels, et la flottabilité, qui est la poussée verticale résultant du contraste de densité entre deux corps soumis à la force gravitationnelle. Sur les marges passives, *Berndt (2005)* a répertorié cinq systèmes différents où ces forces peuvent être mises en jeu (Figure II.1) :

1. La compaction du sédiment au cours de la sédimentation et l'expulsion des fluides sont des processus assez lents en général. C'est le cas en particulier pour les sédiments sableux dont la perméabilité et la conductivité hydraulique sont élevées. En revanche, le drainage des fluides peut être gêné dans des sédiments de faible perméabilité associée à un fort taux de sédimentation. Les fluides interstitiels peuvent alors être concentrés dans des couches sous-compactées et compressés lorsqu'ils ne sont pas expulsés rapidement (*Dugan et Flemings, 2000*).

2. Les réservoirs pétroliers, localisés dans des milieux poreux sous des barrières imperméables peuvent laisser s'échapper des fluides thermogéniques sous la pression induite par l'accumulation d'huile et de gaz (*MacDonald et al., 2004*)

3. L'intrusion de magma dans les sédiments à la suite d'événements volcaniques peut entraîner la dégradation de la matière organique par craquage thermique. Le chauffage des sédiments va également causer une surpression des fluides interstitiels moins denses et accélérer leur migration (*Simoneit, 1993*).

4. La déstabilisation d'hydrates de gaz peut également être un facteur de surpression puisque les hydrates concentrent le gaz au sein de leur structure (1 m³ d'hydrate peut contenir jusqu'à 164 m³ de gaz libre, *Kvenvolden, 1998*).

Au niveau des régions côtières, l'eau douce contenue dans des aquifères est moins dense que les fluides interstitiels. Cette différence de densité leur permet ainsi de migrer rapidement au travers des sédiments (Whiticar, 2002).

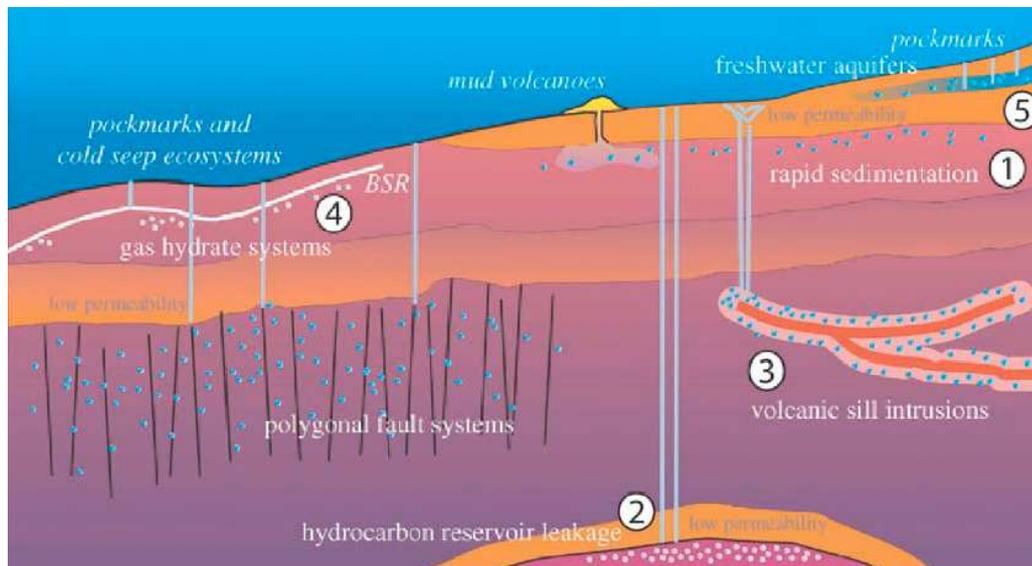


Figure II.1 : Schéma illustrant les différents systèmes à l'origine de la migration des fluides sur les marges passives détaillés dans le texte (Berndt, 2005).

Lorsqu'ils migrent au travers des couches sédimentaires, les fluides peuvent s'échapper dans la colonne d'eau sous forme de suintements froids, favorisant généralement le développement de communautés biologiques chimiosynthétiques (Sibuet et Olu, 1998) et la formation de carbonates (Kulm et Suess, 1990). Lorsque la circulation et l'expulsion des fluides sont peu actives, les suintements froids ne perturbent pas le sédiment, mais si ces suintements sont plus intenses, ils peuvent être associés à des formations plus spectaculaires comme les pockmarks ou les volcans de boue. Dans certains cas, les fluides peuvent également suivre des fractures ou des failles préexistantes pour migrer et atteindre la surface des sédiments.

I.2. Les pockmarks

Les pockmarks, signifiant « marque de petite vérole », sont des dépressions superficielles observables sur le plancher océanique (Figure II.2) et découvertes pour la première fois par King et MacLean (1970) au large des côtes de la Nouvelle Ecosse (Canada). De forme circulaire ou allongée, leur taille peut varier de 1 à 10 m de large et moins de 1 m de profondeur dans les sédiments sableux, alors que certaines dépressions peuvent atteindre plus de 700 m de large et 45 m de profondeur dans des sédiments argileux (Hovland et al., 2002). L'interprétation la plus largement admise concernant leur formation est celle émise par King et MacLean (1970) qui considère que la remontée de gaz ou d'eau est le principal facteur responsable de la formation des pockmarks. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les processus de formation de ces dépressions. Le premier, développé par Josenhans et al. (1978), considère

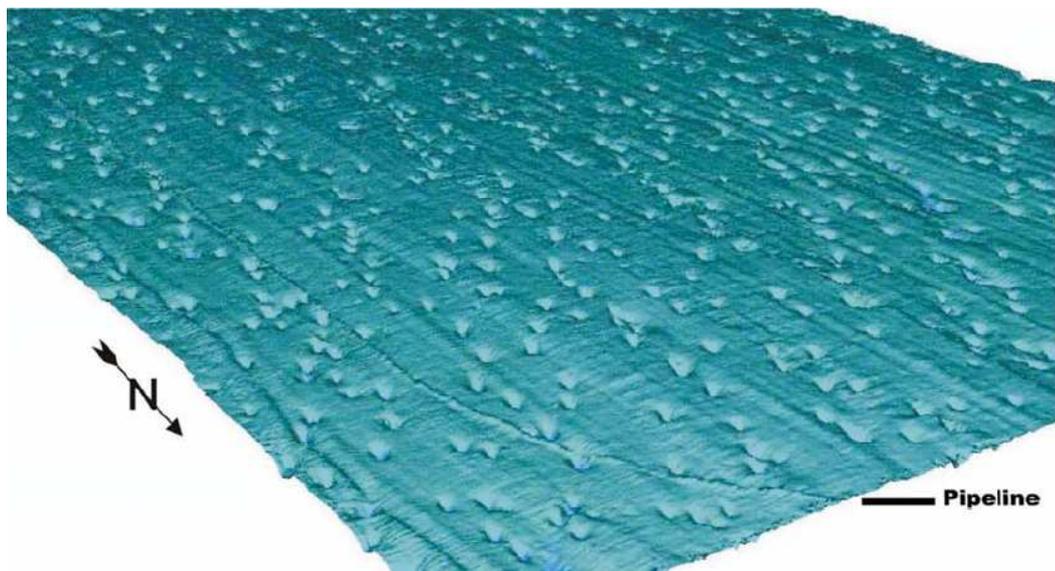


Figure II.2 : Image de pockmarks sur le plancher océanique obtenue par échosondeur à faisceaux multiples. Le pipeline de 61 cm de diamètre donne une idée de l'échelle (Judd and Hovland, 2007).

que la remontée de gaz est responsable de la fluidification du sédiment, alors remis en suspension et dispersé dans la colonne d'eau, alors que la forme allongée de certains pockmarks viendrait de l'influence de courants de fond déviant le flot de bulles et induisant une érosion accentuée sur un flanc de la dépression (Figure II.3.b). Le deuxième modèle proposé par Hovland et Judd (1988) ajoute un caractère explosif au

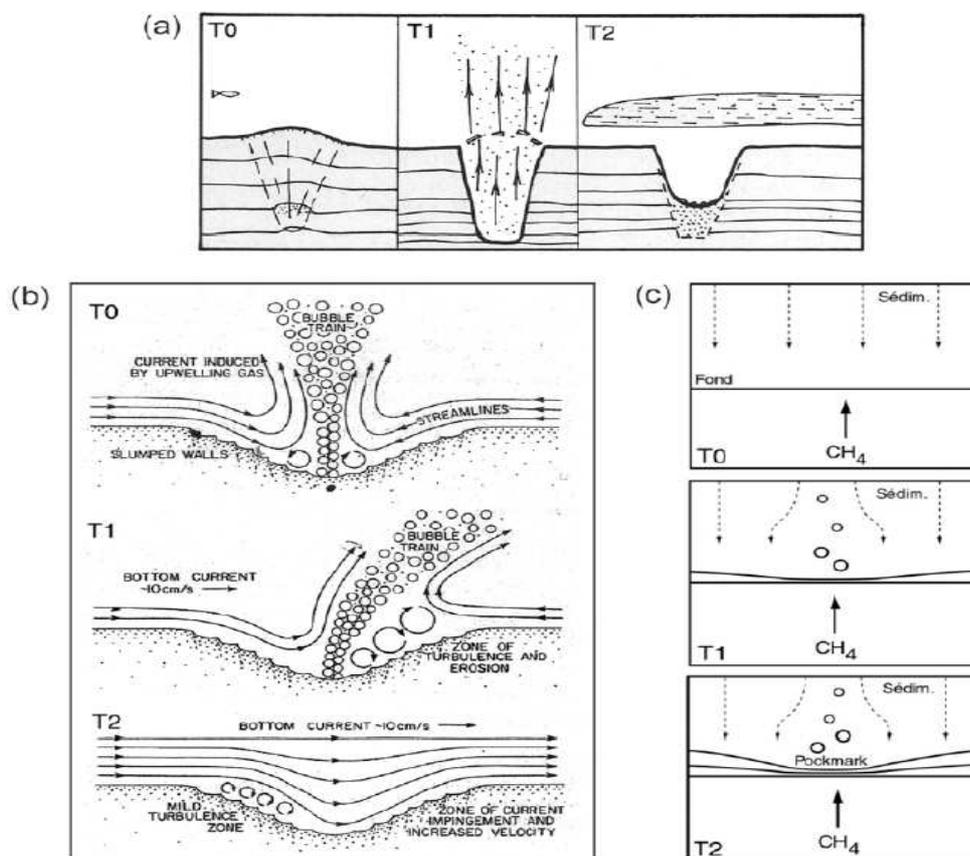


Figure II.3 : Modèles de formation des pockmarks : (a) Hovland et Judd (1988), (b) Josenhans et al. (1978) et (c) Gay (2002).

premier. Ils considèrent que le gaz s'accumule d'abord dans un réservoir superficiel et que l'augmentation de la pression 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 sédiments et de gaz. Les particules fines peuvent être emportées par le courant alors que les particules grossières retombent à l'intérieur ou à proximité du pockmark (Figure II.3.a). Cependant, lorsque la concentration en méthane semble trop faible pour supporter cette hypothèse, la formation de certains pockmarks pourrait être due à la migration et l'expulsion d'eaux douces souterraines (Whiticar, 2002). Enfin, le dernier modèle proposé par Gay (2002) considère que l'expulsion des fluides empêche le dépôt des sédiments qui sont repoussés vers l'extérieur de la colonne de fluides ascendants. La dépression se forme alors sur le plancher par différentiel de sédimentation (Figure II.3.c).

La répartition des pockmarks a longtemps été considérée comme assez aléatoire, mais la découverte de dépressions alignées a permis de mettre en évidence le lien possible entre leur distribution et 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).

I.3. Les volcans de boue

Alors que les volcans de boue terrestres sont connus depuis longtemps, il a fallu attendre les années 70 pour découvrir les premiers volcans de boue sous-marins. Ces édifices géologiques se forment sur le plancher océanique par l'expulsion d'un mélange de sédiments à grains fins et de fluides (eau, gaz, huile, saumâtre), qui peut incorporer des fragments de roche arrachés aux différents niveaux lithologiques traversés (Figure II.4) (Milkov, 2000; Dimitrov, 2002). Le volcan de boue présente une forme typique de cône, dont la hauteur peut varier de quelques mètres à 300-400 m et le diamètre à la base peut atteindre 3-4 km. La taille et la forme d'un volcan est fonction 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 et Hovland, 2007). 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

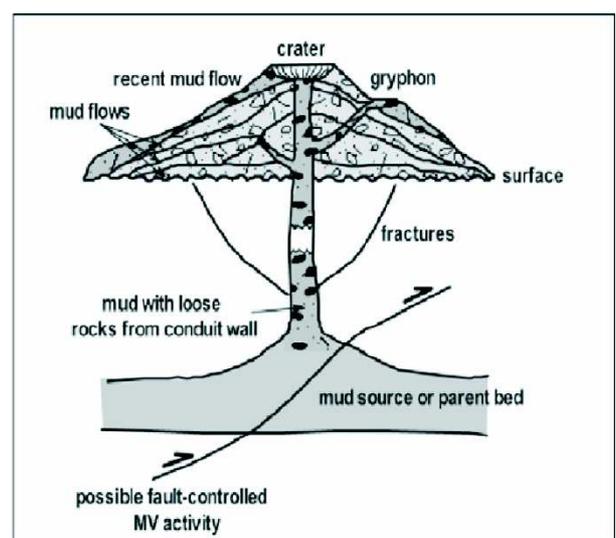


Figure II.4 : Coupe schématique d'un volcan de boue (Zitter, 2004).

gryphons (Figure II.4) (Kopf, 2002).

Lorsqu'une couche plastique d'argile est présente en profondeur, condition nécessaire à la formation d'un volcan (Milkov, 2000), deux mécanismes de formation sont possibles (Brown, 1990) :

1. L'ascension d'un diapir de boue influencée par la force de flottabilité de cette boue peut donner naissance à un volcan qui va se former à la surface du diapir lorsque celui-ci est à affleurement (Figure II.5, cas A). Diminitrov (2002) ajoute une force supplémentaire créée par une surpression des fluides interstitiels à la flottabilité qu'il considère trop faible pour expliquer l'ascension du diapir.
2. La migration rapide de fluides 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 des fractures préexistantes, soit par fracturation hydraulique (Figure II.5, cas B).

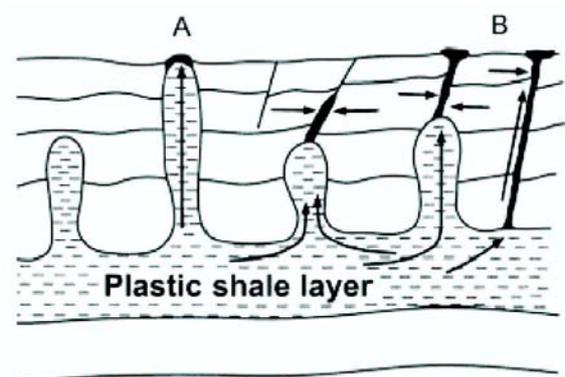


Figure II.5 : Schéma des 2 mécanismes principaux formant les volcans de boue : (A) diapir d'argile perçant le plancher océanique ; (B) diatrèmes formés par la remontée de sédiments fluidifiés le long de fractures (Milkov, 2000).

Les volcans de boue se forment plus communément par le second mécanisme où la migration des fluides joue le rôle principal, les diapirs de boue ne formant que rarement des volcans de boue sur le plancher océanique (Milkov, 2000; Dimitrov, 2002).

Les hydrates de gaz, objet de ce travail, proviennent de quatre zones de suintements froids étudiées durant les campagnes océanographiques menées sur la marge du Nigeria (mission NERIS II, 2004), la marge du Congo-Angola (mission ZAIROV Leg 2-Fluides, 2000), la marge Norvégienne (mission VICKING, 2006) et enfin la mer de Marmara (mission MARNAUT, 2007). Elles correspondent à des zones de circulation active de fluides associées à des pockmarks, à un volcan de boue ou un système de failles actives.

II. La marge du Nigeria

II.1. Situation géologique

La marge continentale du delta du Niger était la cible des études du projet NERIS (2001-2004), cofinancé par IFREMER et TOTAL. Cette zone se situe dans la province profonde du Delta du Niger (Figure II.6), à une profondeur d'eau variant de 1100 m à 1700 m. Le delta du Niger, s'étendant sur la

marge ouest Africaine dans le Golfe de Guinée, est composé de dépôts sédimentaires successifs et forme le système deltaïque le plus étendu d'Afrique. Il doit sa taille à l'apport important de sédiments de l'Afrique à l'océan Atlantique par le delta du Niger depuis la fin de l'Eocène (*Burke, 1972; Doust et Omatsola, 1990*). Le prisme sédimentaire s'est progressivement élargi et couvre aujourd'hui une surface de près de 140 000 km² pour une épaisseur maximum de 12 km (*Damuth, 1994*).

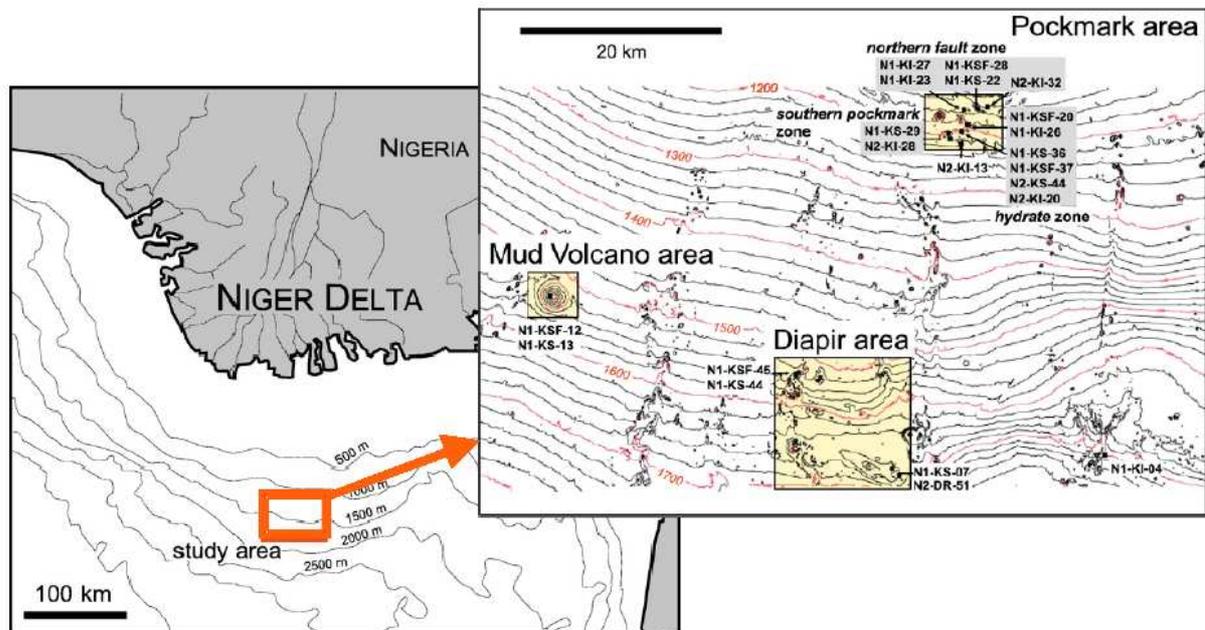


Figure II.6. : Zone d'étude du projet NERIS dans le bassin du Nigeria (*Bayon et al., 2007*)

Dans la zone d'étude, le contexte tectonique de compression par gravité a entraîné des déformations du sédiment sur la pente continentale, caractérisées par des plissements, diapirs ou failles créant ainsi des bassins sur la pente et maintenant comblés par d'épaisses séquences sédimentaires (*Burke, 1972; Cohen et McClay, 1996*). Plusieurs structures géologiques caractéristiques d'échappement de fluides, précédemment rapportées par *Masclé et al. (1973), Brooks et al. (1994)* ou *Cohen et McClay (1996)* telles que des diapirs, volcans de boue ou pockmarks ont été étudiées dans le cadre du projet NERIS (figure II.6).

La zone Volcan de Boue (Mud Volcano Area) sur la figure II.6 correspond à un volcan de boue géant de 4 km de diamètre et de 170 m de hauteur, associé à de nombreux pockmarks. La zone Diapir (Diapir area) est caractérisée par la présence de monts topographiques de diamètre compris entre 650 et 800 m qui sont interprétés, en l'absence d'indice d'expulsion de boue, comme des épanchements de schistes argileux, situés dans un champ de pockmarks en relation avec un paléochenal enfoui. La zone Pockmark (Pockmark area) est, quant à elle, une zone complexe d'environ 20 km², délimitée par deux failles normales profondes orientées 130°N et qui correspond à l'effondrement du sommet d'un anticlinal. Elle est caractérisée par la présence de nombreux pockmarks situés à proximité des deux failles majeures. L'association des pockmarks au système de failles sur la zone étudiée dans le cadre du projet NERIS (mission NERIS II, 2004) est le témoin de l'effet de drainage assuré par ces fractures profondes, qui agissent comme des conduits favorables à la migration des fluides jusqu'à l'interface eau/sédiment.

II.2. les hydrates de gaz sur la marge du delta du Niger

Les BSR (Bottom Simulating Reflector) sont communément interprétés comme la formation d'hydrates à la base de leur zone de stabilité. Au large du Nigeria, une surface cumulée de BSR dépassant 11 000 km² a été rapportée par *Cunningham et Lindholm (1997)* et *Hovland et al. (1997)*, pour des profondeurs d'eau excédant 1 200 m. Des hydrates de gaz ont été récupérés pour la première fois en 1991, puis en 1996 et 1998 par carottage gravitaire durant des études dans les eaux profondes et ultra profondes du delta du Niger dans 21 carottes (*Brooks et al., 2000*) (Figure II.7).

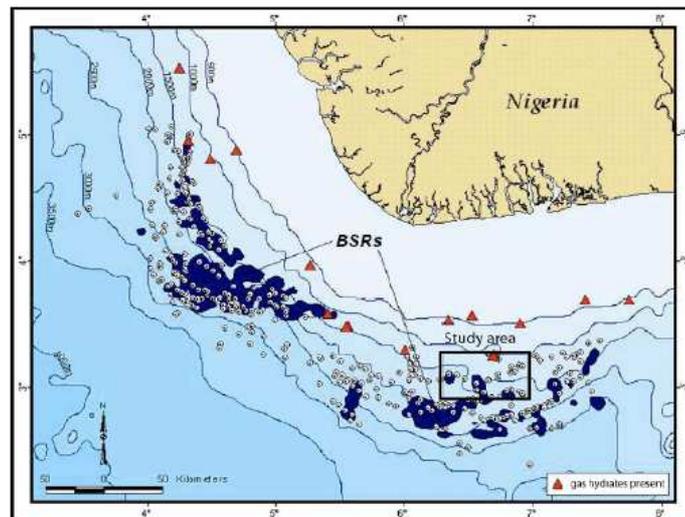


Figure II.7. : Localisation des hydrates de gaz sur la marge continentale du Nigéria. Les BSRs rapportés par *Cunningham et al. (1997)* et l'emplacement de la zone d'étude du projet NERIS sont également indiqués (d'après *Brooks, 2000*).

Les données géophysiques, les carottages et les mesures géotechniques acquises durant le projet NERIS ont révélé la présence en quantité importante de gaz libre et d'hydrates dans la partie centrale de la zone Pockmark, référencée sous le nom de zone Hydrate (Hydrate zone) et caractérisée par la présence de nombreuses dépressions dont le diamètre varie de ~10 à ~400 m. Dans la zone Hydrate, 9 carottes Kullenberg (N1-KS-21, N1-KSF-23, N1-KS-17, N1-KSF-19, N1-KSF-20, N1-KS-36, N1-KSF-37, N2-KS-44 et N2-KS-46) et 2 carottes d'interface (N1-KI-26 et N2-KI-20) ont été récupérées sur quatre pockmarks distincts (Figure II.8) durant les deux missions NERIS I et II. Des hydrates de gaz ont été observés dans toutes ces carottes, sauf dans les carottes N1-KSF-23 et N2-KS-46, sous la forme de nodules d'une dizaine de centimètres de large ou dispersés dans le sédiment. Les hydrates sur lesquels nous avons focalisé nos études proviennent de la carotte N2-KS-44, prélevée durant la mission NERIS II. Cette carotte d'une longueur de 7 m contenait des nodules massifs d'hydrates présents à partir de ~4 m de sédiments, ainsi que de petites concrétions carbonatées, également observées dans les autres carottes contenant des hydrates. Les hydrates ont été conservés dans l'azote liquide (-196°C) afin d'éviter leur décomposition.

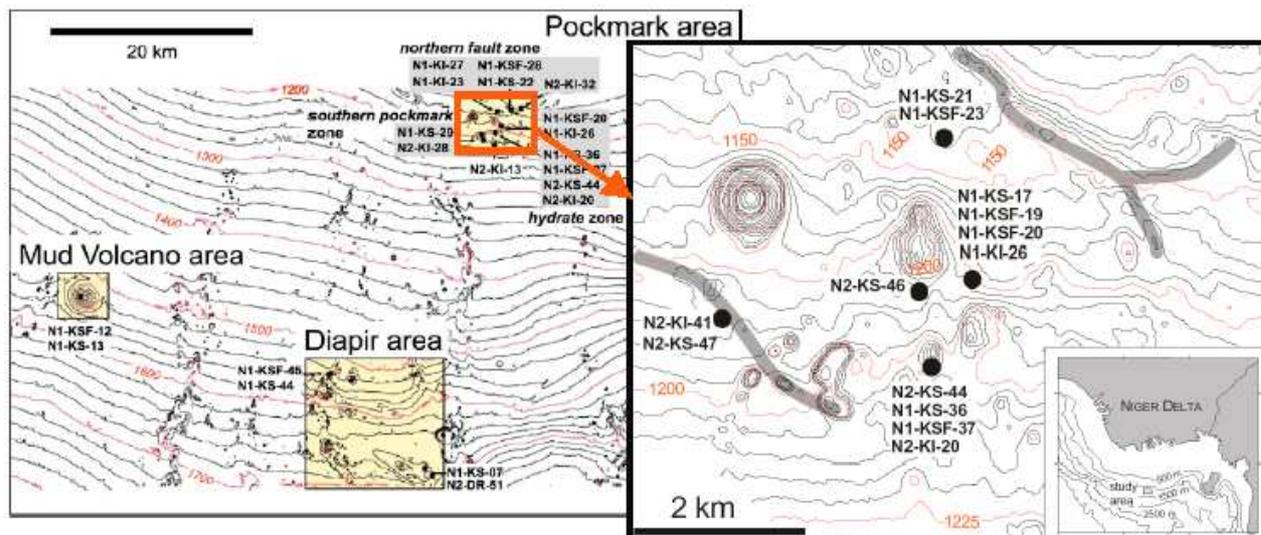


Figure II.8. : Localisation des carottages effectués dans le cadre du projet NERIS sur la zone Pockmark (Bayon et al., 2007).

III La marge du Congo-Angola

Le projet scientifique et technique Zaingo (pour Zaire-Angola), mené de 1998 à 2000 conjointement par IFREMER et TOTAL, avait pour but d'évaluer les ressources pétrolières potentielles en offshore profond sur la marge du Congo-Angola. Les objectifs principaux de ce projet étaient de cartographier l'éventail turbiditique du Zaïre, d'étudier la structure profonde de la marge, de caractériser les zones de sortie de fluides et les zones à hydrates de gaz, et d'évaluer les risques d'instabilité de pente.

Les premières campagnes du projet (1998-1999), dédiées à la réalisation d'images bathymétriques et de profils acoustiques par échosondeur à 3,5 kHz et sismique 2D haute résolution, ont permis d'identifier des sorties de fluides en abondance sur la marge du Congo-Angola. Certaines de ces sorties de fluides sont alignées sur une isobathe, d'autres sont associées à des pockmarks en relation avec des réservoirs superficiels (failles polygonales, paléochenaux), ou à des pockmarks situés à l'aplomb de failles profondes ou de diapirs.

La dernière mission du projet Zaiango, ZAIROV Leg 2-Fluides, s'est déroulée en décembre 2000 à bord du navire *L'Atalante*. L'utilisation du ROV (Remotely Operated Vehicle) Victor 6000, les prélèvements par carottage et les opérations de CTD/Rosette ont permis d'étudier tout particulièrement le pockmark « Regab », sur lequel des hydrates de gaz ont été récupérés.

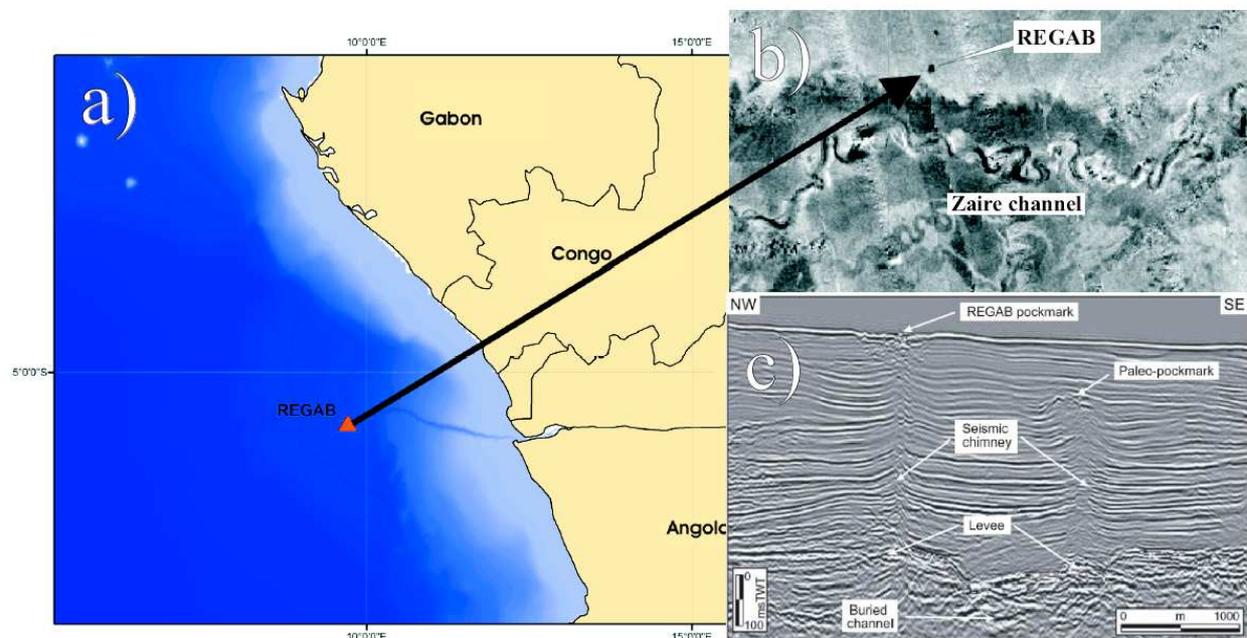
III.1. Situation géologique

La marge passive du Congo-Angola s'est formée à la suite de la scission du supercontinent Gondwana (Rabinowitz et Labrecque, 1979), en même temps que le rift de l'océan Atlantique Sud il y a

140 millions d'années, au début du Crétacé. Cette marge est une marge non volcanique sur laquelle quatre domaines différents peuvent être distingués (Contrucci *et al.*, 2004; Moulin *et al.*, 2005) :

1. Un domaine de croûte océanique de 30 km d'épaisseur
2. Un domaine le long duquel la croûte océanique s'amincit de 30 à environ 5 km d'épaisseur
3. Un domaine de transition dont la croûte n'est ni océanique ni continentale
4. Un domaine océanique dont la croûte atteint 6 km de profondeur.

Des apports terrigènes importants ont contribué à la formation de l'éventail sous-marin du Zaïre qui est caractérisé par la présence de nombreux paléochenaux turbiditiques et qui s'étend sur une longueur totale d'environ 800 km, de la base de la pente (environ 2000 m de profondeur) à la plaine abyssale de l'Angola, à une profondeur d'eau d'au moins 5000 m (Droz *et al.*, 2003). La position du pockmark Regab (qui tient son nom d'une bière gabonaise) est indiquée sur la figure I.9. Regab est un profond pockmark isolé et atypique par sa position puisqu'il est situé sur la croûte océanique. Il se situe à 3160 m de profondeur d'eau, dans le domaine abyssal profond à moins de 10 km au nord du Chenal du Zaïre (Figure II.9.b). Sa taille importante, (800-1000 m de diamètre, ~20 m de profondeur) est due à l'effondrement de plusieurs pockmarks individuels, assemblés en un pockmark géant (Cochonat *et al.*, 2001; Olu-Le Roy *et al.*, 2001). Son activité, qui semble associée à un paléochenal enfoui, est caractérisée par l'échappement de fluides pouvant prendre naissance dans des réservoirs sous-jacents dans ce chenal comblé de sédiments sableux (Figure II.9.c).



Le site de Regab est le siège d'une importante faune, dominée par des espèces caractéristiques des zones de suintements froids et associée à des organismes symbiotiques incluant des Vesicomidea, Mytilidea et Pogonophora (Nadalig *et al.*, 2001). Cette faune, ainsi que des encroûtements carbonatés sont les témoins de l'activité importante de Regab (Charlou *et al.*, 2004).

III.2. Les marqueurs géochimiques de l'activité du pockmark Regab

Durant la mission ZAIROV Leg 2-Fluides (2000), des prélèvements dans la colonne d'eau ont été effectués par CTD/Rosette (CTD : Conductivity-Temperature-Depth). Des échantillons d'eau ont également été prélevés juste au-dessus du pockmark durant les explorations faites avec le ROV, dans le but de cartographier les sorties de fluides (Charlou *et al.*, 2004). La figure II.10a représente les lieux de prélèvements des échantillons d'eau au-dessus du pockmark. Les points rouges correspondent aux prélèvements faits avec le ROV et les valeurs correspondent à la concentration de méthane dans l'eau. Les triangles jaunes représentent les emplacements de prélèvements par CTD/Rosette dans la colonne d'eau (Charlou *et al.*, 2004). La figure II.10.b est une représentation des contours iso-méthane sur le pockmark (Chaduteau *et al.*, 2007).

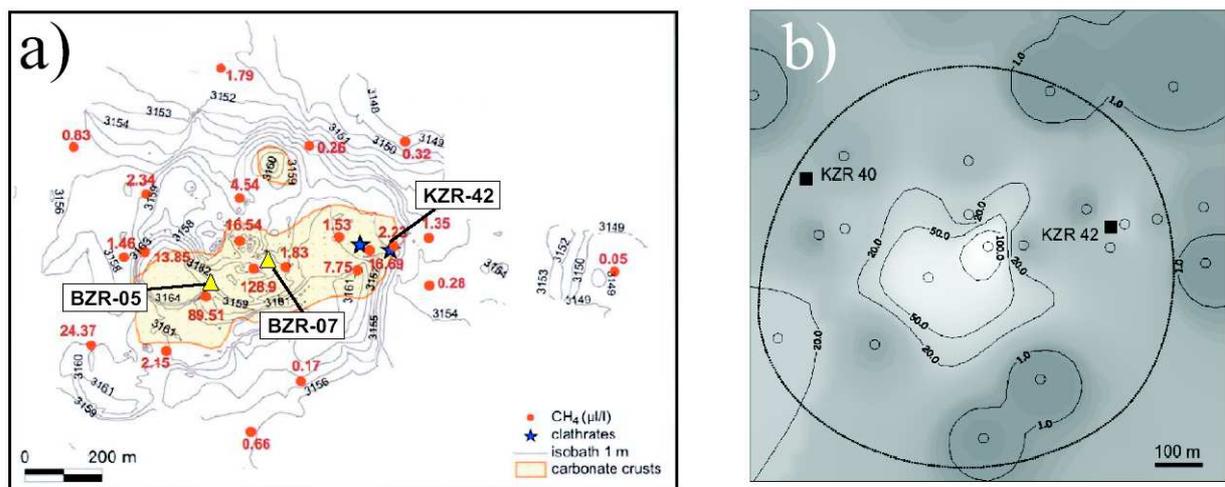


Figure II.10 : a) Carte microbathymétrique indiquant les stations de prélèvements d'eau au dessus du pockmark par ROV (cercle rouges) et les concentration en méthane à ces stations (modifiée d'après Charlou *et al.*, 2003, et Ondréas *et al.*, 2005). b) Contours iso-méthane au dessus du pockmark Regab basés sur les concentrations en méthane mesurées dans l'eau au-dessus de la dépression (Chaduteau *et al.*, 2007).

La concentration en méthane à la station BZR-05 (CTD/Rosette) est d'environ 300 nl par litre d'eau, soit une concentration équivalente à 30 fois la concentration de référence de l'eau de mer dans cette zone. La concentration maximum en méthane (224 µl/l) est mesurée à la station BZR-05. Les concentrations dans les échantillons prélevés durant les explorations ROV sont élevées partout mais extrêmement variables. Elles atteignent 129 µl/l dans le centre du pockmark, alors qu'elles varient entre 0,05 et 1 µl/l à la périphérie de la dépression (Charlou *et al.*, 2004). Une telle hétérogénéité des panaches de méthane a déjà été observée sur Cascadia Margin. Suess *et al.* (2001) suggèrent que ces disparités sont

dues à l'expulsion de fragments d'hydrates de gaz (~1-5 mm de diamètre) dans la colonne d'eau. Les morceaux d'hydrates, dont la densité est inférieure à celle de l'eau, se dissolvent progressivement à mesure qu'ils remontent dans la colonne d'eau et sortent de leur domaine de stabilité, libérant ainsi de manière localisée le méthane qu'ils contiennent. Cette hypothèse est également émise pour expliquer les variations de concentrations observées au-dessus de Regab (*Charlou et al., 2004*). Ces données ont permis de dresser une carte des iso-méthane sur le pockmark (Figure II.10, *Chaduteau et al., 2007*), sur lequel la zone la plus active en terme d'expulsion de fluides et de gaz est clairement visible au centre. Des mesures de concentrations en Mn et Fe aux stations BZR-05 et BZR-07 montrent également de forts enrichissements dans la colonne d'eau à partir d'environ 3000 m de fond, soit 160 m au-dessus du pockmark. Ces anomalies en Mn et en Fe dans la colonne d'eau, dont les concentrations sont environ 30 fois supérieures aux concentrations de référence de l'eau de mer, ainsi que les fortes anomalies de néphélogéométrie (mesure de la turbidité) marquent la sortie de fluides turbides, témoin de la forte activité du pockmark (*Charlou et al., 2004*).

Des prélèvements par carottage ont également permis d'étudier la distribution des gaz présents dans les sédiments. Deux carottes ont été prélevées sur le Pockmark et deux autres à 1 et 2 km à l'ouest du centre de la dépression. Les concentrations en méthane dans trois de ces carottes sont relativement basses (~4 µl par litre de sédiment humide), alors que la carotte prélevée au voisinage du centre du pockmark (KZR-42, Figure II.10.a) possède des concentrations importantes observables à partir de 6 m de profondeur. Ces valeurs élevées sont corrélées à la présence d'hydrates de gaz dans cette carotte. Les analyses des concentrations d'hélium dans ces mêmes carottes montrent en revanche de grandes disparités entre les points de prélèvement et indiquent que le phénomène d'advection augmente à mesure que l'on se rapproche du centre du pockmark. Les données des taux d'advection, couplées aux anomalies de méthane mesurées dans la colonne d'eau ont permis d'estimer un débit de fluides sur le pockmark Regab compris entre 7 et 12 l par minute (*Chaduteau et al., 2007*).

III.3. Echantillonnage sur le pockmark Regab

Des hydrates de gaz ont été collectés durant la campagne ZAIROV Leg 2-Fluides (2000), dans la carotte sédimentaire KZR-42 (Figure II.10). Cette carotte, prélevée sur la limite Est du pockmark contenait des hydrates de gaz à une profondeur de sédiment excédant 12 m. Des nodules d'hydrates, d'aspect blanc et de diamètre supérieur à 10 cm, ainsi que des morceaux plus petits étaient dispersés dans une section de sédiments de 50 cm de long (*Charlou et al., 2004*) (Figure II.11).



Figure II.11. a) Morceaux d'hydrates disséminés dans les sédiments de la carotte KZR-42. b) Photographie d'un nodule d'hydrate de 10 centimètres de diamètre. c) Combustion d'un hydrate de gaz dans le sédiment (Charlou et al., 2004)

IV. La marge norvégienne : le glissement de Storegga et le volcan de boue Hakon Mosby

Une étude du glissement de Storegga et du volcan de boue Hakon Mosby (HMMV) a été menée du 19 mai au 18 juin 2006 durant la campagne VICKING (IFREMER / projet Européen HERMES) à bord du navire océanographique *Pourquoi Pas ?* sur la marge Norvégienne. Le but de cette mission pluridisciplinaire, combinant études géologiques, géophysiques, géotechniques, géochimiques, biologiques et microbiologiques, était l'étude de zones actives de circulation de fluides afin d'estimer l'impact de cette activité sur le dégagement de méthane dans la colonne d'eau et l'atmosphère, son impact sur la stabilité des pentes et sur le développement des écosystèmes benthiques (Nouzé et al., 2007). Le premier site étudié était le flanc nord du glissement géant de Storegga (Figure II.12), caractérisé par la présence de BSR, de cheminées sismiques et de nombreuses structures caractéristiques d'échappements de fluides

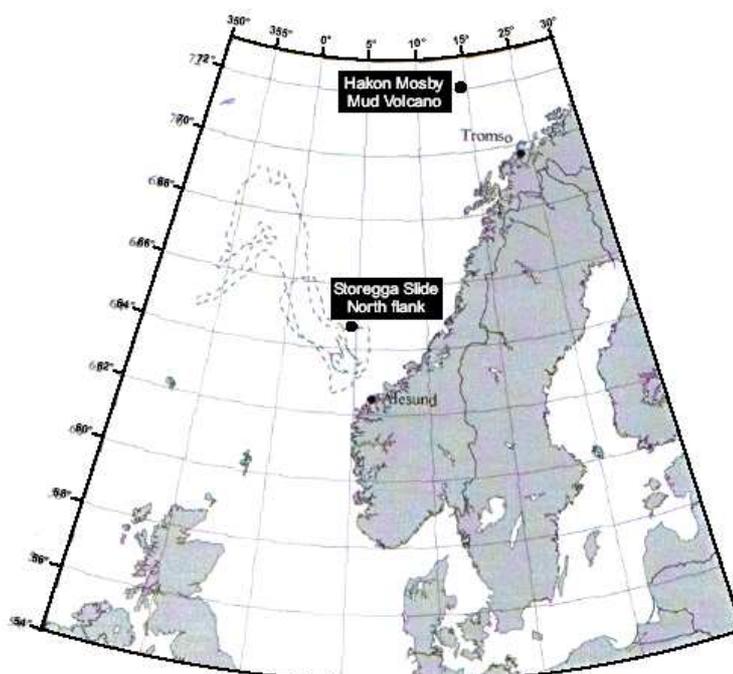


Figure II.12 : Localisation des deux sites d'étude de la mission Vicking au large de la Norvège : le flanc nord du glissement de Storegga et le volcan de boue Hakon Mosby

(essentiellement des pockmarks) (ex : *Nouzé et al., 2004*). Le second site d'étude exploré durant la mission Viking était le volcan de boue Hakon Mosby (HHMMV), situé plus au nord sur la pente continentale norvégienne (Figure II.12). Repérable par son panache de bulles de méthane recouvertes d'hydrate, témoin de son importante activité, le volcan de boue Hakon Mosby est un véritable laboratoire européen d'observation des écosystèmes benthiques et de leur réponse à des changements environnementaux rapides. L'objectif de l'exploration du volcan était l'étude des relations complexes entre les processus géologiques, géochimiques et microbiens alimentés par l'expulsion d'un mélange d'eau, de sédiments et de gaz.

IV.1. Le glissement de Storegga

IV.1.1. Situation géologique

La mer de Norvège-Groenland est un bassin océanique relativement jeune, formé il y a 56 millions d'années à la transition Paléocène–Éocène. Il est entouré de marges continentales passives et représente l'extension nord de l'océan Atlantique. La marge continentale Norvégienne est une marge passive volcanique, divisée en trois unités principales : les provinces de Møre, Vøring et de Lofoten-Vesterålen. Le plateau de Vøring (Figure II.13.a), encadré au nord par le bassin de Lofoten et au sud ouest par le bassin de Norvège, s'étend sur une superficie d'environ 35 000 km² (*Eldholm et al., 1987*). Il a les caractéristiques structurales d'une marge enfouie sous une fine couche de sédiments cénozoïques et est bordé au sud par le glissement de Storegga (Figure II.13.b) (*Jansen et al., 1987*). Le glissement géant de Storegga date de l'Holocène et représente un des plus grands glissements sous-marins découverts sur une pente continentale.

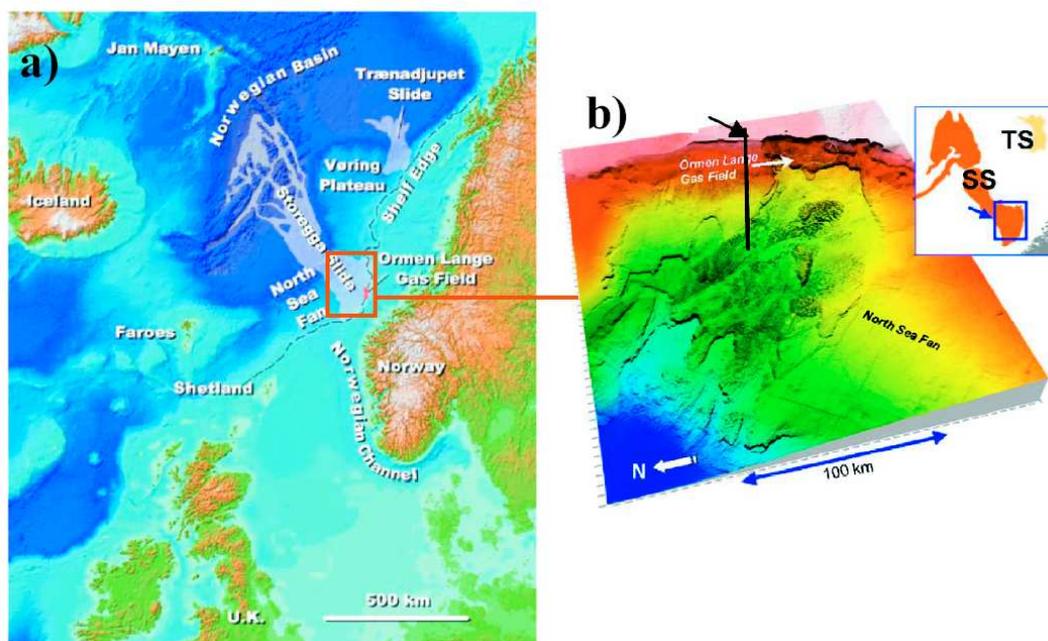


Figure II.13 : a) Localisation du glissement géant de Storegga sur la marge Norvégienne. b) image bathymétrique de la partie sud du glissement de Storegga (*Bryn et al., 2005*).

Ce glissement a été cartographié sur plus de 800 km, depuis la cicatrice d'arrachement située sur la partie haute de la pente continentale, à environ 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). Ce glissement s'est produit il y a 8200 ans et a déplacé entre 2500 et 3500 km³ de sédiment (Haflidason *et al.*, 2005).

IV.1.2. BSR et hydrates de gaz sur le glissement de Storegga

Plusieurs profils acoustiques haute résolution relevés sur le flanc nord du glissement de Storegga ont permis de mettre en évidence des « Bottom Simulating Reflectors » (BSR) (Bouriak *et al.*, 2000; Bunz *et al.*, 2003) (Figure II.14.b). Trois facteurs géologiques principaux contrôlent la distribution des BSR sur le glissement de Storegga. La limite à l'est ne dépend que des conditions de stabilité des hydrates, car la température de l'eau de fond est trop élevée sur la plate forme continentale pour permettre leur formation. La distribution de BSR est limitée au nord par l'existence de dépôts de débris glaciaires, qui inhibent la migration verticale de fluides nécessaires à la formation d'hydrates. Enfin la limite ouest de la zone de BSR coïncide avec l'intersection de la base de la zone de stabilité des hydrates et la base de la formation Naust. La formation Naust correspond à une succession sédimentaire, datant du Pliocène/Pléistocène et ayant succédé à la formation Kaï, pendant le Miocène/début du Pliocène (Figure II.14.a) (Berndt *et al.*, 2003). A l'ouest de cette limite, les grains de sédiment trop fins et la diminution des espaces entre les pores des sédiments de la formation Kaï empêchent la formation des hydrates (Bunz *et al.*, 2003). Aucun hydrate n'a cependant été récupéré durant la campagne Vicking, ni les campagnes précédentes. Ce n'est qu'au cours de la campagne du navire océanographique *Professor Logatchev* (2006), qui a suivi la campagne Vicking, que des hydrates ont été trouvés dans des carottes sédimentaires (Ivanov *et al.*, 2007). La présence de pockmarks ainsi que de dômes de boue associés à des cheminées sismiques témoignent de l'activité de la zone (Bouriak *et al.*, 2000; Bunz *et al.*, 2003).

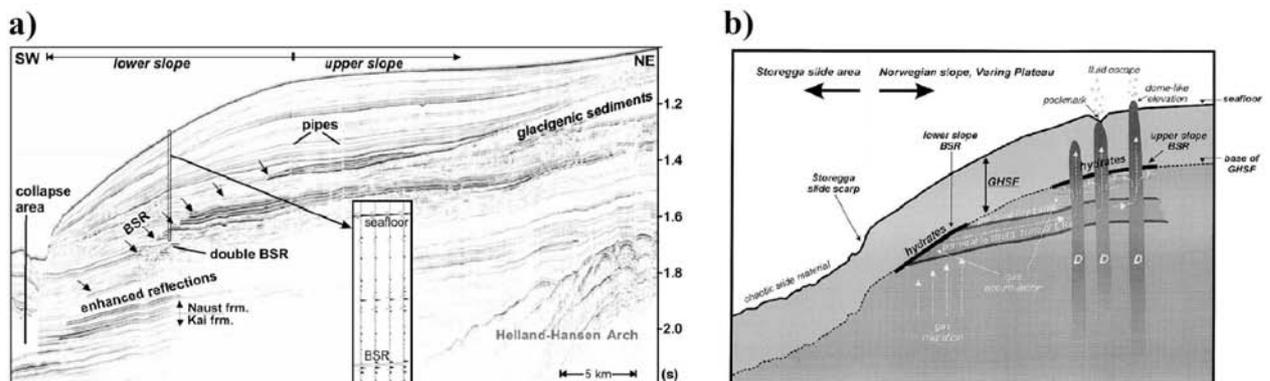


Figure II.14 : a) Exemple de BSR et de conduits sismiques observés sur le glissement de Storegga (Bunz *et al.*, 2003). b) Model schématique de la distribution des BSR et leur lien possible avec les pockmarks ou dômes observés (Bouriak *et al.*, 2000).

Les profils sismiques ont également permis d'observer un réseau de failles polygonales dans la formation Kai. Bien que les processus mis en jeu soient encore discutés, ces failles non tectoniques résultent de la concentration 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).

IV.1.3. Echantillonnage

Durant la campagne Vicking, quatre carottages de type Küllenberg ont été réalisés sur le flanc nord du glissement de Storegga (Figure III.15) sur des sites pour lesquels l'activité (circulation de fluides) est confirmée par des observations sismiques. Deux carottes, KS-01 et KSF-01, ont été récupérées sur la zone Nyegga, à l'emplacement d'un pockmark (G11) (Figure II.15b) associé à une cheminée sismique d'environ 200 m (Hovland et Svensen, 2006). Les carottes KS-02 et KSF-02 (Figure II.15a et b) ont été réalisées à

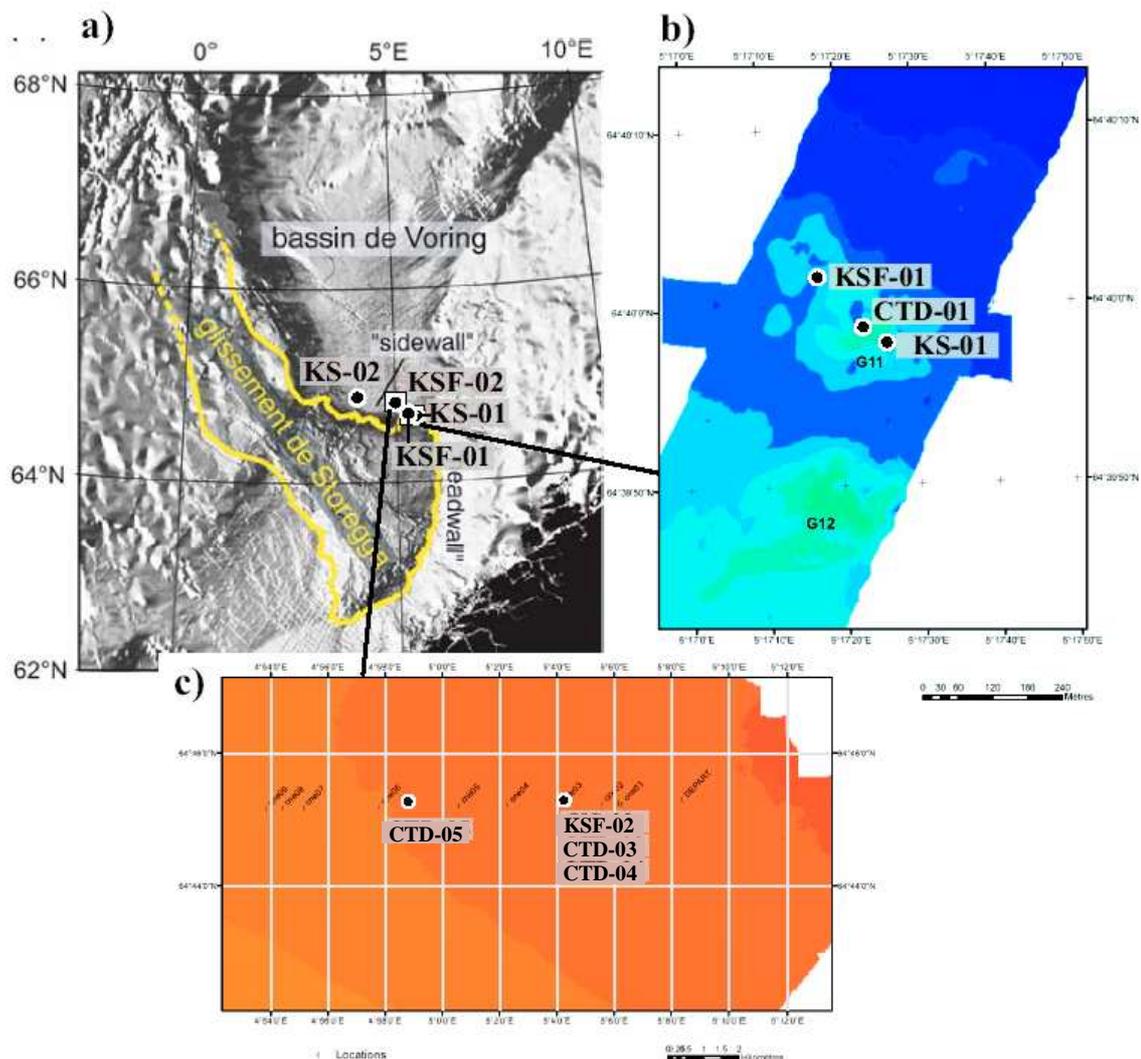


Figure II.15 : a) Localisation des quatre carottes réalisées sur le glissement de Storegga (modifié d'après Bunz et al., 2003). b) Localisation des carottes et des prélèvements d'eau faits sur le pockmark G11. c) Localisation des carottes et des prélèvements d'eau faits sur les dômes de boue (modifié d'après Nouzé et al., 2007).

proximité de dômes de boue associés à des cheminées sismiques d'environ 900-1000 m (*Nouzé et al., 2004*). Le carottier était équipé de sondes thermiques, et deux de ces carottes (KSF-01 et KSF-02) ont permis l'étude de la conductivité thermique et du gradient géothermique dans le sédiment. Des prélèvements d'eau interstitielle et de sédiments ont été réalisés sur chaque carotte à intervalles réguliers pour l'étude des hydrocarbures volatils et l'analyse de la composition minérale des fluides interstitiels.

Des prélèvements d'eau ont également été réalisés par CTD/Rosette dans la colonne d'eau en utilisant un équipement SEABIRD 9/11+ équipé d'un ensemble de 24 bouteilles de prélèvement de 12 litres. Les bouteilles sont fermées progressivement à des profondeurs choisies lors de la remontée. Les prélèvements par CTD/Rosette ont été faits au dessus du pockmark (CTD-01) et de deux dômes de boue (CTD-03, CTD-04, CTD-05) (Figure II.15b et c).

IV.2. Le volcan de boue Hakon Mosby

IV.2.1. Situation géologique

Le volcan de boue Hakon Mosby (HMMV), découvert en 1989-1990 (*Vogt et al., 1991*) est l'un des volcans de boue les plus étudiés aujourd'hui. Localisé en mer de Norvège (~72°00'N et ~14°43'E) à une profondeur d'eau de 1270 m, HMMV est situé à la surface d'une section sédimentaire de 6,1 km d'épaisseur, au dessus de la croûte océanique formée il a 34 à 37 millions d'années (*Faleide et al., 1996*). Une couche de sédiments glaciaires de 3,1 km d'épaisseur de cette section correspond à l'éventail de Bear Island, déposé durant la période fin Pliocène/Pléistocène. Le taux de sédimentation dans cette région est estimé à 2,2 cm/ka avant la fin du Pliocène, et à plus de 172 cm/ka durant la période fin Pliocène/Pléistocène (*Fiedler et Faleide, 1996*). L'éventail de Bear Island, qui s'étend de la plate forme continentale de la mer de Barents à plus de 3000 m de fond dans le bassin de Lofoten a subi plusieurs glissements durant le Pléistocène (*Hjelstuen et al., 1999*). HMMV se trouve sur l'escarpement du glissement Bjørnøyrenna qui a affecté la morphologie de l'éventail de Bear Island à la fin du Pléistocène, entre 313 et 194 ka (*Laberg et Vorren, 1993*). La perturbation de réflecteurs sismiques observable sur des profils sismiques sous HMMV est due à la présence de gaz et de sédiments fluides dans le conduit de migration du volcan (*Hjelstuen et al., 1999*). Cette observation est typique des volcans de boue et des diapirs (*Langseth et al., 1988*). Ces perturbations des réflecteurs sismiques montrent que le volcan de boue prend sa source dans les sédiments terrigènes datant de la fin du Pliocène, à la base de la couche glaciaire, soit environ 3,1 km (*Eldholm et al., 1999*) (Figure II.16a).

HMMV possède une structure circulaire, de ~1,4 km de diamètre et de seulement 7-15 m de hauteur. Quatre éléments morphologiques peuvent être distingués sur HMMV : le cratère, entouré d'un monticule circulaire puis d'un fossé, et les coulées de boue (Figure II.16b) (*Milkov et al., 2004*). La zone la plus active de HMMV est située au nord du cratère, qui est relativement plat. Le cratère est composé de sédiments non stratifiés, homogènes et anoxiques, chargés en méthane et H₂S. Sa partie sud ouest est

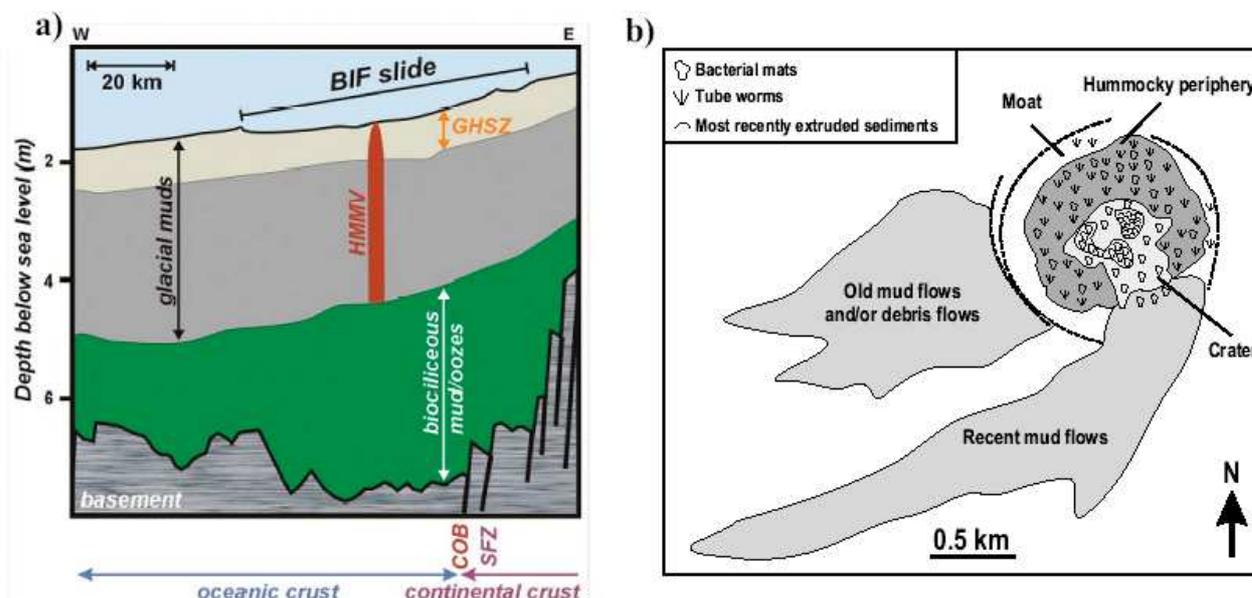


Figure II.16 : a) Localisation géologique de HMMV (Eldholm, et al., 1999; Hjelstuen, et al., 1999) (BIF : Bear Island Fan, GHSZ : Gas Hydrate Stability Zone, COB : Continent Ocean Boundary, SFZ : Senja Fracture Zone). b) Caractéristiques morphologiques majeures de HMMV (Milkov et al., 2004).

largement couverte de tapis bactériens blancs (bacterial mats, Figure II.16b) caractéristiques de processus microbiologiques actifs dans les couches superficielles de sédiments (Lein et al., 2000). La périphérie surélevée du cratère est caractérisée par d'importants flux de chaleur ($>1000 \text{ mW/m}^2$) et gradients géothermiques ($>0,817 \text{ }^\circ\text{C/m}$) (Eldholm et al., 1999), mais plus faibles tout de même qu'au centre du cratère (Ginsburg et al., 1999). La zone périphérique est composée de boue expulsée du cratère, souvent chargée en gaz et en hydrates, recouverte de dépôts sédimentaires (Milkov et al., 2004). La périphérie est colonisée par des pogonophores (vers), alors que les tapis bactériens y sont plus clairsemés que sur le cratère, témoignant d'une activité microbienne moins intense dans les couches superficielles de sédiments. Des concrétions carbonatées y sont également observables (Bogdanov et al., 1999; Milkov et al., 1999). Les sédiments expulsés du cratère forment également des coulées de boue. Il existe au moins deux coulées identifiées sur des images sonars de HMMV. Les sédiments les plus récemment expulsés de la partie sud du cratère s'étendent selon une direction sud-ouest (Figure II.16b). Cette coulée est un mélange de boue et de dépôts de sédiments hémipélagiques. Enfin, le fossé de 200 m de large et ~ 2 m de profondeur entourant le monticule circulaire semble formé par les épanchements de boue puis le tassement des sédiments entourant le cratère. Les sédiments de ce fossé possèdent les caractéristiques communes aux sédiments stratifiés environnants et ne possèdent qu'une faible proportion de boue provenant du volcan (Milkov et al., 2004).

IV.2.2. Les hydrates de gaz sur le volcan de boue Hakon Mosby

Des hydrates de gaz ont régulièrement été remontés par carottage depuis la première mission dédiée à l'échantillonnage sur HMMV (Vogt et al., 1997). L'accumulation d'hydrates sur HMMV est

caractéristique d'une accumulation structurale associée à un volcan de boue (Milkov et Sassen, 2002). Les hydrates de HMMV représentent généralement de fines strates de ~4 cm de long et quelques millimètres d'épaisseur. Les hydrates existent en surface dans le cratère (entre 0 et 3 m), mais sont enfouis plus profondément dans la zone périphérique, à des profondeurs excédant 0,9 à 3 m. Les observations visuelles suggèrent que la quantité d'hydrate dans les sédiments de HMMV varie entre 1 et 50 % du volume (Ginsburg et al., 1999), alors que des estimations plus précises, basées sur la teneur en chlorures de l'eau interstitielle, montrent que la concentration en hydrate représente au maximum 25 % du volume (Ginsburg et al., 1999). Ginsburg et al. (1999) ont montré que la distribution d'hydrate sur HMMV a une morphologie concentrique, avec une zone au centre du cratère dans laquelle les gradients géothermiques et les températures sont trop élevés pour que les hydrates puissent se former (zone *a* de la Figure II.17). Dans la zone *b* (Figure II.17), entourant la première zone et caractérisée par des variations de température significatives, seulement de petites inclusions d'hydrates peuvent se former lorsque la boue refroidit. Elles se décomposent lorsque de nouvelles expulsions de boue entraînent une augmentation de la température. Dans la zone *c* (Figure II.17), les conditions optimales sont réunies pour la formation d'hydrates, dont la concentration peut atteindre plus de 25 % du volume. Enfin, dans la zone *d*, les hydrates sont moins abondants, essentiellement en raison d'une circulation de gaz plus faible dans cette zone. Des estimations de la quantité de gaz piégé dans les hydrates sur HMMV prévoient un volume de ~3–4 10⁸ m³ aux conditions standards de température et de pression (Ginsburg et al., 1999), quantités comparables à celle contenues dans un petit champ de gaz naturel conventionnel (Ivanhoe et Leckie, 1993).

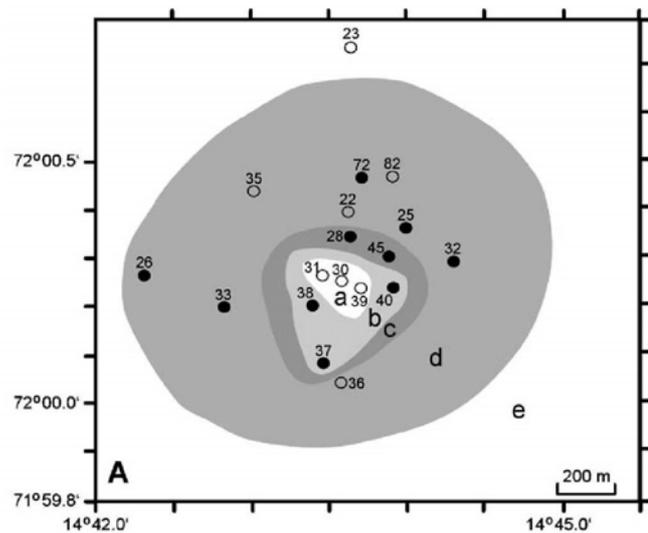


Figure II.17 : Variation de la proportion d'hydrate dans les sédiments : *a* et *e* : pas d'hydrate de gaz, *b* : quelques %, *c* : entre 10 et 20 %, *d* : entre 0 et 10 % (Milkov et al., 2004).

Des estimations de la quantité de gaz piégé dans les hydrates sur HMMV prévoient un volume de ~3–4 10⁸ m³ aux conditions standards de température et de pression (Ginsburg et al., 1999), quantités comparables à celle contenues dans un petit champ de gaz naturel conventionnel (Ivanhoe et Leckie, 1993).

IV.2.3. Échantillonnage sur HMMV durant la campagne Vicking

A l'image des échantillonnages effectués sur le glissement de Storegga, des prélèvements d'eaux par CTD/Rosette et grâce au multi-préleveur (PEP) du ROV Victor ont été réalisés dans la colonne d'eau au dessus du volcan de boue. La CTD-08 a permis de mettre en évidence de fortes anomalies en méthane dans la colonne d'eau au-dessus d'un panache de bulles repéré par l'échosondeur du navire (Figure II.18), sur la zone périphérique surélevée (Figure 11.19a). Les CTD-09 et 10 ont également été réalisées sur cette zone périphérique alors que la CTD-07 a été faite au-dessus du cratère (Figure II.19a).

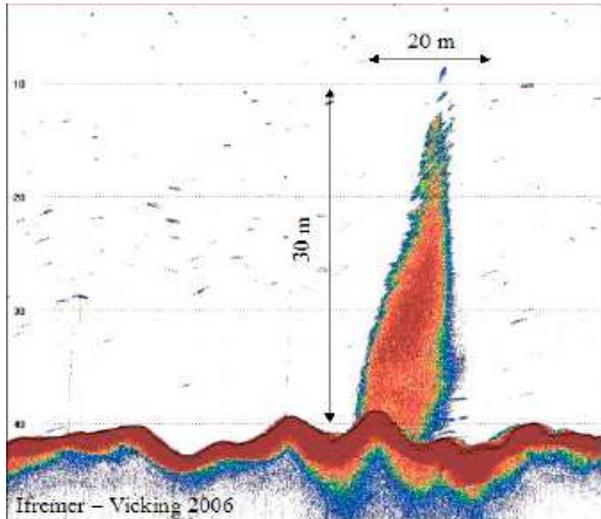


Figure II.18 : Panache de bulles de gaz détecté par l'échosondeur du navire sur HMMV

Plusieurs carottages ont également permis l'échantillonnage de sédiments et d'hydrates de gaz sur HMMV. Treize carottes ont été prélevées, mais cinq d'entre elles provenant du centre du volcan, dont le sédiment est très fluide, étaient vides lors de leur récupération sur le pont du bateau. Comme sur le glissement de Storegga, l'équipement de sondes thermiques sur le carottier a permis d'étudier la conductivité thermique et le gradient géothermique du sédiment. Des prélèvements réguliers d'eau interstitielle et de sédiments ont également été réalisés sur les carottes dont le sédiment n'était pas trop perturbé

par la présence et la dissociation d'hydrates, afin d'analyser les hydrocarbures volatils et leur composition minérale. Des hydrates de gaz ont été récupérés dans cinq carottes sur HMMV, trois en bordure du cratère (KSF-03, 04, 08) et deux sur la partie périphérique surélevée (KS-03 et KSF-14) (Figure II.19a). Les hydrates récupérés se présentent généralement sous la forme de paillettes et de nodules de taille moyenne (quelques centimètres). La carotte KS-03 a cependant permis de récupérer un échantillon massif d'hydrate (Figure II.19b) dans la zone périphérique du cratère. Tous les hydrates sont trouvés dans les zones *c* et *d* décrites par Ginsburg *et al.* (1999), correspondant aux sédiments où les conditions sont les plus favorables à la formation d'hydrate (Figure II.19c). Les hydrates sont stockés à bord dans l'azote liquide afin d'éviter leur décomposition. Des morceaux sont également stockés dans une cellule inox afin d'en extraire les gaz après décomposition et de déterminer leur composition globale par chromatographie gazeuse. La campagne Viking a aussi été l'occasion d'utiliser pour la première fois le système de prélèvement de gaz PEGAZ développé par IFREMER (Figure II.19c) (Charlou *et al.*, 2007). Ce système, composé d'un entonnoir et d'une cellule est déployé avec le bras du ROV. Il permet de collecter des bulles de gaz libre à la pression du fond. Il a été déployé avec succès sur un flot de bulles observé sur la partie ouest du cratère (Figure II.19a). Le gaz sous pression est ensuite récupéré, extrait et analysé à bord à l'aide d'un extracteur de gaz associé à un analyseur chromatographique en ligne.

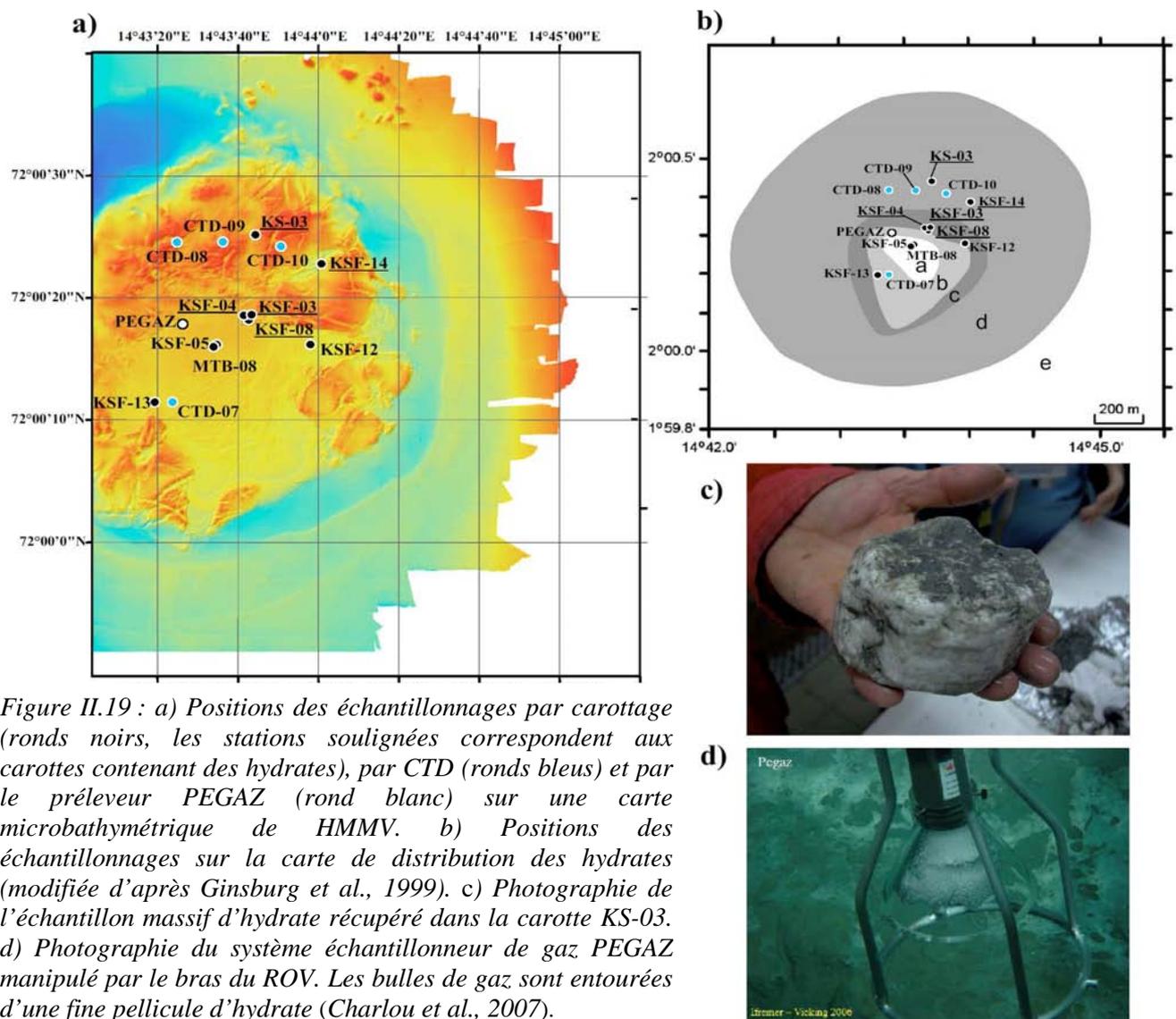


Figure II.19 : a) Positions des échantillonnages par carottage (ronds noirs, les stations soulignées correspondent aux carottes contenant des hydrates), par CTD (ronds bleus) et par le préleveur PEGAZ (rond blanc) sur une carte microbathymétrique de HMMV. b) Positions des échantillonnages sur la carte de distribution des hydrates (modifiée d'après Ginsburg et al., 1999). c) Photographie de l'échantillon massif d'hydrate récupéré dans la carotte KS-03. d) Photographie du système échantillonneur de gaz PEGAZ manipulé par le bras du ROV. Les bulles de gaz sont entourées d'une fine pellicule d'hydrate (Charlou et al., 2007).

V. La mer de Marmara

La mission MARNAUT a eu lieu du 13 mai au 11 juin 2007 sur le navire *L'Atalante* avec le submersible *Nautilus* en mer de Marmara, au large de la Turquie. Les objectifs de cette mission pluridisciplinaire étaient centrés sur les relations entre les failles actives, les émissions de fluides et les glissements. Cette mission, résultat d'un partenariat entre IFREMER, le CEREGE/Collège de France, l'ITU (Istanbul Technical University) et MTA (Maden Tetkik ve Arama, Ankara) est un pas vers le développement d'observatoires permanents du fond de la mer de Marmara sur la faille nord Anatolienne. La mer de Marmara et les alentours d'Istanbul sont les seules régions situées sur la faille nord Anatolienne qui n'aient pas subi de tremblement de terre important au cours du 20^e siècle. Ces régions présentent donc actuellement un risque sismique très important. Le programme de coopération entre la France et la Turquie pour l'étude des risques sismiques en mer de Marmara et dans la région d'Istanbul a débuté à la suite des

tremblements de terre de Kocaeli (Izmit) et de Düzce en 1999. Les missions MARMARA (2000), SEISMARMARA (2001) et MARMARASCARPS (2002) ont permis l'étude du système de failles de la mer de Marmara par bathymétrie, études sismiques et explorations ROV. Les objectifs de la mission MARNAUT étaient de : (1) Tester le concept d'observatoires en mer de Marmara, (2) Evaluer l'influence du cycle des tremblements de terre sur la circulation des fluides dans le sédiment, (3) Mesurer les flux de fluides le long des zones de faille et déterminer la relation entre les émissions de fluides à l'interface eau/sédiment, les processus profonds dans la zone d'origine des séismes et l'influence éventuelle du manteau, (4) Identifier les glissements et les zones d'instabilité, évaluer leur activité récente et mesurer les conditions actuelles de pression des fluides interstitiels dans et sous les glissements, (5) Etudier les enregistrements sédimentaires des récents tremblements de terre, (6) étudier les processus biogéochimiques au niveau des sorties de fluides.

V.1. Situation géologique

La mer de Marmara est une mer intérieure, qui sépare les péninsules Thrace et Anatolienne et relie la mer Noire à la mer Méditerranée par les détroits de Bosphore au nord et des Dardanelles au sud (Figure II.20). La morphologie complexe de la mer de Marmara comprend un ensemble de plates-formes, de pentes, de bassins et de rides, sur une superficie d'environ 11 110 km². La mer de Marmara est située sur la branche nord de la faille nord anatolienne. Le système de failles s'élève de 25 mm/an, ce qui représente le mouvement majeur des déplacements entre les plaques Anatolienne et Eurasienne (*McClusky et al., 2000; Imren et al., 2001; Armijo et al., 2002*). La morphologie complexe de la mer de Marmara consiste en deux

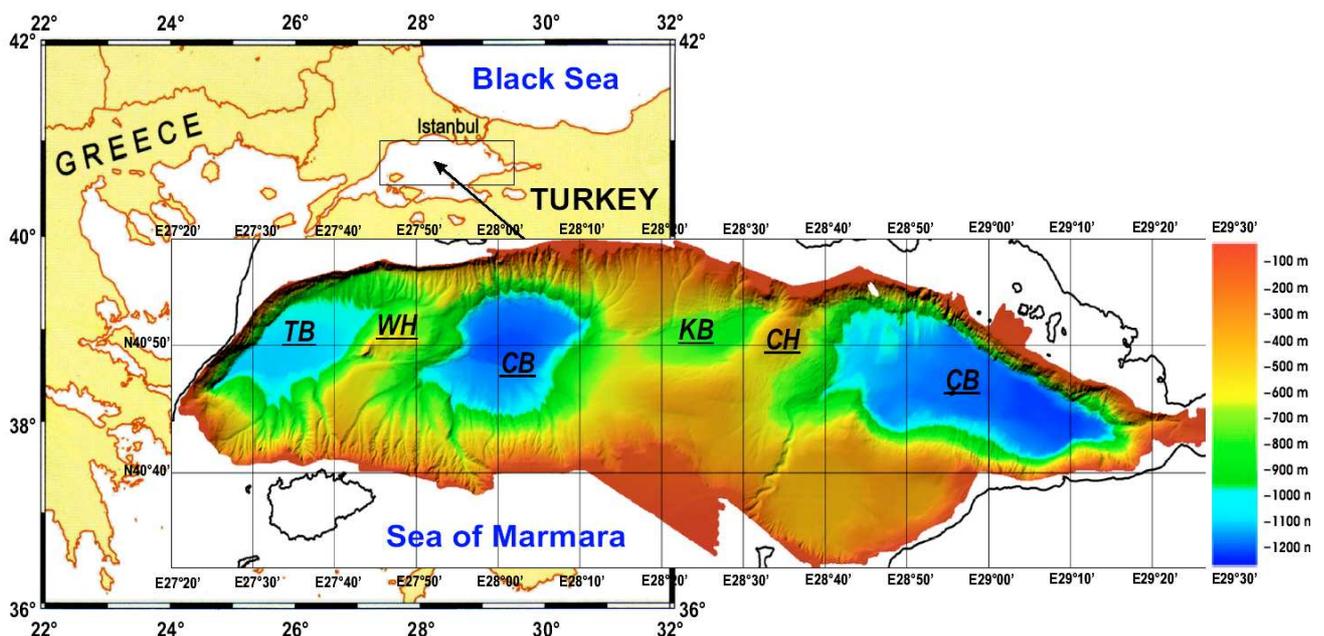


Figure II.20 : Carte bathymétrique de la mer de Marmara, Abréviations: TB, Tekirdağ Basin; CB, Central Basin; KB, Kumergaz Basin; ÇB, Çınarcık Basin; WH, Western High; CH, Central High (modifiée d'après Rangin et al., 2000).

zones distinctes : une zone nord sur laquelle s'étendent une série de bassins selon un axe E-O (Tekirdağ Basin, Central Basin, Kumbergaz Basin, Çınarcik Basin), séparés par des rides orientées NNE-SSO (Western High, Central High) (Figure II.20). La faille nord anatolienne présente des caractéristiques favorables à la présence de suintements froids de fluides (Orange et al., 1999; Chamot-Rooke et al., 2005; Zitter et al., 2006). Des zones de suintements ont été observées durant les missions MARMARA-VT (2004) et MARNAUT (2007) le long de l'escarpement de la faille principale sur la partie sud du bassin Tekirdağ, et le long de failles additionnelles dans le bassin Central (Géli et al., 2008). Ces failles secondaires sont des ramifications des failles de Central High et Western High (Zitter et al., 2008). Ces suintements sont généralement associés à des dépôts de carbonates provenant de l'oxydation des hydrocarbures, ainsi qu'à des plaques noires provenant de l'accumulation de sulfure de fer, et des tapis bactériens marrons et blancs (Zitter et al., 2008).

V.2. Echantillonnage en mer de Marmara

Des hydrates de gaz ont été échantillonnés pour la première fois dans les sédiments de la mer de Marmara durant la mission MARNAUT (2007). Ces hydrates ont été récupérés sur la ride Western High, à proximité de l'escarpement de la faille principale dans trois carottes sédimentaires (MNTKS 25, MNTKS 27, MNTKS 33) (Figure II.21a) à des profondeurs faibles (~670 m) et une température élevée (14,5°C). Les hydrates de gaz ont une couleur jaune, s'approchant parfois de l'orange (Figure II.21b). Des échantillons ont été prélevés dans la partie supérieure de la carotte MNTKS 25 (7,15 m de long, 667 m de profondeur),

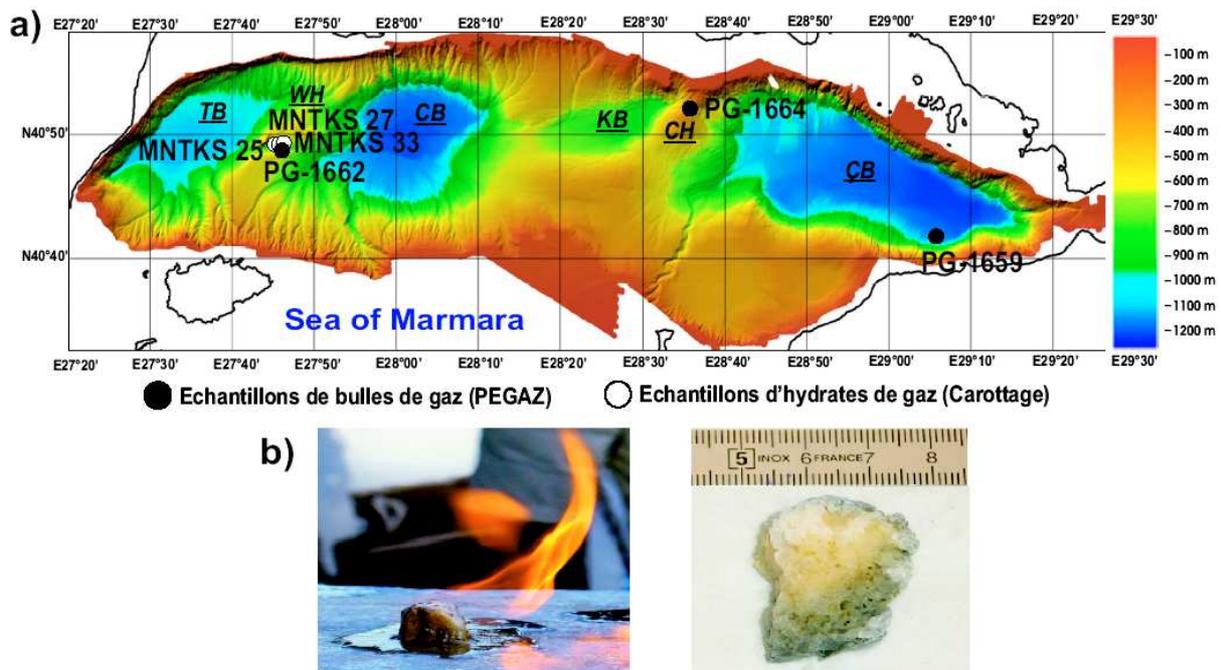


Figure II.21 : a) Carte microbathymétrique de la mer de Marmara sur laquelle sont représentés les sites de prélèvement d'hydrates (ronds blancs) de bulle de gaz par le système PEGAZ (ronds noirs) (modifié d'après Rangin et al., 2000). b) Photographies d'échantillons d'hydrates (<http://cdf.u-3mrs.fr/~henry/marmara>)

dans la partie inférieure de la carotte MNTKS 27 (7,10 m de long, 669 m de profondeur) et dans la totalité de la carotte MNTKS 33 (10 m de long, 658 m de profondeur). Les échantillons sont dans un premier temps conservés à -80°C à bord du bateau avant d'être rapatriés à Brest et placés dans l'azote liquide.

Des bulles de gaz ont également été échantillonnées, pour l'analyse de leur composition moléculaire et isotopique, sur le fond de la mer de Marmara grâce au système PEGAZ (*Charlou et al., 2007*) manipulé par le bras du Nautille à environ 1 m du fond. Un échantillon (PG-1662, 666 m de profondeur) a été collecté à proximité du lieu de récupération des hydrates, sur Western High. Cette proximité suggère un lien possible entre les hydrates de gaz et le flux de gaz important ayant pu contribuer à la formation des hydrates. Les autres prélèvements de gaz ont été faits sur des sites de suintement actifs sur Central High (PG-1664, 329 m de profondeur) et sur la partie sud du bassin de Çinarcik (PG-1659, 1248 m de profondeur), mais aucun hydrate n'a été prélevé sur ces deux zones (Figure II.21a).

La décomposition de morceaux d'hydrates, placés dans une cellule étanche de type PEGAZ, a permis d'accéder à l'analyse quantitative et isotopique des gaz contenus dans les hydrates.

VI. Conclusion

Des hydrates de gaz ont été échantillonnés dans les sédiments de quatre zones actives géologiquement différentes et caractérisées par différents processus de circulation et de migration de fluides. Dans le cadre de ce travail, une étude comparative a donc été réalisée sur ces quatre familles d'hydrates de gaz :

- Les hydrates de gaz associés à des pockmarks sur la marge du delta du Niger (mission NERIS II, 2004)
- Les hydrates de gaz de la marge du Congo-Angola (mission ZAIROV Leg 2-Fluides, 2000), associés au pockmark géant « Regab »
- Les hydrates de gaz de la marge Norvégienne (mission VICKING, 2006), associés au volcan de boue Hakon Mosby caractérisé par l'émission intense de bulles de gaz libre.
- Les hydrates de gaz issus d'un système de failles actives, également associées à des émissions intenses de bulles (mission MARNAUT, 2007).

Bibliographie

- Aloisi, G., C. Pierre, J.M. Rouchy, J.P. Foucher, et J. Woodside (2000), Methane-Related Authigenic Carbonates of Eastern Mediterranean Sea Mud Volcanoes and Their Possible Relation to Gas Hydrate Destabilisation, *Earth and Planetary Science Letters*, 184 321-338.
- Armijo, R., B. Meyer, S. Navarro, et G. King (2002), Symetric Slip Partitioning in the Sea of Marmara Pull-Apart: A Clue to Propagation Processes of the North Anatolian Fault?, *Terra Nova*, 13 80-86.
- Bayon, G., C. Pierre, J. Etoubleau, M. voisset, E. Cauquil, T. Marsset, N. Sultan, E. Le Drezen, et Y. Fouquet (2007), Sr/Ca and Mg/Ca Ratio in Niger Delta Sediments: Implications for Authigenic Carbonates in Cold Seep Environments, *Marine Geology*, 241, 93-109.
- 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.
- Berndt, C., S. Bunz, et J. Mienert (2003), Polygonal Fault Systems on the Mid-Norwegian Margin: A Longterm Source for Fluid Flow, *Geological Society, London, Special Publications*, 216, 283-290.
- Bogdanov, Y.A., A.M. Sagalevitch, P.R. Vogt, Y. Mienert, E. Sundvor, K. Krane, A.Y. Lein, A.V. Egorov, V.I. Pepesypkin, G.A. Cherkashev, A.V. Gebruk, G.D. Ginsburg, et D.T. Voitov (1999), The Haakon Mosby Mud Volcano in the Norwegian Sea: Results of Multidisciplinary Studies with Manned Submersibles, *Oceanology*, 39, 374-380.
- Bouriak, S., M. Vanneste, et 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.
- Brooks, J.M., A.L. Anderson, R. Sassen, M.C. Kennicutt, et N.L. Guinasso (1994), Hydrate Occurrences in Shallow Subsurface Cores from Continental Slope Sediments, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 715, 381-391.
- Brooks, J.M., W.R. Bryant, B.B. Bernard, et N.R. Cameron (2000), The Nature of Gas Hydrates on the Nigerian Continental Slope, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912, 76-93.
- 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.
- Bryn, P., K. Berg, C.F. Forsberg, A. Solheim, et T.J. Kvalstad (2005), Explaining the Storegga Slide, *Marine and Petroleum Geology*, 22, 11-19.
- Bugge, T., S. Befring, R.H. Belderson, T. Eidvin, E. Jansen, N.H. Kenyon, H. Holtedahl, et H.P. Sejrup (1987), A Giant Three-Stage Submarine Slide Off Norway, *Geo-Marine Letters*, 7, 191-198.
- Bunz, S., J. Mienert, et 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.
- Burke, K. (1972), Longshore Drift, Submarine Canyons, and Submarine Fans in Development of Niger Delta, *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, 56, 1975-1983.
- Chaduteau, C., P. Jean-Baptiste, E. Fourre, J.L. Charlou, et J.P. Donval (2007), Helium and Methane in Sediment Pore-Fluids on the Congo-Angola Margin, *submitted*.
- Chamot-Rooke, N., A. Rabaute, et C. Kreemer (2005), Western Mediterranean Ridge Mud Belt Correlates with Active Shear Strain at the Prism-Backstop Geological Contact, *Geology*, 33 861-864.
- Charlou, J.L., et 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., Y. Fouquet, H. Bougault, J.P. Donval, J. Etoubleau, P. Jean-Baptiste, A. Dapoigny, P. Appriou, et P.A. Rona (1998), Intense CH₄ 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., J.P. Donval, T. Zitter, N. Roy, P. Jean-Baptiste, J.P. Foucher, J. Woodside, et the Scientific Party (2003), Evidence of Methane Venting and Geochemistry of Brines on Mud Volcanoes of the Eastern Mediterranean Sea (Vol 50, Pg 941, 2003), *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, 50, 1389-1389.
- Charlou, J.L., J.P. Donval, Y. Fouquet, H. Ondreas, J. Knoery, P. Cochonat, D. Levache, Y. Poirier, P. Jean-Baptiste, E. Fourre, B. Chazallon, et ZAIROV Leg 2 Sci Party (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., J.P. Donval, C. Bourry, C. Chaduteau, N. Lanteri, L. Bignon, J.P. Foucher, H. Nouzé, et the Vicking Scientific team (2007), Gas Bubbles and Gas Hydrates Sampling from Hakon Mosby Mud Volcano - Preliminary Results - Vicking Cruise (2006), *European Geosciences Union, General Assembly*, , Vienna.
- Cochonat, P., N. Sultan, H. Ondreas, A. Gay, E. Cauquil, et J.L. Colliat (2001), Occurrence of Pockmarks: Geophysical Characterization and Geomechanical Conditions. Examples from the Gulf of Guinea, *OTRC 2001 Conference*, Houston, Avril, 26- 27.
- Cohen, H.A., et K. McClay (1996), Sedimentation and Shale Tectonism of the Southwestern Niger Delta Front, *Marine and Petroleum Geology*, 13, 313-329.
- Contrucci, I., L. Matias, M. Moulin, L. Geli, F. Klingelhofer, H. Nouze, D. Aslanian, J.L. Olivet, J.P. Rehault, et 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.
- Cunningham, R., et R.M. Lindholm (1997), Seismic Evidence for Widespread Gas Hydrate Formation, Offshore West Africa, *Petroleum Systems of the South Atlantic Margin*, Rio de Janeiro, 16–19 November.
- Damuth, J.E. (1994), Neogene Gravity Tectonics and Depositional Processes on the Deep Niger Delta Continental Margin, *Marine and Petroleum Geology*, 11, 3.
- Dimitrov, L.I. (2002), Mud Volcanoes - the Most Important Pathway for Degassing Deeply Buried Sediments, *Earth-Science Reviews*, 59, 49-76.
- Doust, H., et E. Omatsola (1990), Niger Delta, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Memoir*, 48, 201–238.
- Droz, L., T. Marsset, H. Ondréas, M. Lopez, B. Savoye, et 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, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 87, 1145-1168.
- Dugan, B., et 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.
- Eichhubl, P., H.G. Greene, T. Naehr, et 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.
- Eldholm, O., J. Thiede, et E. Taylor (1987), Evolution of the Norwegian Continental Margin: Background and Objectives, in *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Initial Reports, Leg 104*, O. Eldholm, J. Thiede and E. Taylor, pp. 5-25.
- Eldholm, O., E. Sundvor, P.R. Vogt, B.O. Hjelstuen, K. Crane, A.K. Nilsen, et T.P. Gladchenko (1999), SW Barents Sea Continental Margin Heat Flow and Håkon Mosby Mud Volcano, *Geo-Marine Letters*, 19, 29-37.
- Faleide, J.I., A. Solheim, A. Fiedler, B.O. Hjelstuen, E.S. Andersen, et K. Vanneste (1996), Late Cenozoic Evolution of the Western Barents Sea – Svalbard Continental Margin, *Global and Planetary Change*, 12, 53–74.
- Fiedler, A., et 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.
- 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, Lille.
- Gay, A., M. Lopez, H. Ondreas, J.L. Charlou, G. Sermondadaz, et P. Cochonat (2006), Seafloor Facies Related to Upward Methane Flux within a Giant Pockmark of the Lower Congo Basin, *Marine Geology*, 226, 81-95.
- Gay, A., M. Lopez, C. Berndt, et M. Seranne (2007), Geological Controls on Focused Fluid Flow Associated with Seafloor Seeps in the Lower Congo Basin, *Marine Geology*, 244, 68-92.
- Géli, L., P. Henry, T. Zitter, S. Dupré, M. Tryon, M.N. Cagatay, B. Mercier de Lépinay, X. Le Pichon, A. M. C. Sengör, N. Görür, B. Natalin, G. Uçarkus, S. Özeren, D. Volker, L. Gasperini, P. Burnard, S. Bourlange, and the Marnaut Scientific Party (2008), Gas emission and active tectonics within the submerged section of the North Anatolian Fault Zone in the Sea of Marmara, *Earth and Planetary Science Letters*, 274, 34-39.
- Ginsburg, G.D., A.V. Milkov, V.A. Soloviev, A.V. Egorov, G.A. Cherkashev, P.R. Vogt, K. Crane, T.D. Lorenson, et 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, et P. Bryn (2005), The Dating and Morphometry of the Storegga Slide, *Marine and Petroleum Geology*, 22, 123-136.
- Hjelstuen, B.O., O. Eldholm, J.I. Faleide, et P.R. Vogt (1999), Regional Setting of Hakon Mosby Mud Volcano, Sw Barents Sea Margin, *Geo-Marine Letters*, 19, 22– 28.
- Hovland, M., et A.G. Judd (1988), *Seabed Pockmarks and Seepages. Impact on Geology, Biology and Marine Environment*, Graham and Trotman ed., London.
- Hovland, M., J.W. Gallagher, M.B. Clennell, et K. Lekvam (1997), Gas Hydrate and Free Gas Volumes in Marine Sediments: Example from the Niger Delta Front, *Marine and Petroleum Geology*, 14, 245-255.
- Hovland, M., J.V. Gardner, et A.G. Judd (2002), The Significance of Pockmarks to Understanding Fluid Flow Processes and Geohazards, *Geofluids*, 2, 127-136.
- Hovland, M., et H. Svensen (2006), Submarine Pingo: Indicators of Shallow Gas Hydrates in a Pockmark at Nyegga, Norwegian Sea, *Marine Geology*, 228, 15-23.
- Imren, C., X. Le Pichon, C. Rangin, E. Demirbag, B. Ecevitoglu, et N. Gorur (2001), The North Anatolian Fault within the Sea of Marmara: A New Interpretation Based on Multi-Channel Seismic and Multi-Beam Bathymetry Data, *Earth and Planetary Science Letters*, 186, 143-158.
- Ivanhoe, L.F., et G.G. Leckie (1993), Global Oil, Gas Fields, Sizes Tallied, Analyzed, *Oil Gas Journal*, 87- 91.
- Ivanov, M., V. Blinova, E. Kozlova, G.K. Westbrook, A. Mazzini, T.A. Minshull, et H. Nouzé (2007), First Sampling of Gas Hydrate from the Vøring Plateau, *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 88, 209-212.
- Jansen, E., S. Befring, T. Bugge, T. Eidvin, G. Hotedahl, et H.P. Sejrup (1987), Land Submarine Slides on the Norwegian Continental Margin: Sediments, Transport and Timing, *Marine Geology*, 78, 77-107.

- Josenhans, H.W., L.H. King, et G.B. Fader (1978), Side-Scan Sonar Mosaic of Pockmarks on Scotian Shelf, *Canadian Journal of Earth Sciences*, 15, 831-840.
- Judd, A., et M. Hovland (2007), Seabed Fluid Flow, the Impact on Geology, Biology and the Marine Environment, 475 pp., Cambridge University Press, New York.
- King, L.H., et 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., et 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. (1998), A Primer on the Geological Occurrences of Gas Hydrate, in *Special Publications*, pp. 9-30, Geological Society, London.
- Laberg, J.S., et T.O. Vorren (1993), A Late Pleistocene Submarine Slide on the Bear Island Trough Mouth Fan, *Geo-Marine Letters*, 13, 227-234.
- Langseth, M.G., G.K. Westbrook, et A. Hobart (1988), Geophysical Survey of Mud Volcano Seaward of the Barbados Ridge Complex, *Journal of Geophysical Research*, 93, 1049-1061.
- Lein, A.Y., N.V. Pimenov, A.S. Savvichev, G.A. Pavlova, P.R. Vogt, Y.A. Bogdanov, A.M. Sagalevich, et M.V. Ivanov (2000), Methane as a Source of Organic Matter and Carbon Dioxide of Carbonates at a Cold Seep in the Norwegian Sea, *Geochemistry International*, 38, 232-245.
- 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, et M. de Farago (2004), Asphalt Volcanism and Chemosynthetic Life in the Campeche Knolls, Gulf of Mexico, *Science*, 304, 999-1002.
- Masclé, J., B.D. Bornhold, et V. Renard (1973), Diapiric Structures Off Niger Delta, *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 57, 1672-1678.
- McClusky, S., S. Balassanian, A. Barka, C. Demir, S. Ergintav, I. Georgiev, O. Gurkan, M. Hamburger, K. Hurst, H. Kahle, K. Kastens, G. Kekelidze, R. King, V. Kotzev, O. Lenk, S. Mahmoud, A. Mishin, M. Nadariya, A. Ouzounis, D. Paradissis, Y. Peter, M. Prilepin, R. Reilinger, I. Sanli, H. Seeger, A. Tealeb, M. N. Toksoz, et G. Veis (2000), Global Positioning System Constraints on Plate Kinematics and Dynamics in the Eastern Mediterranean and Caucasus, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 105, 5695-5719.
- Milkov, A., P. Vogt, G. Cherkashev, G. Ginsburg, N. Chernova, et A. Andriashev (1999), Sea-Floor Terrains of Håkon Mosby Mud Volcano as Surveyed by Deep-Tow Video and Still Photography, *Geo-Marine Letters*, 19, 38-47.
- Milkov, A.V. (2000), Worldwide Distribution of Submarine Mud Volcanoes and Associated Gas Hydrates, *Marine Geology*, 167, 29-42.
- Milkov, A.V., et R. Sassen (2002), Economic Geology of Offshore Gas Hydrate Accumulations and Provinces, *Marine and Petroleum Geology*, 19, 1-11.
- Milkov, A.V., P.R. Vogt, K. Crane, A.Y. Lein, R. Sassen, et G.A. Cherkashev (2004), Geological, Geochemical, and Microbial Processes at the Hydrate-Bearing Håkon Mosby Mud Volcano: A Review, *Chemical Geology*, 205, 347-366.
- Moulin, M., D. Aslanian, J.L. Olivet, I. Contrucci, L. Matias, L. Geli, F. Klingelhoefer, H. Nouze, J.P. Rehault, et 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.
- Nadalig, T., K. Olu-Le Roy, H. Budzinsky, M.A. Cambon-Bonavita, et M. Sibuet (2001), Evidence of Chemoautotrophy and Characterization of Bacterial Symbionts of Invertebrates at Two Cold Seep Sites (Gulf of Guinea), *Second International Symposium on Deep-Sea Hydrothermal Vent Biology*, Brest, France, October 8 - 12.
- Nouzé, H., I. Contrucci, J. P. Foucher, B. Marsset, Y. Thomas, E. Thereau, A. Normand, E. Le Drezen, S. Didaiiller, J. P. Regnault, S. Le Conte, S. Guidart, W. Lekens, S. Dean, et A. Throo (2004), Premiers Résultats D'une Étude Géophysique Sur Le Flanc Nord Des Glissements De Storegga (Norvège), *Comptes Rendus Geoscience*, 336, 1181-1189.
- Nouzé, H., M.C. Fabri, et The Scientific Party (2007), *Vicking Cruise Report. Cold Seeps on the Norwegian Margin. Associated Ecosystem.*, Ifremer ed.
- Olu-Le Roy, K., P. Cochonat, A. Fifis, H. Ondreas, et M. Sibuet (2001), Spatial Distribution of Chemosynthetic Fauna from Video Records at a New Cold Seep Site in the Gulf of Guinea, *Second International Symposium on Deep-Sea Hydrothermal Vent Biology*, Brest, France, October 8- 12.
- 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. Bourillet, M. Moigne, et M. Sibuet (2005), Rov Study of a Giant Pockmark on the Gabon Continental Margin, *Geo-Marine Letters*, 25, 281-292.
- Orange, D.L., H.G. Greene, D. Reed, J. B. Martin, C. M. McHugh, W. B. F. Ryan, N. Maher, D. Stakes, et J. Barry (1999), Widespread Fluid Expulsion on a Translational Continental Margin: Mud Volcanoes, Fault Zones,

- Headless Canyons, and Organic-Rich Substrate in Monterey Bay, California, *Geological Society of America Bulletin*, 111 992-1009.
- Rabinowitz, P. D., et J. Labrecque (1979), The Mesozoic South Atlantic Ocean and Evolution of Its Continentals Margins, *Journal of Geophysical Research*, 84, 5973-6002.
- Rangin, C., E. Demirbag, C. Imren, A. Crusson, A. Normand, E. Le Drezen, et A. Le Bot (2000), *Marine Atlas of the Sea of Marmara (Turkey)*, IFREMER, Brest.
- Shaw, J., R.C. Cortney, et 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.
- Sibuet, M., et 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.
- Suess, E., M.E. Torres, G. Bohrmann, R.W. Collier, D. Rickert, C. Goldfinger, P. Linke, A. Heuser, H. Sahling, K. Heeschen, C. Jung, K. Nakamura, J. Greinert, O. Pfannkuche, A. Trehu, G. Klinkhammer, M. J. Whiticar, A. Eisenhauer, B. Teichert, et M. Elvert (2001), Seafloor Methane Hydrates at Hydrate Ridge, Cascadia Margin, in *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution and Detection. Geophysical Monograph*, C. K. Paull and W. P. Dillon, pp. 87-98, AGU, Washington.
- Taylor, M.H., W.P. Dillon, et 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.
- Vogt, P.R., K. Crane, S. Pfirman, E. Sundvor, N. Cherkis, H. Fleming, C. Nishimura, et A. Shor (1991), Seamarc Ii Sidescan Sonar Imagery and Swath Bathymetry in the Nordic Basin, *EOS*, 72, 486.
- Vogt, P.R., G. Cherkashev, G. Ginsburg, G. Ivanov, A. Milkov, K. Crane, A. Lein, E. Sundvor, N. Pimenov, et A. Egorov (1997), Hakon Mosby Mud Volcano Provides Unusual Example of Venting, *EOS*, 78 556- 557.
- Whiticar, M.J. (2002), Diagenetic Relationships of Methanogenesis, Nutrients, Acoustic Turbidity, Pockmarks and Freshwater Seepages in Eckernforde Bay, *Marine Geology*, 182, 29-53.
- Zitter, T.A.C., C. Huguen, J. ten Veen, et J.M. Woodside (2006), Tectonic Control on Mud Volcanism in the Anaximander Mountains, in *Post Collisional Tectonics and Magmatism in the Eastern Mediterranean Region*, Y. Dilek and S. Pavlides, pp. 615-631, Geological Society of America, Special Paper.
- Zitter, T.A.C., P. Henry, G. Aloisi, G. Delaygue, M.N. Çagatay, B. Mercier de Lepinay, M. Al-Samir, F. Fornacciari, M. Tesmer, A. Pekdeger, K. Wallmann, et G. Lericolais (2008), Cold Seeps Along the Main Marmara Fault in the Sea of Marmara (Turkey), *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55, 552-570.

Chapitre III : Composition et origine des hydrates de gaz

Le gaz composant les hydrates naturels peut avoir deux origines : biogénique, pour le gaz formé par dégradation bactérienne de la matière organique, ou thermogénique pour le gaz provenant du craquage thermique de la matière organique. Les compositions moléculaires et isotopiques des gaz contenus dans les hydrates permettent de différencier leur origine. Ce chapitre détaille les compositions quantitatives et isotopiques des hydrates provenant des marges du Nigeria, du Congo-Angola et de Norvège, et de la mer de Marmara, dans le but de déterminer leur origine. La composition moléculaire et isotopique des bulles de gaz associées et collectées grâce au système PEGAZ, contribue également à déterminer l'origine des hydrates du volcan de boue Hakon Mosby et de la mer de Marmara, tout en permettant de mieux comprendre les processus associés à leur formation.

I. Matériel et méthodes

I.1. Collecte et extraction des gaz

Dès leur récupération dans les carottes sédimentaires ouvertes sur le pont du bateau, les hydrates de gaz sont stockés en vrac pour une grande partie dans l'azote liquide afin d'éviter leur décomposition, permettant des analyses, avant décomposition, à terre. D'autres morceaux sont placés dans une cellule en inox étanche aux gaz et résistante à la pression (Figure III.1). Cette cellule étanche est refroidie dans un bain cryogénique à -80°C , permettant de freiner, voire stopper, la décomposition de l'hydrate. L'air contenu dans la cellule est évacué rapidement à l'aide d'une pompe primaire. La décomposition de l'hydrate de gaz s'effectue ensuite lors du réchauffement progressif de -80°C à la température ambiante, provoquant une augmentation de la pression dans le flacon. Les gaz sont alors détendus sur une ligne d'extraction, séchés et stockés dans d'autres cellules inox (Charlou et al., 2004) ou dans des tubes en verre à une pression contrôlée de l'ordre de quelques bars, permettant des analyses classiques par chromatographie en phase gazeuse. Les bulles de gaz prélevées par le système PEGAZ sont stockées dans des cellules à haute pression, la pression mesurée correspondant à celle du lieu de prélèvement (par exemple ~ 120 bars pour les bulles de gaz prélevées sur le volcan de boue Hakon Mosby, à 1200 m de fond). Le gaz contenu dans les cellules est donc également détendu et stocké à des pressions proches de la pression atmosphérique avant d'être analysé par chromatographie gazeuse (Charlou et al., 2007).



Figure III.1 : Cellule inox étanche dans laquelle un morceau d'hydrate est stocké pour l'analyse des gaz (Charlou et al., 2004)

I.2. Analyse des gaz

Les gaz ainsi stockés sont analysés à bord, et au retour de mission au laboratoire, au moyen, dans un premier temps, d'un chromatographe MTI Instruments 200. Ce chromatographe portable à haute performance est constitué de deux modules analytiques (modules A et B) composés chacun d'une micro-vanne d'injection automatique, d'une colonne capillaire de mesure, d'une colonne capillaire de référence et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) (Figure III.2).

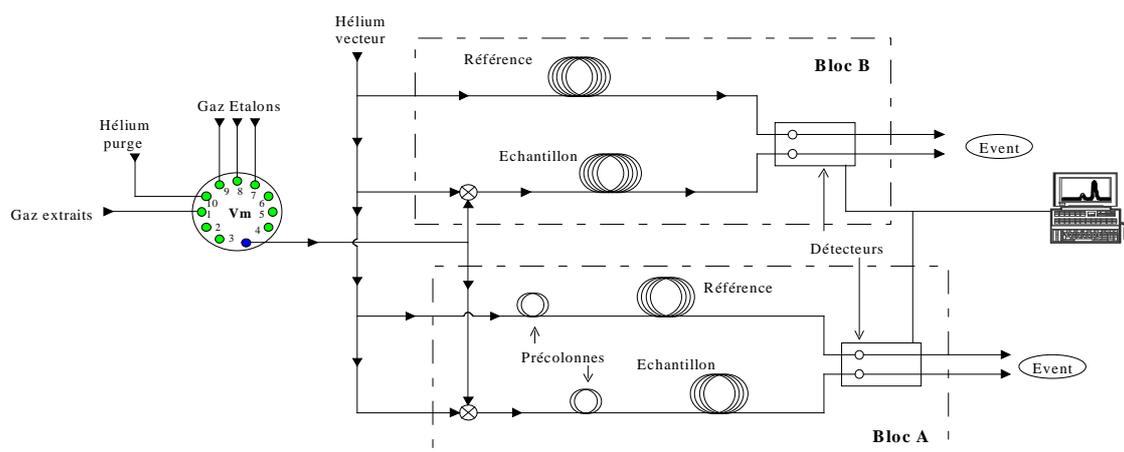


Figure III.2 : Schéma du chromatographe MTI 200

Le module A, analysant les gaz permanents (He , H_2 , N_2 , CH_4 , CO), est équipé d'un système de backflush (association d'une colonne Poraplot U de 2 m et d'un tamis moléculaire 5\AA) qui permet d'éliminer le CO_2 et les hydrocarbures lourds piégés sur le tamis moléculaire. Le module B permet quant à lui d'analyser les hydrocarbures légers : CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , ainsi que CO_2 et H_2S , grâce à une colonne Poraplot U de 8 m. Les détecteurs utilisés sont des détecteurs à conductivité thermique. Dérivés du pont de wheatstone, ils comparent les résistances électriques de deux branches d'un circuit alimentées par un courant constant : l'une est soumise à l'influence du flux de gaz analysé qui fait varier sa résistance tandis que la seconde branche sert de référence. L'intérêt majeur de cet appareil est son faible encombrement ainsi que sa calibration, indépendante de la pression, mais également le temps d'analyse très court (2 minutes).

Cependant, l'une des limites de ce chromatographe, ne permettant pas de différencier les différents isomères, est l'impossibilité d'analyser les gaz plus lourds que le propane (C_3H_8). Les meilleurs échantillons ont été analysés au laboratoire Isolab de Neerijnen au Pays-Bas afin de confirmer la composition en gaz, mais également déterminer leur signature isotopique ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ et $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$).

II. Composition moléculaire et isotopique : origine des hydrates et des bulles de gaz

II.1. Origine des hydrates des marges Africaine et Norvégienne

Les données concernant la composition en gaz des hydrates provenant des marges du Nigeria (mission NERIS II, carotte N2-KS-44) et du Congo-Angola (mission ZAI-ROV 2, carotte KZR-42), ainsi que celles des hydrates (mission Vicking, carotte KSF-04) et des bulles du volcan de boue Hakon Mosby (HMMV) sont rapportées dans le tableau III.1.

Le méthane est le composé majoritaire (>98 %) des hydrates des marges Africaine et Norvégienne. D'après *Kvenvolden (1995)*, CH₄ représente plus de 99 % du volume total de gaz piégé dans les hydrates des sédiments marins. De telles compositions en CH₄ ont été mesurées dans une très large partie des autres hydrates récupérés à ce jour, que ce soit sur Blake Ridge (*Lorenson et Collett, 2000*), Hydrate Ridge (*Milkov et al., 2005*), au large de la Caroline du Nord (*Brooks et al., 1991*), du Guatemala (*Kvenvolden et McDonald, 1985*), du Costa Rica (*Luckge et al., 2002*), du Pérou (*Kvenvolden et Kastner, 1990*), du Japon (*Waseda et Uchida, 2002*), ou en Mer Noire (*Blinova et al., 2003*) par exemple. D'après le bilan des compositions moléculaires et isotopiques dressé par Milkov (2005) pour 209 hydrates prélevés sur 21 sites différents, CH₄ est le gaz prédominant dans tous les hydrates, variant entre 62 et 100 % du volume total de gaz piégé et plus de 70 % de ces hydrates ont une teneur en méthane supérieure à 99 %. Du CO₂ est également piégé en faible quantité dans les hydrates Africains et Norvégiens (entre 0,4 et 0,8 %), alors que les hydrocarbures plus lourds (C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀) sont présents à l'échelle de trace. Les bulles de gaz collectées sur HMMV ont une composition similaire à celles des hydrates de gaz, avec une teneur en CH₄ supérieure à 99 %. Cependant le CO₂ y est en quantité légèrement plus faible (0,3 % dans les bulles et 0,41 % dans les hydrates), de même que C₂H₆ (0,094 % dans les bulles et 0,102 % dans les hydrates), alors que les hydrocarbures plus lourds y sont légèrement plus concentrés. La proximité géographique des lieux de prélèvement des bulles et des hydrates nous laisse penser que les hydrates se sont formés à partir de ces bulles de gaz. Les légères différences de composition entre les hydrates et les bulles proviennent du fractionnement ayant lieu lors de la cristallisation des hydrates, qui vont piéger préférentiellement l'éthane et le dioxyde de carbone, puis le méthane (*Sloan et Koh, 2008*). Ce fractionnement moléculaire est rapporté par *Ginsburg et al. (1999)* qui compare la teneur en hydrocarbures des sédiments et des hydrates de HMMV et établit que les sédiments sont légèrement enrichis en C₃H₈ et C₄H₁₀ par rapport aux hydrates.

	<i>Marge du Nigeria</i>			<i>Marge du Congo-Angola*</i>			<i>Marge de Norvège, HMMV</i>					
	Hydrate de gaz N2-KS-44			Hydrate de gaz KZR-42			Hydrate de gaz KSF-04			Bulles de gaz (PEGAZ)		
	<i>Composition</i> (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	δD (‰ SMOW)	<i>Composition</i> (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	δD (‰ SMOW)	<i>Composition</i> (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	δD (‰ SMOW)	<i>Composition</i> (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	δD (‰ SMOW)
CH ₄	98,04	-54,8	-167	99,10	-69,3	-199	99,50	-63,9	-229	99,60	-63,5	-226
C ₂ H ₆	0,01	-	-	0,043	-61,4	-94,0	0,102	-41,5	-	0,094	-41,5	-228
C ₃ H ₈	-	-	-	0,00016	-	-	0,0009	-31,9	-	0,0072	-34,2	-223
i-C ₄ H ₁₀	-	-	-	0	-	-	0,0002	-30,0	-	0,0032	-30,4	-209
n-C ₄ H ₁₀	-	-	-	0	-	-	0,0001	-	-	0,0007	-29,7	-
i-C ₅ H ₁₂	-	-	-	0,00154	-	-	0	-	-	0,0004	-29,0	-
n-C ₅ H ₁₂	-	-	-	-	-	-	0	-	-	0,0001	-28,0	-
CO ₂	-	-	-	0,83	-17,5	-	0,41	-4,6	-	0,30	-2,7	-
C ₁ /(C ₂ +C ₃)	-	-	-	2300	-	-	967	-	-	984	-	-

Tableau III.1 : Composition moléculaire et isotopique des hydrates et des bulles de gaz collectés sur la marge du Nigeria, du Congo-Angola et sur le volcan de boue Hakon Mosby (HMMV). *Les données des hydrates provenant de la marge du Congo-Angola sont issues de Charlou et al. (2004).

La plupart des accumulations d'hydrates sous-marins peuvent être de type stratigraphique, structurale ou une combinaison des deux types (*Milkov et Sassen, 2002*). Les accumulations structurales sont en général associées à des flux de gaz importants dans les sédiments, et se forment lorsque des gaz allochtones migrent rapidement de couches profondes vers la zone de stabilité des hydrates le long de failles, au travers de couches de sable ou de boue perméables, ou grâce à des cheminées de gaz, caractéristiques des volcans de boue ou des pockmarks (*Milkov, 2005*). Les accumulations d'hydrates associées aux pockmarks des marges du Nigeria et du Congo-Angola, et au volcan de boue Hakon Mosby sont donc des accumulations structurales. Ces accumulations possèdent souvent une forte concentration en hydrate (généralement >5 % du volume des pores, pouvant atteindre localement 100 %) et sont concentrées sur une surface relativement faible (*Milkov et al., 2004*). Les hydrates associés à des flux de gaz importants sont supposés contenir des concentrations élevées en hydrocarbures lourds (C_{2+}) avec une signature isotopique caractéristique d'une origine thermogénique (*Milkov, 2005*). Cependant, les hydrates de la marge du Congo-Angola (mission ZAI-ROV) ont une composition moléculaire ($C_1/C_2+C_3 = 2300$) et un rapport isotopique du carbone dans le méthane ($\delta^{13}C_{CH_4} = -69,3 \text{ ‰ (PDB)}$) caractéristiques d'une origine bactérienne du méthane (Figure III.3a). Pour comparaison, des hydrates contenant des gaz d'origine purement thermogénique présenteraient une composition moléculaire appauvrie en méthane ($C_1/C_2+C_3 < 1000$) et une signature isotopique $\delta^{13}C_{CH_4} > -50 \text{ ‰ (PDB)}$, correspondant à du CH_4 enrichi en ^{13}C (*Schoell, 1988*). Les micro-organismes, responsables de la formation du méthane biogénique peuvent le générer par réduction du CO_2 , ou par fermentation de l'acétate (*Martens et Berner, 1974; Whiticar et al., 1986; Schoell, 1988; Whiticar, 1999*). Ces différentes sources bactériennes du méthane peuvent être différenciées grâce aux ratios isotopiques de l'hydrogène ($\delta^2D_{CH_4}$) et du carbone ($\delta^{13}C_{CH_4}$) du méthane (Figure III.3b). Il apparaît clairement que les hydrates de la marge du Congo-Angola sont composés de gaz issu de la

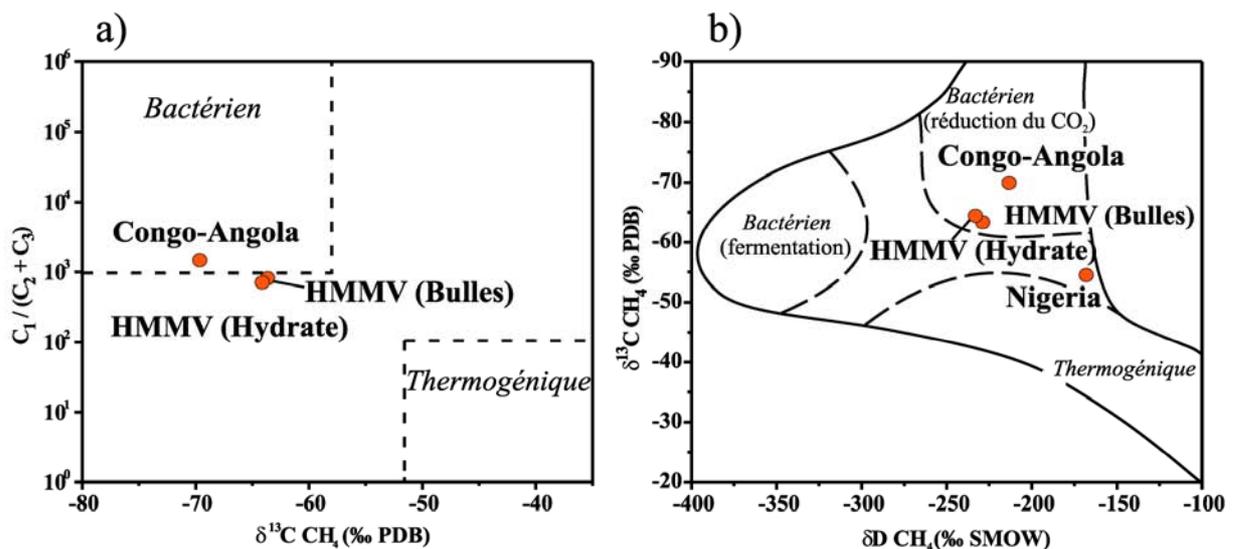


Figure III.3 : a) Détermination de l'origine du méthane en fonction de la composition isotopique du carbone du méthane ($\delta^{13}C_{CH_4}$) et le ratio C_1/C_2+C_3 . b) Détermination de l'origine du méthane en fonction de la composition isotopique du carbone ($\delta^{13}C_{CH_4}$) et de l'hydrogène ($\delta^2D_{CH_4}$) du méthane. Les champs délimitant l'origine bactérienne et thermogénique sont définis d'après Whiticar (1999).

réduction bactérienne du CO₂, processus de production de CH₄ le plus répandu dans les sédiments marins (Whiticar et al., 1986; Whiticar, 1999). Les hydrates de la marge du Nigeria (mission NERIS II) renferment eux aussi essentiellement du CH₄ (>98 %), et la faible teneur en C₂H₆ (0,01%) semble indiquer une origine essentiellement bactérienne. Cependant, le rapport isotopique du carbone dans le méthane ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -54,8 \text{ ‰ (PDB)}$) montre qu'une partie de CH₄ est issue de la dégradation thermique de la matière organique (Figure III.3b). Des hydrates précédemment prélevés au large du Nigeria avaient également une composition en gaz typique d'une origine bactérienne, avec des concentration en CH₄ supérieure à 99 %, mais certains échantillons renfermaient aussi du gaz d'origine thermogénique (Brooks et al., 2000; Cunningham et Lindholm, 2000), à l'image des échantillons prélevés durant la mission NERIS II.

Bien que les hydrates de gaz associés à des accumulations structurales soient souvent supposés avoir une origine thermogénique, les compositions moléculaires et les valeurs isotopiques de certains hydrates associés à des flux de gaz intenses montrent qu'ils peuvent avoir une origine essentiellement biogénique, à l'image des échantillons de la marge du Congo-Angola. C'est les cas d'hydrates collectés en mer Noire (Ginsburg et al., 1990), au large de la Caroline du Sud (Lorenson et Collett, 2000), de la Californie du Nord (Brooks et al., 1991), de l'Île de Sakhalin (mer de Okhotsk) (Ginsburg et al., 1993) ou de l'Oregon (Hydrate Ridge) (Milkov et al., 2005) par exemple.

La composition moléculaire des hydrates et des bulles de gaz provenant de HMMV (les ratios C₁/C₂+C₃ sont respectivement de 967 et 984), ainsi que les ratios des isotopes du carbone du méthane ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -63,9 \text{ ‰ (PDB)}$ pour les hydrates et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -63,5 \text{ ‰ (PDB)}$ pour les bulles) sont également caractéristiques d'une origine principalement bactérienne (Figure III.3a). La figure III.3b indique clairement que le CH₄ des hydrates de HMMV provient de la réduction du CO₂. Les gaz des hydrates et des bulles de HMMV possèdent cependant une légère signature thermogénique, comme en témoigne les rapports C₁/C₂+C₃ légèrement inférieurs à 1000. Cette légère influence thermogénique est confirmée par les rapports isotopiques du carbone pour le méthane et l'éthane (Figure III.4). La composition isotopique de CH₄ est bien caractéristique d'une origine biogénique, mais C₂H₆ présent dans ces échantillons a une origine plutôt thermogénique. En revanche, l'éthane des hydrates des marges africaines est clairement d'origine biogénique. Des données similaires, montrant une légère proportion de gaz thermogénique dans les hydrates de HMMV ont été rapportées pour des échantillons récupérés en 1998, avec un ratio C₁/C₂+C₃ moyen pour ces échantillons d'environ 400 (Coffin et al., 2000). Les premiers hydrates récupérés sur HMMV en 1996 avaient cependant une origine typiquement bactérienne,

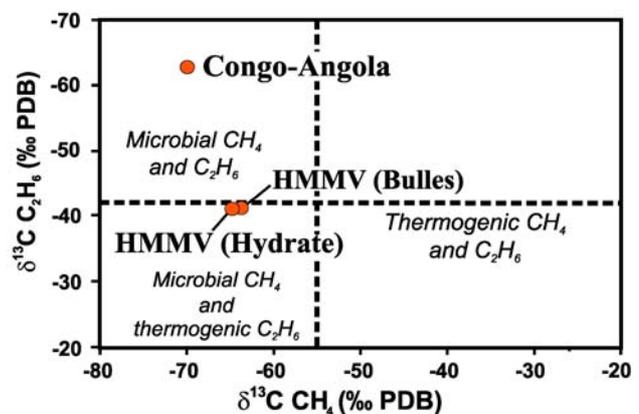


Figure III.4 : Relation entre la composition isotopique du carbone du méthane ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) et de l'éthane ($\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$) (modifié d'après Milkov, 2005).

avec une concentration moyenne en CH₄ de 99,85 % et un rapport C₁/C₂+C₃ moyen de 1900 (Milkov *et al.*, 2004). Ces données montrent que les hydrates et les bulles de gaz associés au volcan de boue sont des mélanges complexes de gaz formé dans les couches superficielles de sédiments et de gaz d'origine plus profonde, dont la migration peut être favorisée par la présence du conduit du volcan de boue HMMV. De tels mélanges de méthane biogénique et d'éthane thermogénique ont également été observés pour des hydrates provenant de mer Noire (Blinova *et al.*, 2003), d'Hydrate Ridge (Milkov *et al.*, 2005) ou récupérés au large de la Californie du Nord (Brooks *et al.*, 1991).

II.2. Origine des hydrates de la mer de Marmara

Comme sur le volcan de boue Hakon Mosby, des hydrates solides et du gaz s'échappant des sédiments sous forme de bulles ont été récupérés en mer de Marmara. Les hydrates sont observés dans trois carottes sédimentaires sur la ride Western High, zone sur laquelle des bulles de gaz ont été collectées grâce au système de prélèvement PEGAZ (PG-1662). Des bulles de gaz ont également été échantillonnées sur deux autres sites actifs : la ride Central High (PG-1664) et la partie sud du Bassin Çınarcık (PG-1659), mais aucun hydrate n'a été trouvé sur ces deux sites (Figure III.5). Les compositions moléculaires et isotopiques des hydrates de la carotte MNTKS 27, et des bulles de gaz PG-1659, PG-1662 et PG-1664 provenant respectivement des sites Çınarcık Basin, Western High, Central High (Figure III.5) sont reportées dans le tableau III.2.

Les hydrates de gaz récupérés dans la carotte MNTKS 27 sur Western High (Figure III.5) ont une composition très différente de celle des hydrates des marges Africaine et Norvégienne, et sont originaux de part leur composition. Ils renferment essentiellement du CH₄ (66,1%), mais de l'éthane, du propane et de l'iso-butane y sont également piégés à des teneurs élevées (respectivement 1,23%, 18,8% et 9,5%), contrastant avec la teneur moyenne en méthane (de l'ordre de 99%) de la majorité des hydrates naturels. La concentration en CO₂ est également importante (4%) alors que les hydrocarbures supérieurs au C₅ sont

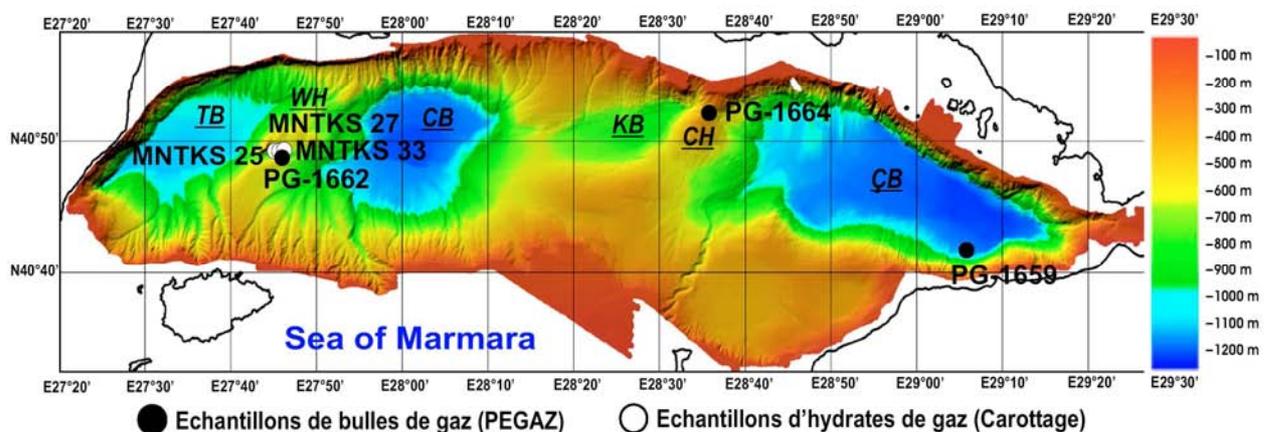


Figure III.5 : Carte microbathymétrique de la mer de Marmara sur laquelle sont représentés les sites de prélèvement des hydrates (ronds blancs) et des bulles de gaz par le système PEGAZ (ronds noirs). Abréviations: TB, Tekirdağ Basin; CB, Central Basin; KB, Kumbergaz Basin; ÇB, Çınarcık Basin; WH, Western High; CH, Central High (modifiée d'après Rangin *et al.*, 2000).

présents à l'échelle de trace. L'accumulation d'hydrate découverte en mer de Marmara correspond à une accumulation structurale associée à un système de faille. Les compositions moléculaires et isotopiques des gaz mesurées après la dissociation de ces échantillons sont caractéristiques d'une origine thermogénique du gaz. Le méthane des hydrates de Marmara est appauvri en ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -44.1 \text{ ‰ (PDB)}$), comparativement aux hydrates d'origine essentiellement biogénique précédemment étudiés. Cette origine thermogénique pour les hydrates de la carotte MNTKS-27 (Western High) est confirmée par le rapport $\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$ en fonction de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ (Figure III.6a), mais également par la corrélation entre les rapports isotopiques de l'hydrogène ($\delta\text{D}_{\text{CH}_4} = -219 \text{ ‰ (SMOW)}$) et du carbone du méthane (Figure III.6b).

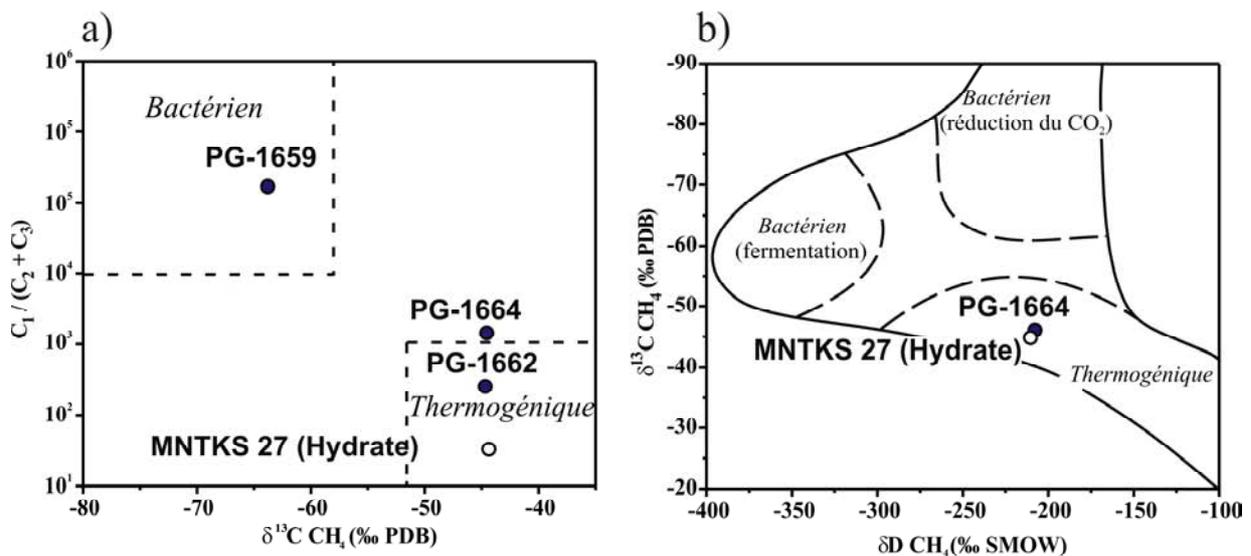


Figure III.6 : a) Relation entre la composition isotopique du carbone du méthane ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) et le ratio $\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$. b) Relation entre la composition isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) et de l'hydrogène ($\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$) du méthane. Les champs délimitant l'origine bactérienne et thermogénique sont définis d'après Whiticar (1999).

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et δD de CH_4 pour les hydrates de la carotte MNTKS 27 sont comparables aux valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (-42.2 ‰ et -49.9 ‰ (PDB)) et de δD (-161 ‰ à -203 ‰ (SMOW)) mesurées pour le méthane thermogénique dans les hydrates du Golfe du Mexique (Sassen et al., 2001a; Sassen et al., 2001b; Sassen et al., 2004). Des valeurs comparables de $\delta^{13}\text{C}$, comprises entre -42.6 ‰ et -43.4 ‰ (PDB) , et de δD , comprises entre -138 ‰ et -143 ‰ (SMOW) , ont également été rapportées pour le méthane des hydrates provenant de la marge de Cascadie (Canyon Barkley, au large de l'île de Vancouver) (Pohlman et al., 2005), ou pour les hydrates récupérés au large du Costa Rica ($\delta^{13}\text{C} = -44 \text{ ‰ (PDB)}$) et $\delta\text{D} = -137 \text{ ‰ (SMOW)}$) (Hensen et al., 2004). D'autres hydrates thermogéniques ont été trouvés durant le leg DSDP 84 (Middle America Trench) ($\delta^{13}\text{C} = -41.9 \text{ ‰ (PDB)}$) (Kvenvolden et McDonald, 1985) et en mer Caspienne ($\delta^{13}\text{C} = -44.8 \text{ ‰ (PDB)}$) (Ginsburg et al., 1992).

	Bulles de gaz PEGAZ									Hydrate de gaz		
	PG-1659 <i>Çınarcik Basin</i>			PG-1662 <i>Western High</i>			PG-1664 <i>Central High</i>			MNTKS 27 <i>Western High</i>		
	Composition (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	δD (‰ SMOW)	Composition (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	δD (‰ SMOW)	Composition (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	δD (‰ SMOW)	Composition (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	δD (‰ SMOW)
CH ₄	99,63	-64,1	-	90,90	-44,4	-	98,86	-44,4	-210	66,10	-44,1	-219
C ₂ H ₆	0,0048	-37,6	-	1,23	-25,7	-	0,48	-22,8	-119	1,23	-23,4	-116
C ₃ H ₈	0,0012	-30,9	-	2,50	-21,1	-	0,24	-9,8	-132	18,8	-21,8	-151
i-C ₄ H ₁₀	0,00030	-30,2	-	0,93	-28	-	0,0039	-19,4	-132	9,50	-27,6	-155
n-C ₄ H ₁₀	0,00030	-27,8	-	0,15	-20,1	-	0,001	-8,9	-	0,19	-22,9	-
neo-C ₅ H ₁₂	0	-	-	0,0034	-	-	0,003	-24,7	-	0,041	-25,6	-
i-C ₅ H ₁₂	0,00020	-28,3	-	0,31	-25,3	-	0,0007	-16,6	-	0,048	-25,7	-
n-C ₅ H ₁₂	0	-	-	0,010	-18,9	-	0,0003	-20,1	-	0,0002	-	-
C ₆ +	0,0007	-	-	0,0017	-	-	0,007	-25,4	-	0,041	-	-
N ₂	0,26	-	-	0	-	-	0,26	-	-	0	-	-
CO ₂	0,10	-6,4	-	3,90	29,1	-	0,36	25,4	-	4,0	25,6	-
C ₁ /(C ₂ +C ₃)	16600	-	-	24,4	-	-	137	-	-	3,3	-	-

Tableau III.2 : Composition moléculaire et isotopique des hydrates et des bulles de gaz collectés en mer de Marmara.

Les bulles de gaz PG-1659, échantillonnées sur la partie sud du bassin Çınarcık (Figure III.5) ont une composition comparable à celle des bulles s'échappant de HMMV sur la marge Norvégienne. Elles sont principalement composées de CH₄ (99.63%), alors que le CO₂ et les hydrocarbures plus lourds sont seulement présents à l'échelle de traces (respectivement 0.1% et <0.005%). Le rapport C₁/C₂+C₃ (16 600), associé au rapport isotopique du carbone du méthane ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -64,1\text{‰}$ (PDB)) (Figure III.6a) indiquent clairement que les gaz s'échappant des sédiments du bassin Çınarcık ont une origine biogénique. La composition isotopique du carbone du dioxyde de carbone ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (PDB)), permettant de distinguer les deux origines possibles du méthane bactérien (fermentation de l'acétate ou réduction du CO₂) (Whiticar, 1999). La valeur de -6.4‰ (PDB), montre que le méthane des bulles est principalement produit par réduction du dioxyde de carbone, plutôt que par fermentation bactérienne de l'acétate (Figure III.7). En revanche l'éthane contenu dans les bulles provenant du bassin Çınarcık semble avoir une origine thermogénique, à l'image de l'éthane contenu dans les bulles de gaz collectées sur HMMV. La valeur plus faible du $\delta^{13}\text{C}$ de C₂H₆ ($-37,6 \text{‰}$ (PDB)) par rapport à celle de CH₄ ($-64,1 \text{‰}$ (PDB)) montre que l'éthane provient en partie du craquage thermique de la matière organique (Figure III.8). Cette observation correspond à un mélange possible de gaz biogénique issu de la réduction du CO₂ et de petites quantités de gaz thermogénique migrant de réservoirs profonds grâce au système de failles caractéristique de la mer de Marmara.

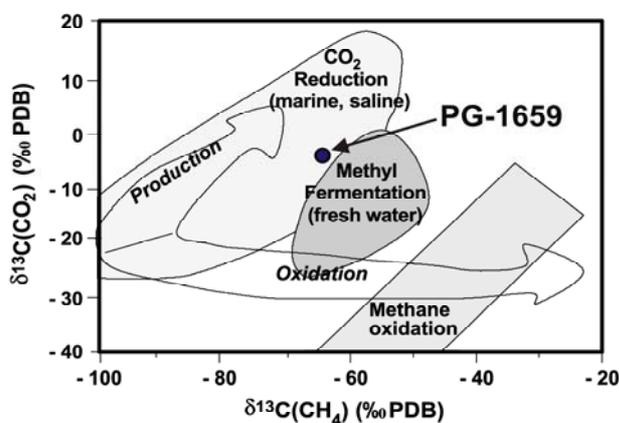


Figure III.7 : Relation entre la composition isotopique du carbone du dioxyde de carbone ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) et du méthane ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) (définis d'après Whiticar, 1999).

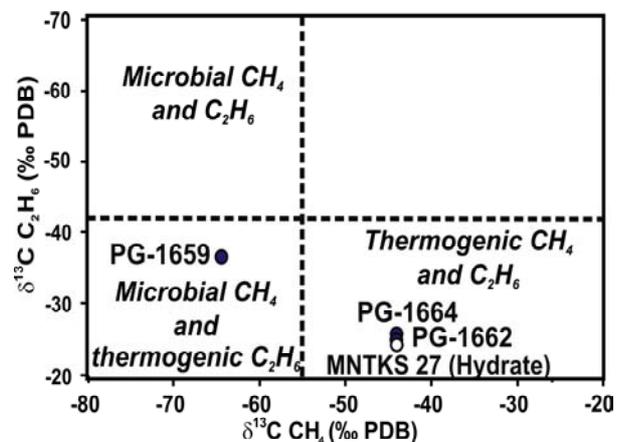


Figure III.8 : Relation entre la composition isotopique du carbone du méthane ($\delta^{13}\text{C} \text{CH}_4$) et de l'éthane ($\delta^{13}\text{C} \text{C}_2\text{H}_6$) (modifié d'après Milkov, 2005).

Quant aux bulles de gaz PG-1664, collectées sur la ride Central High, elles contiennent également une grande quantité de CH₄ (98.86%), mais les concentrations en C₂H₆, C₃H₈ et CO₂ (respectivement 0,48%, 0,24% et 0,36%) sont légèrement supérieures aux concentrations mesurées dans les bulles du bassin Çınarcık. Cependant, contrairement aux bulles du bassin Çınarcık, l'origine thermogénique de CH₄ sur Central High est confirmée par les mesures des rapports isotopiques du carbone et de l'hydrogène du méthane ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -44,4\text{‰}$ (PDB) et $\delta\text{D}_{\text{CH}_4} = -210\text{‰}$ (SMOW)), et le faible rapport C₁/C₂+C₃ (137) (Figure III.6a et b).

Les bulles PG-1662, provenant de la ride Western High (Figure III.5), ont également une origine thermogénique ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -44,4\text{‰}$ (PDB) et $\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3 = 24,4$) (Figure III.6a). Bien que ces bulles proviennent du même site que les hydrates de gaz, le méthane est présent en plus grande proportion (90,9%) que dans les hydrates, et mélangé à de l'éthane (1,23%), du propane (2,50%), de l'iso-butane (0,93%) et du dioxyde de carbone (3,90%). Les bulles de gaz issues de Western High ont une composition en gaz sensiblement différente de celle des bulles de Central High ou du bassin Çınarcık. Leur composition est en revanche très comparable à celle du champ de gaz naturel offshore nommé « K-Marmara », situé sur le plateau au nord du bassin Central (Tableau III.3) (Gürgey *et al.*, 2005). Ces similitudes de compositions suggèrent une étroite relation entre les échappements de gaz sur Western High et le champ de gaz profond « K-Marmara », qui peut alimenter les suintements de Western High grâce au système complexe de failles de la mer de Marmara.

	PG-1662 (PEGAZ) Western High	Champ de gaz « K-Marmara »*
	Composition (%)	Composition (%)
CH₄	90,90	91,00
C₂H₆	1,23	2,20
C₃H₈	2,50	3,00
i-C₄H₁₀	0,93	0,80
n-C₄H₁₀	0,15	1,10
neo-C₅H₁₂	0,0034	–
i-C₅H₁₂	0,31	0,50
n-C₅H₁₂	0,010	0,40
C₆+	0,0017	–
N₂	0	–
CO₂	3,90	1,00
C₁/(C₂+C₃)	24,4	17,5

Tableau III.3 : Comparaison des compositions en gaz des bulles provenant de Western High et du gaz naturel extrait du champ de gaz « K-Marmara ». *Ces données sont tirées de Gürgey *et al.* (2005).

III. Composition en gaz et modélisation thermodynamique: relation entre hydrates et bulles de gaz associées

La proximité géographique des lieux de prélèvement des bulles et des hydrates sur HMMV et en mer de Marmara laisse à penser que les hydrates se sont formés à partir de ces bulles de gaz. Une étude comparative de la composition des hydrates mesurée par chromatographie gazeuse et calculée par

modélisation thermodynamique a été effectuée en utilisant le programme CSMGem (*Sloan et Koh, 2008*). Ce programme incorpore le modèle de Van der Waals et Platteeuw (*Van Der Waals et Platteeuw, 1959*) complété d'une minimisation de l'énergie de Gibb's afin d'évaluer les phases stables en équilibre et leur composition. Etant donné que le programme CSMGem effectue des calculs « flash », une série d'étapes de condensation a été menée pour modéliser l'évolution de la composition des phases d'hydrate et du gaz associé durant les processus de formation de l'hydrate. Chaque étape de condensation est basée sur la conversion de 1 mole d'eau liquide en hydrate, en contact avec 100 moles de gaz. Le modèle a permis de calculer la composition des hydrates en mer de Marmara, d'une part à partir de la composition en gaz des bulles réellement mesurée, et d'autre part à partir des données de composition du gaz naturel du champ « K-Marmara », mesurée par *Gürgey et al. (2005)*. Les calculs sont réalisés pour une température de $-0,77^{\circ}\text{C}$ et une pression de 12,7 Mpa dans le cas de Hakon Mosby et pour une température de $14,5^{\circ}\text{C}$ et une pression de 6,66 Mpa dans le cas de la mer de Marmara, conditions représentatives de chaque milieu naturel.

Les résultats de la modélisation (Tableau III.4) montrent dans le cas des hydrates de HMMV et de la mer de Marmara une étroite relation entre les compositions en gaz des hydrates calculées et les compositions en gaz des hydrates mesurées après leur dissociation. Le modèle prévoit la formation d'hydrate de structure I pour HMMV (99,3 % CH_4 , 0,21 % C_2H_6 et 0,49 % CO_2), conforme à la signature Raman et aux compositions moléculaires et isotopiques mesurées pour les échantillons naturels. Le modèle prévoit également un léger enrichissement en C_2H_6 et CO_2 , et un appauvrissement en CH_4 dans l'hydrate par rapport aux bulles de gaz. Ce phénomène de fractionnement, probablement lié aux différences de taille des molécules piégées dans les cages des hydrates, agit fortement sur la formation et la stabilité des hydrates (*Sloan et Koh, 2008*). En effet, les molécules doivent être petites pour entrer dans une cage, mais d'une taille tout de même suffisante pour assurer les liaisons avec les molécules d'eau de la cage et assurer ainsi la stabilité de l'hydrate. La détermination théorique de la structure d'un hydrate contenant un seul gaz se fait par le rapport *diamètre moléculaire/diamètre de la cavité*, diamètre moléculaire auquel on soustrait 2,8 Å correspondant à deux fois le rayon de van der Waals d'une molécule d'eau. Ce rapport doit être compris entre 0,76 et 1 pour que l'hydrate puisse se former, sachant que plus ce rapport tendra vers 1, plus la structure de l'hydrate sera stable. Les valeurs de ce rapport pour les principaux gaz analysés dans les hydrates de HMMV et de mer de Marmara sont reportées dans le tableau III.5.

On remarque ainsi que dans la structure I prévue pour l'hydrate de HMMV, C_2H_6 stabilise davantage la structure de l'hydrate que le CO_2 , qui lui même stabilise mieux l'hydrate que CH_4 puisque le rapport *diamètre moléculaire/diamètre de la cavité* est respectivement de 0,939, 0,834 et 0,744 pour C_2H_6 , CO_2 et CH_4 . Ceci explique le fractionnement moléculaire se produisant lors de la cristallisation des hydrates, piégeant d'abord C_2H_6 , puis CO_2 , et ensuite CH_4 . Ces résultats sont en accord avec les premières observations établies par *Ginsburg et al. (1999)* qui compare la teneur en hydrocarbures des sédiments et des hydrates de HMMV et montre que les sédiments sont légèrement plus enrichis en hydrocarbures lourds.

	Volcan de boue Hakon Mosby				Mer de Marmara						
Composés	Composition molaire				Composition molaire						
	Analyses		Modélisation		Analyses		Modélisation		Analyses*	Modélisation	
	Hydrate	Bulles de gaz	Hydrate _{calc}	Gaz _{assoc,calc}	Hydrate MNTKS-27	Bulles de gaz PG-1662	Hydrate _{calc}	Gaz _{assoc,calc}	Champ de gaz naturel K-Marmara	Hydrate _{calc}	Gaz _{assoc,calc}
CH ₄	99,50	99,60	99,30	99,65	66,10	90,90	65,21	91,37	91,00	66,53	91,41
C ₂ H ₆	0,10	0,09	0,21	0,071	1,23	1,23	1,10	1,23	2,20	1,81	2,21
C ₃ H ₈	9.10 ⁻⁴	7,2.10 ⁻³	0	8,7.10 ⁻³	18,80	2,50	18,23	2,24	3,00	19,94	2,72
n-C ₄ H ₁₀	1.10 ⁻⁴	7.10 ⁻⁴	0	8.10 ⁻⁴	0,19	0,15	0,25	0,15	1,10	1,50	1,09
i-C ₄ H ₁₀	2.10 ⁻⁴	3,2.10 ⁻³	0	3,9.10 ⁻³	9,5	0,93	12,72	0,75	0,80	9,59	0,65
n-C ₅ H ₁₂	0	1.10 ⁻⁴	0	1.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	0,01	0	0,01	0,40	0	0,41
i-C ₅ H ₁₂	0	4.10 ⁻⁴	0	5.10 ⁻⁴	0,05	0,31	0,04	0,32	0,50	0,05	0,51
neo-C ₅ H ₁₂	0	0	0	0	0,041	3,4.10 ⁻³	0	0	0	0	0
n-C ₆ H ₁₄	0	0	0	0	0,041	1,7.10 ⁻³	0	0	0	0	0
N ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0,41	0,30	0,49	0,263	4,00	3,90	2,45	3,93	1,00	0,58	1,01

Tableau III.4 : Comparaison des compositions en gaz mesurées par chromatographie gazeuse et calculées par modélisation pour la phase gaz et les hydrates de HMMV et le mer de Marmara. *Les données de composition du gaz du champ Marmara sont tirées de Gürgey et al. (2005)

	Type de cavité	Structure I		Structure II	
		5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴
Atome ou molécule	Diamètre (Å)	(Diamètre moléculaire)/(Diamètre de la cavité)			
CH ₄	4,36	0,855	0,744	0,868	0,655
CO ₂	5,12	1,00	0,834	1,02	0,769
C ₂ H ₆	5,5	1,08	0,939	1,10	0,826
C ₃ H ₈	6,28	1,23	1,07	1,25	0,943
i-C ₄ H ₁₀	6,5	1,27	1,11	1,29	0,976
n-C ₄ H ₁₀	7,1	1,39	1,21	1,41	1,07

Tableau III.5 : Détermination de la structure I ou II d'hydrate par le rapport Diamètre moléculaire/Diamètre de la cavité (d'après Sloan et Koh, 2008).

Considérant les hydrates de la mer de Marmara, le modèle montre une bonne corrélation entre les compositions en gaz calculées et mesurées (Tableau III.4). La modélisation prévoit une structure II, en accord avec les données Raman et les compositions moléculaires et isotopiques mesurées dans les hydrates naturels. Contrairement aux hydrates de HMMV, les différences de composition entre hydrates et bulles de gaz sont très importantes. L'hydrate contient moins de CH₄ que les bulles, alors que *i*-C₄H₁₀ y est environ dix fois plus concentré. De même, la teneur en C₃H₈ est environ sept fois plus importante dans les hydrates que dans les bulles associées, alors que la teneur en C₂H₆ (tout comme celle en CO₂) est identique dans les bulles et les hydrates, voire légèrement appauvri dans l'hydrate d'après les calculs de modélisation. Ces différences importantes proviennent, comme dans le cas de HMMV, d'un fractionnement moléculaire qui a lieu lors de leur formation, mais qui est plus marqué dans le cas d'hydrates d'origine thermogénique. Comme l'indiquent les rapports *diamètre moléculaire/diamètre de la cavité* (Tableau III.5), *i*-C₄H₁₀ est la molécule qui occupe au mieux les grandes cages de la structure II, suivi dans l'ordre de C₃H₈, C₂H₆, CO₂, puis CH₄. Ce dernier occupera seul les petites cages, alors que les grandes cages seront préférentiellement occupées par *i*-C₄H₁₀, puis C₃H₈, C₂H₆, CO₂, et enfin CH₄ car les gaz plus lourds vont davantage stabiliser les grandes cages de la structure de l'hydrate (Sassen *et al.*, 1999; Uchida *et al.*, 2007; Sloan et Koh, 2008). Contrairement au fractionnement isotopique, inexistant durant la formation des hydrates, le fractionnement moléculaire est clairement démontré (Claypool *et al.*, 1985; Brooks *et al.*, 1986; Sassen et MacDonald, 1997).

La composition des hydrates mesurée en mer de Marmara et la composition des hydrates calculée à partir des données du gaz du champ « K-Marmara » concordent également. Un lien étroit semble établi entre « Western High » et le champ de gaz « K-Marmara ». Une migration de gaz du champ « K-Marmara » vers « Western High » associée à la formation d'hydrate est sans doute rendue possible grâce au système de failles de la mer de Marmara.

Les données présentées dans ce chapitre et concernant les bulles de gaz et les hydrates nouvellement découverts en mer de Marmara ont fait l'objet d'un article soumis à la revue *Chemical Geology* (Annexe II).

V. Conclusion

Les compositions moléculaires et isotopiques des gaz dans les hydrates des quatre zones étudiées montrent clairement que :

- Les hydrates provenant du pockmark Regab sur la marge du Congo-Angola, bien qu'associés à une accumulation structurale d'hydrates, sont essentiellement composés de méthane d'origine purement bactérienne.
- Les hydrates prélevés au large du Nigeria sont également composés essentiellement de méthane, mais le rapport isotopique du carbone de CH₄ est caractéristique d'un mélange de gaz à la fois biogénique et thermogénique.
- Les hydrates du volcan de boue Hakon Mosby, composés à plus de 99% de méthane essentiellement biogénique, renferment cependant des traces d'éthane thermogénique.
- Les teneurs en éthane, propane et iso-butane sont élevées dans les hydrates de la mer de Marmara, et mélangés à du méthane d'origine purement thermogénique.

Les bulles de gaz libre collectées au-dessus du volcan de boue Hakon Mosby ont la même origine que les hydrates. En mer de Marmara, les bulles de gaz provenant de Western High et de Central High ont une origine thermogénique, alors que les bulles de gaz provenant du bassin Çınarcık ont une composition moléculaire et isotopique similaire à celles des bulles du volcan de boue Hakon Mosby, caractéristiques d'un mélange de gaz à la fois biogénique et thermogénique.

La modélisation thermodynamique a également permis de confirmer :

- Le lien étroit entre les hydrates et les bulles de gaz associées, à la fois sur le volcan de boue Hakon Mosby et sur la ride Western High en mer de Marmara.
- L'existence d'un phénomène de fractionnement moléculaire durant la cristallisation des hydrates, qui piègent préférentiellement les hydrocarbures les plus lourds, permettant ainsi une plus grande stabilisation de leur structure.

Bibliographie

- Blinova, V.N., M.K. Ivanov, et G. Bohrmann (2003), Hydrocarbon Gases in Deposits from Mud Volcanoes in the Sorokin Trough, North-Eastern Black Sea, *Geo-Marine Letters*, 23, 250-257.
- Brooks, J.M., H.B. Cox, W.R. Bryant, M.C. Kennicutt II, R.G. Mann, et T.J. McDonald (1986), Association of Gas Hydrates and Oil Seepage in the Gulf of Mexico, *Organic Geochemistry*, 10, 221-234.
- Brooks, J.M., M.E. Field, et M.C. Kennicutt (1991), Observations of Gas Hydrates in Marine-Sediments, Offshore Northern California, *Marine Geology*, 96, 103-109.
- Brooks, J.M., W.R. Bryant, B.B. Bernard, et N.R. Cameron (2000), The Nature of Gas Hydrates on the Nigerian Continental Slope, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912, 76-93.
- Charlou, J.L., J.P. Donval, Y. Fouquet, H. Ondreas, J. Knoery, P. Cochonat, D. Levache, Y. Poirier, P. Jean-Baptiste, E. Fourre, B. Chazallon, et ZAIROV Leg 2 Sci Party (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., J. P. Donval, C. Bourry, C. Chaduteau, N. Lanteri, L. Bignon, J.P. Foucher, H. Nouzé, et the Vicking Scientific team (2007), Gas Bubbles and Gas Hydrates Sampling from Hakon Mosby Mud Volcano - Preliminary Results - Vicking Cruise (2006), *European Geosciences Union, General Assembly*, , Vienna.
- Claypool, G.W., C.N. Threlkeld, P.N. Mankewicz, M.A. Arthur, et T.A. Anderson (1985), . Isotopic Composition of Interstitial Fluids and Origin of Methane in Slope Sediment of the Middle America Trench, Deep Sea Drilling Project Leg 84, in *Initial Reports, Deep Sea Drilling Project 84*, R. von Heune, J. Aubouin et al., pp. 683-691, Government Printing Office, Washington, DC.
- Coffin, R.B., K.S. Grabowski, et J.P. Chanton (2000), The Role of Methane Hydrate in Ocean Chemistry and Biochemical Cycling, in *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*, M.D. Max, pp. 77-90, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Cunningham, R., et R.M. Lindholm (2000), Seismic Evidence for Widespread Gas Hydrate Formation, Offshore West Africa, in *Petroleum Systems of South Atlantic Margins*, M. R. Mello and B. J. Katz, pp. 93-105, AAPG Memoir, 73.
- Ginsburg, G.D., A.N. Kremlev, M.N. Grigor'ev, G.V. Larkin, A.D. Pavlenkin, et N.A. Saltykova (1990), Filtrogenic Gas Hydrates in the Black Sea, *Sov. Geol. Geophys.*, 31, 8 -16.
- Ginsburg, G.D., R.A. Guseynov, A.A. Dadashev, G.A. Ivanova, S.A. Kazantsev, V.A. Soloviev, E.V. Telepnev, P.Y. Askeri-Nasirov, A.A. Yesikov, V.I. Mal'tseva, G.Y. Mashirov, et I.Y. Shabayeva (1992), Gas Hydrates of the Southern Caspian, *International Geology Review*, 43, 765-782.
- Ginsburg, G.D., V.A. Soloviev, R.E. Cranston, T.D. Lorenson, et K.A. Kvenvolden (1993), Gas Hydrates from the Continental Slope, Offshore Sakhalin Island, Okhotsk Sea, *Geo-Marine Letters*, 13, 41-48.
- Ginsburg, G.D., A.V. Milkov, V.A. Soloviev, A.V. Egorov, G.A. Cherkashev, P.R. Vogt, K. Crane, T.D. Lorenson, et M. D. Khutorskoy (1999), Gas Hydrate Accumulation at the Hakon Mosby Mud Volcano, *Geo-Marine Letters*, 19, 57-67.
- Gürgey, K., R.P. Philip, C. Clayton, H. Emiroglu, et M. Siyako (2005), Geochemical and Isotopic Approach Tomaturity / Source / Mixing Estimation for Natural Gas and Associated Condensates in the Thrace Basin, Nw Turkey, *Applied Geochemistry*, 20, 2017-2037.
- Hensen, C., K. Wallmann, M. Schmidt, C.R. Ranero, et E. Suess (2004), Fluid Expulsion Related to Mud Extrusion Off Costa Rica - a Window to the Subducting Slab, *Geology*, 32, 201-204.
- Kvenvolden, K.A., et T.J. McDonald (1985), Gas Hydrates in the Middle America Trench, Deep Sea Drilling Project Leg 84, in *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 84*, R. Von Huene, J. Aubouin et al., pp. 667-682, U.S Government Printing Office.
- Kvenvolden, K.A., et M. Kastner (1990), Gas Hydrates of the Peruvian Outer Continental Margin, in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 112*, I. Suess, R. Von Huene and al., pp. 517-526, College Station, Texas.
- Kvenvolden, K.A. (1995), A Review of the Geochemistry of Methane in Natural Gas Hydrate, *Organic Geochemistry*, 23, 997-1008.
- Lorenson, T.D., et T.S. Collett (2000), Gas Content and Composition of Gas Hydrate from Sediments of the Southeastern North American Continental Margin, in *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results 164*, C.K. Paull, R. Matsumoto, P.J. Wallace and W.P. Dillon, pp. 37-46, College Station, Texas.
- Luckge, A., M. Kastner, R. Littke, et B. Cramer (2002), Hydrocarbon Gas in the Costa Rica Subduction Zone: Primary Composition and Post-Genetic Alteration, *Organic Geochemistry*, 33, 933-943.
- Martens, C.S., et R.A. Berner (1974), Methane Production in the Interstitial Waters of Sulfate-Depleted Marine Sediments, *Science*, 185, 1167-1169.
- Milkov, A.V., et R. Sassen (2002), Economic Geology of Offshore Gas Hydrate Accumulations and Provinces, *Marine and Petroleum Geology*, 19, 1-11.

- Milkov, A.V., P.R. Vogt, K. Crane, A.Y. Lein, R. Sassen, et G.A. Cherkashev (2004), Geological, Geochemical, and Microbial Processes at the Hydrate-Bearing Hakon Mosby Mud Volcano: A Review, *Chemical Geology*, 205, 347-366.
- 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.
- Milkov, A.V., G.E. Claypool, Y.J. Lee, et R. Sassen (2005), Gas Hydrate Systems at Hydrate Ridge Offshore Oregon Inferred from Molecular and Isotopic Properties of Hydrate-Bound and Void Gases, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 1007-1026.
- Pohlman, J.W., E.A. Canuel, N.R. Chapman, G.D. Spence, M.J. Whiticar, et R.B. Coffin (2005), The Origin of Thermogenic Gas Hydrates on the Northern Cascadia Margin as Inferred from Isotopic ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and D/H) and Molecular Composition of Hydrate and Vent Gas, *Organic Geochemistry*, 36, 703-716.
- Rangin, C., E. Demirbag, C. Imren, A. Crusson, A. Normand, E. Le Drezen, et A. Le Bot (2000), *Marine Atlas of the Sea of Marmara (Turkey)*, IFREMER, Brest.
- Sassen, R., et I.R. MacDonald (1997), Hydrocarbons of Experimental and Natural Gas Hydrates, Gulf of Mexico Continental Slope, *Organic Geochemistry*, 26, 289-293.
- Sassen, R., S.T. Sweet, A.V. Milkov, D.A. DeFreitas, G.G. Salata, et E.C. McDade (1999), Geology and Geochemistry of Gas Hydrates, Central Gulf of Mexico Continental Slope, *Transaction Gulf Coast Association of Geological Societies*, 49, 462-468.
- Sassen, R., S.L. Losh, L. Cathles, H.H. Roberts, J.K. Whelan, A.V. Milkov, S.T. Sweet, et D.A. DeFreitas (2001a), Massive Vein-Filling Gas Hydrate: Relation to Ongoing Gas Migration from the Deep Subsurface in the Gulf of Mexico, *Marine and Petroleum Geology*, 18, 551-560.
- Sassen, R., S.T. Sweet, A.V. Milkov, D.A. DeFreitas, et M.C. Kennicutt (2001b), Thermogenic Vent Gas and Gas Hydrate in the Gulf of Mexico Slope: Is Gas Hydrate Decomposition Significant?, *Geology*, 29, 107-110.
- Sassen, R., H.H. Roberts, R. Carney, A.V. Milkov, D.A. DeFreitas, B. Lanoil, et C.L. Zhang (2004), Free Hydrocarbon Gas, Gas Hydrate, and Authigenic Minerals in Chemosynthetic Communities of the Northern Gulf of Mexico Continental Slope: Relation to Microbial Processes, *Chemical Geology*, 205, 195-217.
- Schoell, M. (1988), Multiple Origins of Methane in the Earth, *Chemical Geology*, 71, 1-10.
- Sloan, E.D., et C.A. Koh (2008), *Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition*, CRC Press, Boca Raton.
- Uchida, T., S. Takeya, Y. Kamata, R. Ohmura, et H. Narita (2007), Spectroscopic Measurements on Binary, Ternary, and Quaternary Mixed-Gas Molecules in Clathrate Structures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 5080-5087.
- Van Der Waals, J.H., et J.C. Platteeuw (1959), Clathrate Solutions, *Advances in Chemical Physics*, 2.
- Waseda, A., et T. Uchida (2002), Origin of Methane in Natural Gas Hydrates from Mackenzie Delta and Nankai Trough, *Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, 19-23 May*.
- Whiticar, M.J., E. Faber, et M. Schoell (1986), Biogenic Methane Formation in Marine and Fresh-Water Environments - CO_2 Reduction vs Acetate Fermentation Isotope Evidence, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 693-709.
- Whiticar, M.J. (1999), Carbon and Hydrogen Isotope Systematics of Bacterial Formation and Oxidation of Methane, *Chemical Geology*, 161, 291-314.

Chapitre IV : Caractérisation physique des hydrates de gaz par Diffraction X Synchrotron et Spectroscopie Raman

Alors que la composition moléculaire et isotopique des gaz dans les hydrates apporte de nombreux enseignements quant à leur origine, l'étude de la structure moléculaire des hydrates contribue à la compréhension de leur processus de formation, mais également à la prédiction de leurs conditions de stabilité. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la spectroscopie Raman ou la diffraction de rayons X sur poudre sont des outils couramment utilisés pour l'analyse structurale des hydrates de gaz. La caractérisation physique des hydrates des marges Africaine, Norvégienne et de la mer de Marmara par spectroscopie Raman est rapportée dans ce chapitre. Ces études ont également été complétées par des analyses par diffraction de rayons X synchrotrons pour les hydrates de la marge Africaine.

I. Techniques analytiques utilisées

I.1. La spectroscopie Raman

En 1928, en Inde, Sir C.V. Raman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique (*Raman et Krishnan, 1928*). Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet est très faible : approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) sera émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente. Ce changement de fréquence est appelé effet Raman. A la fin des années 1930, la spectroscopie Raman était devenue la principale méthode non-destructive d'analyse chimique.

Le principe Raman a pris de l'importance avec le développement du laser dans les années 1960, apportant une source d'excitation idéale (très faible divergence, intensité élevée, monochromaticité, polarisation bien définie...), puis avec la mise au point de la micro-spectroscopie Raman, réduisant considérablement le point d'impact, de l'ordre du micromètre, indépendamment de l'intensité du signal Raman.

I.1.1. Principe de l'effet Raman

La spectroscopie Raman est basée sur le phénomène de vibration des liaisons atomiques, et plus particulièrement sur la réponse de ces liaisons à une excitation lumineuse. En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Portés à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, les électrons réémettent ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : si l'électron, excité par la longueur d'onde incidente, retombe dans le même niveau d'énergie, il réémet alors les photons à la même longueur d'onde donc sans changement d'énergie. En revanche, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Si l'électron, excité par la longueur d'onde incidente retombe dans un niveau d'énergie

supérieur au niveau de départ, correspondant à une énergie de rotation ou de translation, la matière absorbe de l'énergie aux photons incidents et la longueur d'onde réémise est plus courte que la longueur d'onde incidente. On parle de diffusion Raman Stokes. Enfin, si l'électron, excité par la longueur d'onde incidente retombe dans un niveau d'énergie inférieur au niveau de départ, il émet une longueur d'onde plus grande et on parle alors de diffusion Raman anti-Stokes (Figure IV.1). Sur les spectres Raman la graduation de l'échelle horizontale est en nombre d'onde (ou Raman shift), correspondant à l'inverse de la longueur d'onde et exprimée en cm^{-1} . Le zéro de l'échelle des nombres d'onde relatif coïncide avec la radiation excitatrice, c'est la bande Rayleigh. Les bandes Raman Stoke possèdent donc des valeurs de nombre d'onde positives alors qu'elles sont négatives pour les bandes Raman anti-Stoke (Figure IV.1).

La probabilité d'observation de transitions anti-Stoke, partant de niveaux moins peuplés, est plus faible que celle pour les transitions Stoke. De plus elle décroît de manière exponentielle en fonction de l'énergie du niveau de départ. Cette constatation couplée à la symétrie qui existe entre les vibrations Stoke et anti-Stoke par rapport à la vibration Rayleigh conduit à choisir les vibrations Stoke pour l'étude Raman classique.

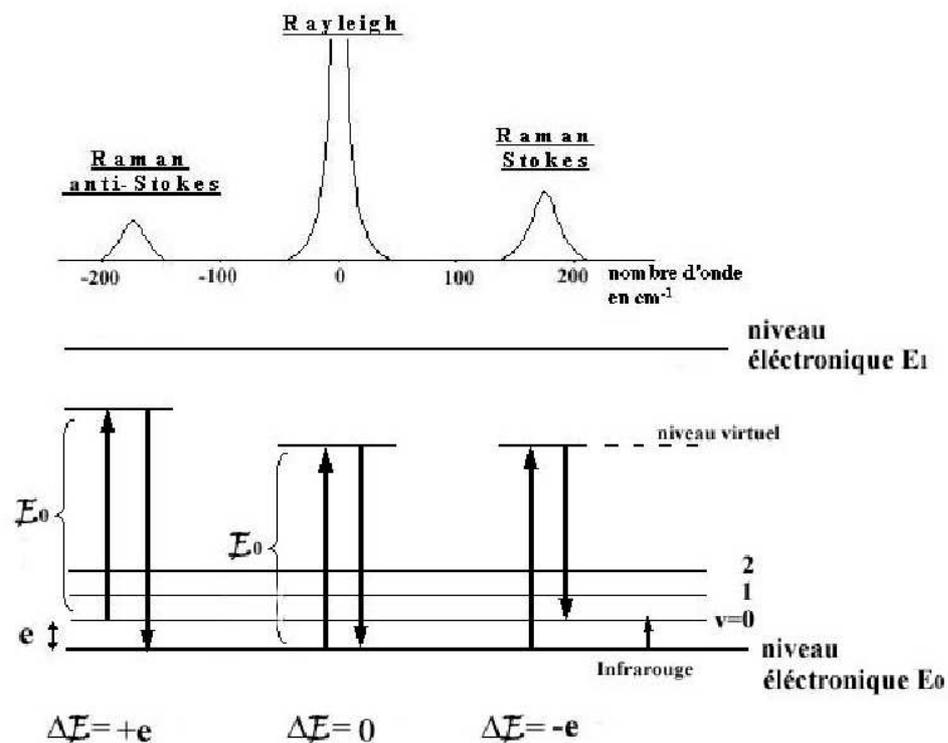


Figure IV.1 : Position des bandes Raman correspondant aux transitions Raman anti-Stoke, Rayleigh et Raman Stoke, ainsi que les niveaux énergétiques relatifs à chacune de ces transitions.

Certains phénomènes parasites, comme la fluorescence peuvent représenter des problèmes majeurs pour la spectroscopie Raman puisque cette fluorescence peut masquer le signal Raman. Ce fait trouve une explication dans la durée respective des deux phénomènes (Turell et Corset, 1996). Dans le cas de l'effet Raman, la durée de la désexcitation des électrons est inférieure à quelques picosecondes (10^{-12} s), alors que dans le cas de la fluorescence, l'effet atteint en moyenne 10^{-9} secondes, temps suffisamment long pour

masquer totalement ou en partie l'effet Raman. Ce problème été rencontré lors de l'analyse des hydrates de la mer de Marmara. La figure IV.2 est un exemple de spectre Raman masqué par un effet de fluorescence obtenu pour les hydrates de la mer de Marmara. Ce phénomène peut être évité en utilisant une source d'excitation dans l'UV, permettant ainsi l'acquisition de spectre Raman sans effet de fluorescence.

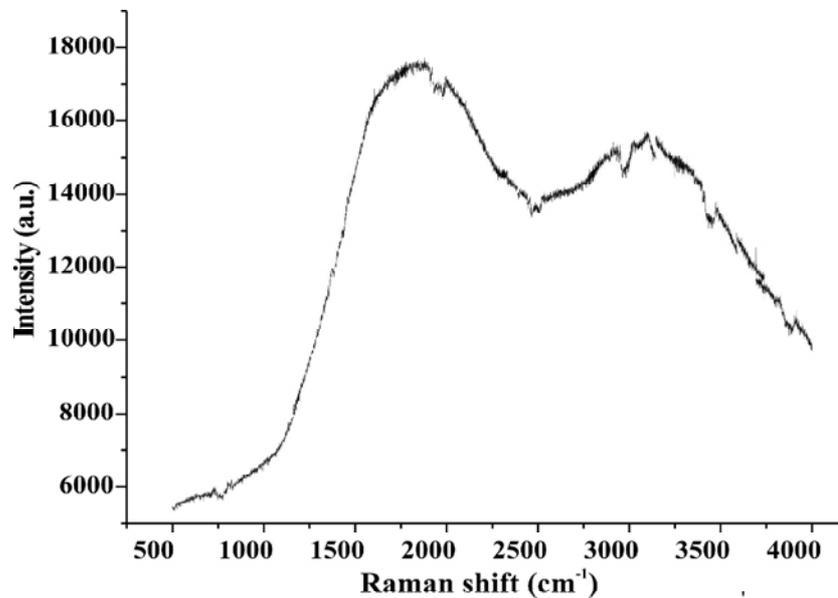


Figure IV.2 : Exemple de spectre Raman masqué par un effet de fluorescence pour les hydrates de la mer de Marmara (longueur d'onde d'excitation : 514,5 nm).

I.1.2. Méthode expérimentale

Le fonctionnement d'un spectromètre Raman est résumé schématiquement dans la figure IV.3. Il est principalement composé de :

- (1) La source laser, qui délivre, dans un faisceau de très faible divergence, une radiation monochromatique polarisée.
- (2) Des optiques de transfert chargés de diriger la lumière excitatrice vers le microscope
- (3) Le microscope, sur lequel l'objectif est chargé de l'illumination optimale de l'échantillon et de la collection la plus efficace possible de la lumière diffusée par effet Raman et son transfert vers l'entrée du spectromètre.
- (4) Le spectromètre, qui effectue l'analyse spectrale du rayonnement. Le spectromètre comporte un prémonochromateur qui élimine très efficacement les radiations réfléchies ou diffusées à la longueur d'onde du laser.
- (5) Le photomultiplicateur qui traduit les photons en signal électrique
- (6) Le détecteur photoélectrique constitué d'une mosaïque du type CCD (charge coupled device) refroidie à l'azote liquide
- (7) Le traitement informatique des signaux électriques issus des détecteurs.

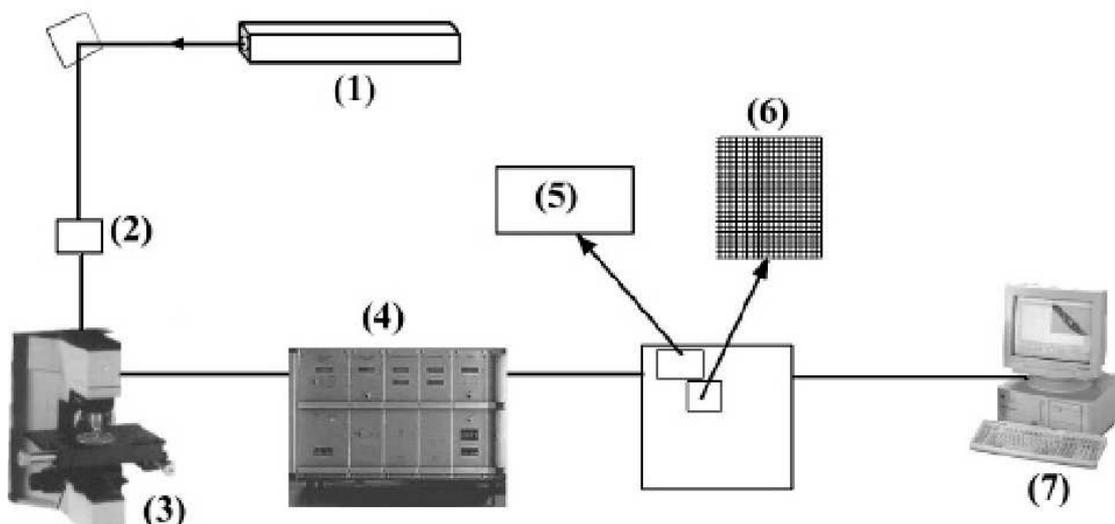


Figure IV.3 : Schéma synoptique du principe de la micro-spectroscopie Raman. Les points 1 à 7 sont détaillés dans le texte.

Les analyses par micro-spectroscopie Raman des hydrates des marges Africaine et Norvégienne ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) de l'Université de Lille sur un spectromètre T64000 (Jobin-Yvon) équipé d'un détecteur CCD. Les échantillons d'hydrates sont préalablement broyés dans l'azote liquide en chambre froide pour limiter le dépôt de condensation et donc la formation de glace autour des grains d'hydrates. Les hydrates réduits en poudre sont ensuite insérés sur une platine LINKAM positionnée sur le porte échantillon du microscope et préalablement refroidie à -20°C . La température est amenée à -160°C par un flux d'azote liquide dans la platine afin d'étudier les échantillons sans qu'ils ne se décomposent. La lumière excitatrice est produite par un laser à ion argon à 514,5 nm (vert). Le laser est focalisé sur un point de 2 à 5 μm de diamètre grâce à un objectif Olympus ULWD $\times 50$. La puissance du laser au niveau de l'échantillon, environ 5mW, est suffisamment faible pour éviter la dégradation de l'hydrate par échauffement. Une résolution spectrale de 1 cm^{-1} est obtenue par ajustement de la largeur de la fente d'entrée et la position des pics est calibrée grâce à une lampe au néon.

Le problème de fluorescence rencontré sur les échantillons d'hydrates de la mer de Marmara nous a obligé à utiliser un spectromètre LABRAM HR 800 UV (Jobin-Yvon) équipé d'un microscope Olympus BX 41, au laboratoire de Spectrochimie Infra-rouge et Raman (LASIR) de l'Université de Lille. La lumière excitatrice, d'une longueur d'onde de 266 nm (UV), est produite dans ce cas par un laser MBD-266 (Coherent). Le laser, dont la puissance à l'échantillon est $\sim 10\text{mW}$, est focalisé sur un point d'environ 1,7 μm grâce à un objectif LMU OFR $\times 15$. Pour tous les spectres, qu'ils soient obtenus grâce à une lumière excitatrice dans le visible ou dans l'UV, le temps d'acquisition est de 300 secondes. Un lissage des pics et une correction de la ligne de base sont par la suite effectués grâce au logiciel PeakFit4.

I.2. La diffraction de rayons X synchrotrons

I.2.1. La diffraction de rayons X

Les rayons X, découverts en 1895 par Röntgen, sont un outil très performant pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de la physique du solide ont recours à une méthode de caractérisation par rayons X.

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène, déjà évoqué dans la description du phénomène Raman, est la diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, l'émission d'un flux important de photons X, ou au contraire très faible va pouvoir être mesurée. Ces variations selon les directions de l'espace forment le phénomène de diffraction de rayons X. Ce phénomène a été découvert par Max von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

A part quelques rares exceptions, tous les solides ont un caractère cristallin. L'état cristallin est caractérisé par une structure triplement périodique. A tout point, on peut faire correspondre une infinité d'autres tel que l'on retrouve autour d'eux des atomes identiques aux mêmes distances et dans les mêmes directions. C'est ce que l'on nomme la périodicité d'un réseau cristallin. Ainsi, trois vecteurs de base peuvent permettre d'atteindre tous les points du cristal, par une combinaison linéaire de ces trois vecteurs. Le volume défini par ces trois vecteurs est appelé maille élémentaire. Par simple translation de cette maille élémentaire, ou inversion par rapport à un centre, rotation par rapport à un axe ou encore réflexion par rapport à un plan, on est à même de reconstruire le cristal. La maille élémentaire est en quelque sorte la plus petite entité contenant toute l'information du cristal. Il suffit de connaître la nature et la position des atomes contenus dans cette maille pour que le cristal soit entièrement déterminé. Pour un cristal, on peut obtenir une infinité de plan contenant des atomes disposés périodiquement. De tels plans portent le nom de plans réticulaires, et la distance entre deux plans voisins s'appelle distance interréticulaire. La position et l'orientation d'un plan réticulaire sont déterminées par trois points quelconques non alignés de ce plan. En analyse de structure, on définit un plan par des indices de Miller. Ils correspondent à l'inverse des coordonnées α , β , γ , correspondant aux intersections du plan avec les trois vecteurs de base de la maille élémentaire, ramenés à des entiers les plus faibles possibles et notés (hkl).

Lorsqu'un rayon X de longueur d'onde λ (rayon incident, Figure IV.4) est envoyé sur un cristal, ce faisceau va exciter les électrons de chaque atome, qui en retombant dans leur état initial, vont émettre une onde secondaire (rayon réfléchi, Figure IV.4). Toutes les réflexions de rayons X envisageables satisfont la

loi de Bragg, reliant la distance interréticulaire (d), la longueur d'onde du rayon incident (λ) et l'angle (θ) entre ce rayon et le plan réticulaire dont les atomes sont excités, selon l'équation :

$$2d.\sin(\theta) = n. \lambda$$

Afin d'observer l'intégralité des diffractions des différents plans (hkl), le dispositif de détection, en tournant autour de l'échantillon, permet de balayer tous les angles 2θ pour lesquels la diffraction est observable.

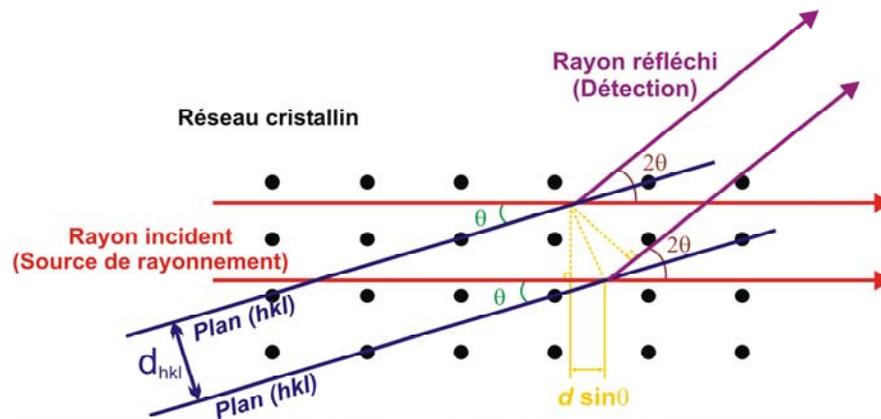


Figure IV.4 : Diffraction d'un rayon X selon un angle 2θ due à l'excitation d'un atome d'un plan (hkl).

I.2.2. Le rayonnement synchrotron

Les analyses par diffraction de rayons X ont été menées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble. Les synchrotrons de troisième génération sont des sources de rayons X très puissants et l'ESRF est le synchrotron le plus puissant en Europe. Dans cette installation, les électrons sont émis par un canon à électrons et sont successivement accélérés par un accélérateur linéaire, puis transmis à un accélérateur circulaire dans lequel ils sont accélérés à 6GeV. Ces électrons de haute énergie sont ensuite envoyés dans un anneau de stockage de 844 m de circonférence (Figure IV.5). L'anneau de stockage possède des sections courbées et droites. Lorsqu'ils circulent dans l'anneau, les électrons subissent l'influence d'aimants de différents types. Lors de leur passage dans les aimants de courbure (Figure IV.6a), ils sont déviés de leur trajectoire rectiligne selon un angle de 11,25 degrés. Ce changement de direction

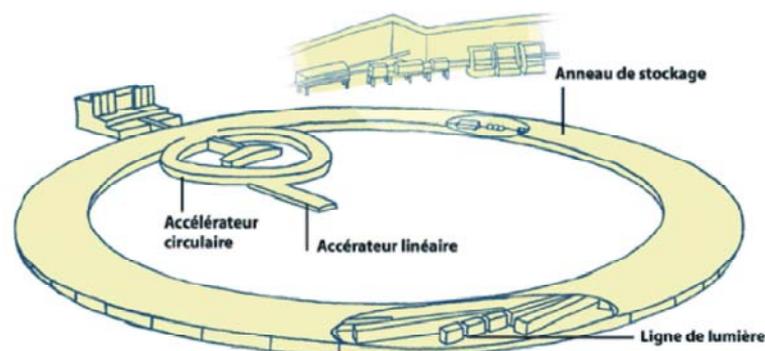


Figure IV.5 : Description schématique de l'ESRF

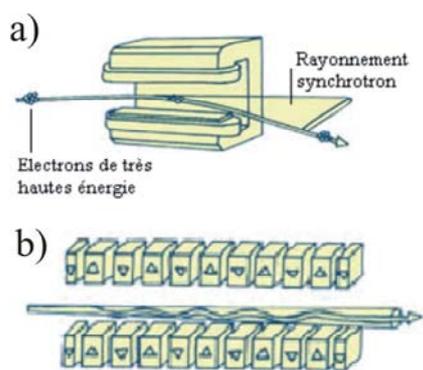


Figure IV.6 : a) Schéma des aimants de courbure. b) Schéma des onduleurs.

s'accompagne de l'émission d'un faible rayonnement incohérent : la lumière synchrotron. Les onduleurs (Figure IV.6b), succession d'aimants dont la polarité alterne, imposent des ondulations aux électrons. Les radiations émises durant les déviations de trajectoire se chevauchent et interfèrent les unes avec les autres, générant ainsi un faisceau mille fois plus intense que celui créé par les aimants de courbure. Des aimants de focalisation permettent enfin, dans les sections rectilignes de l'anneau de stockage, de focaliser le faisceau d'électrons, restant ainsi suffisamment fin pour produire un faisceau de rayons X synchrotrons très brillants.

I.2.3. Méthode expérimentale

Les hydrates des marges du delta du Niger et du Congo-Angola ont été analysés par diffraction X synchrotron à l'ESRF, à Grenoble, sur la ligne ID31. La lumière synchrotron produite à l'ESRF est essentiellement constituée d'un faisceau de rayons X de $1,5 \times 1,5$ mm. L'ESRF permet d'obtenir des spectres de diffraction de grande qualité, avec un rapport signal/bruit élevé, et la combinaison de pics fins dont la position et l'intensité sont mesurées avec précision. Les hydrates sont dans un premier temps réduits en poudre, dans l'azote liquide, au laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, à Lille. Ce travail a été effectué en chambre froide afin d'éviter un dépôt de condensation trop important sur les échantillons. Les hydrates réduits en poudre sont placés dans un capillaire en silice qui vient s'ajuster sur le diffractomètre (Figure IV.7). L'échantillon est maintenu à environ -183°C par un flux d'azote liquide. Les capillaires sont placés à l'horizontale et tournent à une vitesse d'environ 60 Hz. Les analyses sont menées à une longueur d'onde $\lambda = 0.8002 \text{ \AA}$ et pour un angle 2θ compris entre 1 et 180° , avec un pas $\Delta(2\theta)$ de $0,005^\circ$.

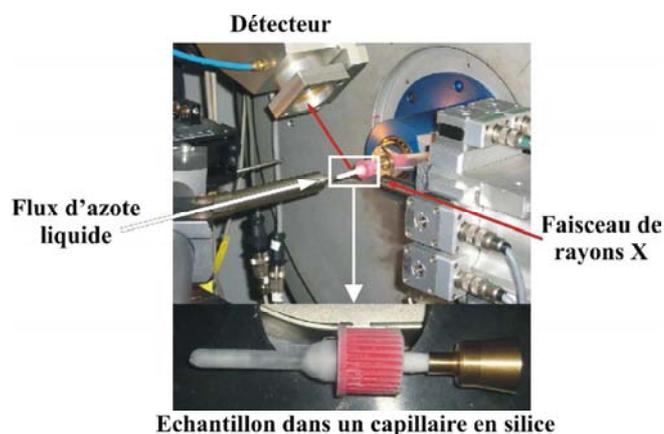


Figure IV.7 : L'échantillon d'hydrate est placé dans un capillaire en silice pure et maintenu à basse température par un flux d'azote.

Concernant l'exploitation des résultats, la méthode de Rietveld (*Rietveld, 1969*) permet l'exploitation très efficace des données de diffraction (de rayons X ou neutrons) sur poudre. Elle donne accès à des informations comme les paramètres de la maille élémentaire, les positions des atomes, les taux d'occupation des différents sites, les facteurs thermiques, etc... Elle repose sur la comparaison entre

l'intensité du diffractogramme observé et celle d'un diffractogramme calculé à partir d'une hypothèse structurale correcte. Le logiciel GSAS (*Larson et Von Dreele, 1994*) a été utilisé pour effectuer des affinements en utilisant la méthode de Rietveld.

L'histogramme mesuré est défini comme étant la somme des diagrammes de diffraction individuels de chaque phase p présentes dans l'échantillon, en sachant que la contribution de chaque diagramme individuel à l'histogramme est proportionnelle à la fraction volumique de chaque phase dans l'échantillon. L'affinement en utilisant l'algorithme de calcul GSAS est basé sur le principe des moindres carrés, en minimisant la différence entre les diffractogrammes observés et calculés. Les différents paramètres pouvant être ajustés pendant l'affinement sont les paramètres structuraux (paramètres cristallins, positions atomiques, taux d'occupation des sites, facteur d'agitation thermique), les paramètres des raies (facteur d'échelle, décalage à l'origine, largeur à mi-hauteur, asymétrie des raies) ainsi que les paramètres relatifs au fond continu (somme polynomiale).

II. Etude structurale des hydrates par spectroscopie Raman

La structure des hydrates de gaz est dépendante des conditions de pression et de température du milieu, mais également de la composition globale du gaz ayant servi à leur formation. Les hydrates des marges Norvégienne et Africaine, ainsi que de la mer de Marmara ont été analysés par spectroscopie Raman. Parallèlement, la technique de diffraction de rayons X synchrotrons a été appliquée sur les hydrates de la marge Africaine, permettant de confirmer leur structure et d'obtenir des informations complémentaires sur la taille de leur maille élémentaire et leur expansivité thermique.

II.1. Caractérisation des hydrates d'origine bactérienne

La figure IV.8 représente un spectre Raman d'hydrate du volcan de boue Hakon Mosby (Mer de Norvège) récupérés durant la campagne Vicking (2006), obtenu à pression atmosphérique et à -140°C . Deux pics fins et intenses sont observables à environ 2900 cm^{-1} dans le domaine spectral de vibration des liaisons C–H, alors que le large pic observable à environ 3100 cm^{-1} correspond aux élongations symétriques des liaisons O–H de la glace. Sur la figure IV.9 sont comparés un spectre Raman obtenu pour un hydrate naturel de HMMV et un spectre d'hydrate de méthane synthétique, entre 2870 et 2940 cm^{-1} . L'hydrate de synthèse est fabriqué dans une petite cellule inox ($\sim 4\text{ cm}^3$) dans laquelle de la glace broyée est soumise à une pression d'environ 30 bars de méthane afin d'initier la réaction. La cellule est alors stockée plusieurs jours en chambre froide afin de laisser le temps à l'hydrate de se former. Les points sur la figure IV.9 correspondent aux données brutes collectées, la ligne pleine à la moyenne de ces points, alors que les lignes discontinues représentent les pics déconvolués après lissage selon le modèle de Voigt grâce au logiciel PeakFit. Les deux bandes, d'intensités I_L et I_S à respectivement 2902 et 2914 cm^{-1} sont caractéristiques de l'étirement des liaisons C–H (mode ν_1) du méthane dans une structure d'hydrate. Le

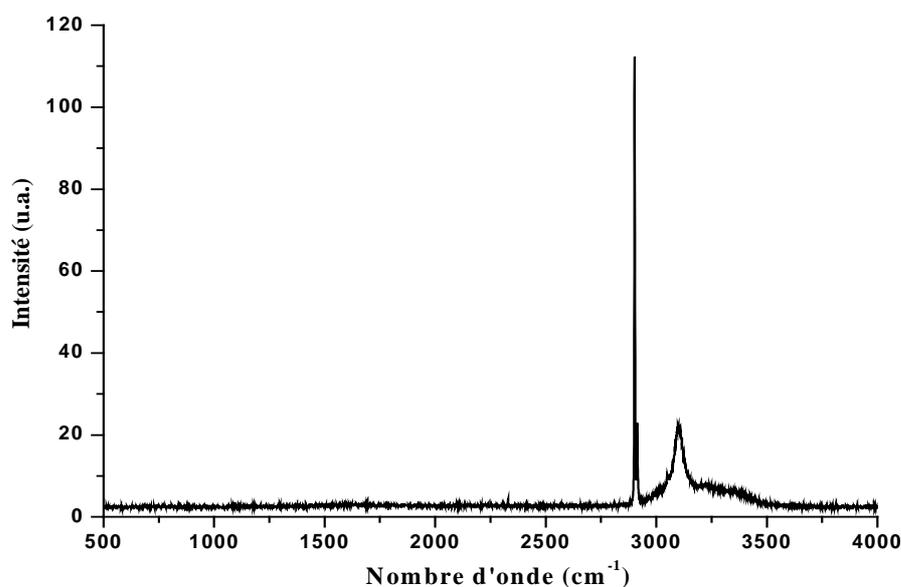


Figure IV.8 : Spectre Raman caractéristique des hydrates du volcan de boue Hakon Mosby obtenu à -140°C et à pression atmosphérique.

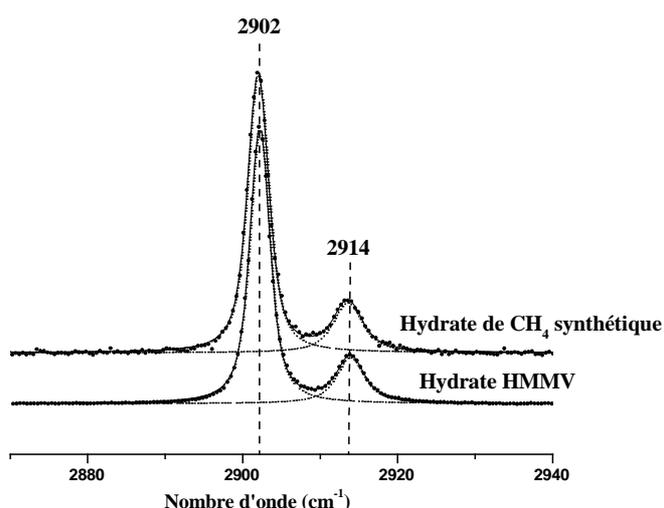


Figure IV.9 : Comparaison des spectres Raman d'hydrate de HMMV et d'hydrate synthétique. Les bandes à 2902 et 2914 cm^{-1} correspondent respectivement aux étirements des liaisons C–H du méthane dans les grandes cages et dans les petites cages

A l'inverse de la signature du méthane sous forme d'hydrate, une seule bande est attendue pour le méthane en phase gazeux à $\sim 2916\text{ cm}^{-1}$ (Chazallon et al., 2007, voir Annexe IV). La séparation du pic du méthane gazeux en deux pics pour le méthane piégé sous forme d'hydrate provient d'une perturbation des champs électrostatiques locaux produite par les molécules d'eau formant les différentes cages (Tulk et al., 2000). Ces observations corroborent le modèle « loose cage – tight cage » développé par Pimentel et

ratio des intensités intégrées des deux pics du méthane, I_1/I_3 , permet de différencier les différentes structures d'hydrates. Ce ratio, qui est de l'ordre de 3,6 pour les hydrates de HMMV est la signature typique d'hydrates cristallisant dans la structure cubique I. Dans cette structure, il existe trois fois plus de grandes cages que de petites cages. Ainsi, le ratio idéal I_1/I_3 d'une structure de type I est 3. Le ratio légèrement supérieur à 3 obtenu pour les hydrates de HMMV montre que les petites cages sont légèrement moins occupées par le méthane que les grandes cages. La bande à 2902 cm^{-1} correspond à l'étirement des liaisons C–H du méthane dans les grandes cages ($5^{12}6^2$) de la structure I, alors que la

Charles (1963) et revu par Subramanian et Sloan (2002), qui prédisent un décalage négatif des fréquences de vibration, par rapport à la phase gaz, pour des molécules présentes dans un environnement « loose cage » (cage large). C'est le cas des molécules de méthane dans les grandes cages d'hydrate, dont la bande des vibrations C–H est observable à $\sim 2902 \text{ cm}^{-1}$. Au contraire, les molécules de méthane piégées dans les petites cages sont dans un environnement « tight cage » (cage étroite). La bande Raman correspondant aux vibrations C–H, à 2914 cm^{-1} est alors plus proche de celle du méthane gazeux. Une structure type I a également été identifiée pour les hydrates provenant des marges du Congo-Angola (Charlou et al., 2004 ; Chazallon et al., 2007) et du Nigeria (Figure IV.10, Chazallon et al., 2007). Les deux bandes caractéristiques du méthane dans une structure type I se situent à environ 2902 et 2915 cm^{-1} , alors que la bande du méthane gazeux apparaît à 2916 cm^{-1} . Les spectres des hydrates du Nigeria et du Congo-Angola sont également comparés, sur la figure IV.10 à un spectre obtenu pour des hydrates provenant de HMMV, récupérés durant une campagne menée en 2003. Notons que ces hydrates de HMMV (GH-HMMV) ont été conservés durant plusieurs mois à -80°C et ont sans doute subi une décomposition partielle, contrairement aux hydrates de la marge du Nigeria (GH-NerisII) et de la marge du Congo-Angola (GH-ZaiAngo), stockés plus rapidement dans l'azote liquide

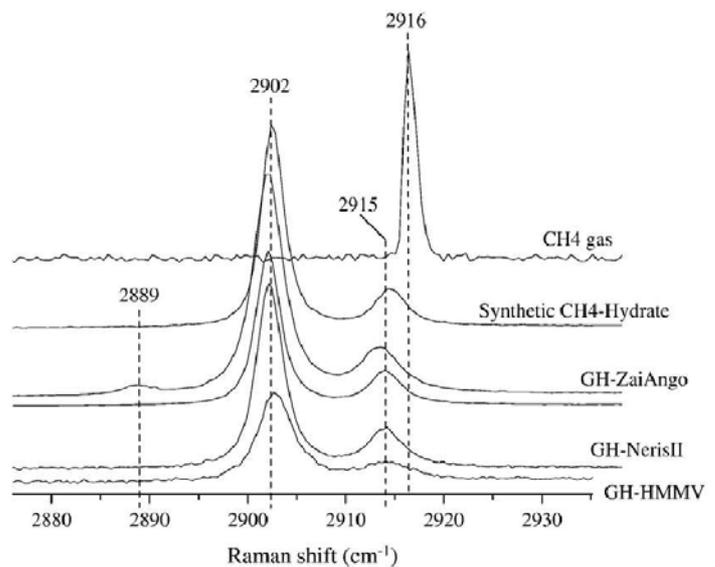


Figure IV.10 : Comparaison des spectres Raman des hydrates des marges du Congo-Angola (GH-ZaiAngo), du Nigeria (GH-NerisII) et de HMMV (GH-HMMV). Sont représentés également les spectres Raman d'hydrate synthétique et du méthane gazeux (Chazallon et al., 2007).

(-196°C), et dont les spectres sont de meilleure qualité. Les analyses par spectroscopie Raman des nouveaux hydrates collectés en 2006 durant la campagne Vicking (2006) sur HMMV permettent ainsi d'affiner les premiers résultats obtenus pour les hydrates collectés en 2003. Le ratio des intensités intégrées des bandes du méthane, I_S/I_L , en plus d'être utile à la détermination de la structure, sert aussi à calculer le taux d'occupation des cages de l'hydrate. Puisqu'il y a trois fois plus de grandes cages que de petites cages dans la structure I, le taux d'occupation θ_{SC}/θ_{LC} est donné par la relation $3I_S/I_L$, où θ_{SC} et θ_{LC} représentent respectivement les occupations fractionnelles des petites et grandes cages (Sum et al., 1997). Le taux d'occupation des cages θ_{SC}/θ_{LC} obtenu pour les hydrates de HMMV, des marges du Congo-Angola et du Nigeria, ainsi que pour des hydrates synthétisés en laboratoire sont reportées dans le tableau IV.1.

Les taux d'occupation des cages, tous inférieurs à 1, montrent que les petites cages sont moins occupées par CH_4 que les grandes cages. La valeur de $0,83 \pm 0,03$ obtenue pour les hydrates de HMMV

Hydrate		θ_{SC}/θ_{LC}
HMMV	<i>Campagne Vicking</i>	$0,83 \pm 0,03$
Synthétique (CH ₄)		$0,78 \pm 0,02$
Congo-Angola	<i>(Chazallon et al., 2007)</i>	$0,86 \pm 0,03$
Nigeria	<i>(Chazallon et al., 2007)</i>	$0,81 \pm 0,02$
HMMV	<i>(Chazallon et al., 2007)</i>	$0,8 \pm 0,1$
Synthétique (CH ₄)	<i>(Chazallon et al., 2007)</i>	$0,78 \pm 0,02$

Tableau IV.1 : Occupation relative des cages des hydrates par le méthane.

provenant de la campagne Vicking est comparable à celle rapportée par *Chazallon et al. (2007)* ($0,8 \pm 0,1$). Le ratio θ_{SC}/θ_{LC} le plus élevé est celui des hydrates provenant de la marge du Congo-Angola ($0,86 \pm 0,03$), alors que les hydrates synthétiques présentent le ratio le plus faible ($0,78 \pm 0,02$). Cette valeur est comparable au ratio $\theta_{SC}/\theta_{LC} = 0,77 \pm 0,02$ rapporté par *Uchida et al. (1999)* pour des hydrates synthétiques, et confirme que les petites cages d'hydrates de méthane sont moins occupées que les grandes (*Uchida et al., 1999; Chazallon et al., 2007*). Les valeurs obtenues pour les différents échantillons naturels, légèrement supérieures à celles des hydrates synthétiques, montrent que la présence d'autres composés dans les grandes cages fait diminuer la quantité de CH₄ dans celles-ci. C'est le cas par exemple du dioxyde de carbone ou de l'éthane, qui occupent préférentiellement les grandes cages des hydrates de structure I (*Kuhs et al., 1998; Udachin et al., 2001; Sloan et Koh, 2008*) et donnent moins de possibilité à l'occupation des grandes cages par le méthane. C'est ainsi que le taux d'occupation des cages est plus élevé dans les hydrates du bassin du Congo-Angola, plus riches en CO₂ et C₂H₆ que les hydrates de la marge Norvégienne (HMMV).

La présence de CO₂ dans les hydrates de la marge du Congo-Angola est également prouvée par la présence de deux bandes à ~ 1274 et ~ 1377 cm⁻¹ (*Charlou et al., 2004; Chazallon et al., 2007*). Ces bandes sont attribuées à l'étirement symétrique des liaisons O-C-O (mode ν_1) et l'harmonique de torsion de ces liaisons (mode $2\nu_2$) (*Sum et al., 1997*). Aucune bande caractéristique du dioxyde de carbone n'est observable sur les spectres des hydrates de HMMV, alors que quelques traces de CO₂ sont détectées dans les hydrates de la marge nigérienne. En revanche, une faible bande, correspondant à l'étirement des liaisons H-S de H₂S, est présente sur les spectres de ces derniers à ~ 2593 cm⁻¹. Une autre bande est également présente sur l'ensemble des spectres d'hydrates à ~ 2570 cm⁻¹, dans le domaine spectral des vibrations H-S (Figure IV.11a). Ce faible signal est en fait attribué à l'harmonique de la vibration ν_4 (torsion) triplement dégénérée du méthane (*Chazallon et al., 2007*). De même une faible bande apparaît à ~ 3052 cm⁻¹ (Figure IV.11b), dans la région spectrale des vibrations O-H des molécules d'eau, alors qu'elle est inexistante sur un spectre de glace. Alors qu'elle était dans un premier temps attribuée à la présence de groupes aromatiques en faible quantité dans l'environnement des hydrates (*Charlou et al., 2004*), cette bande provient en fait de l'harmonique de la vibration ν_2 (torsion) doublement dégénérée du méthane (*Chazallon et al., 2007*) et est donc caractéristique des hydrates de méthane.

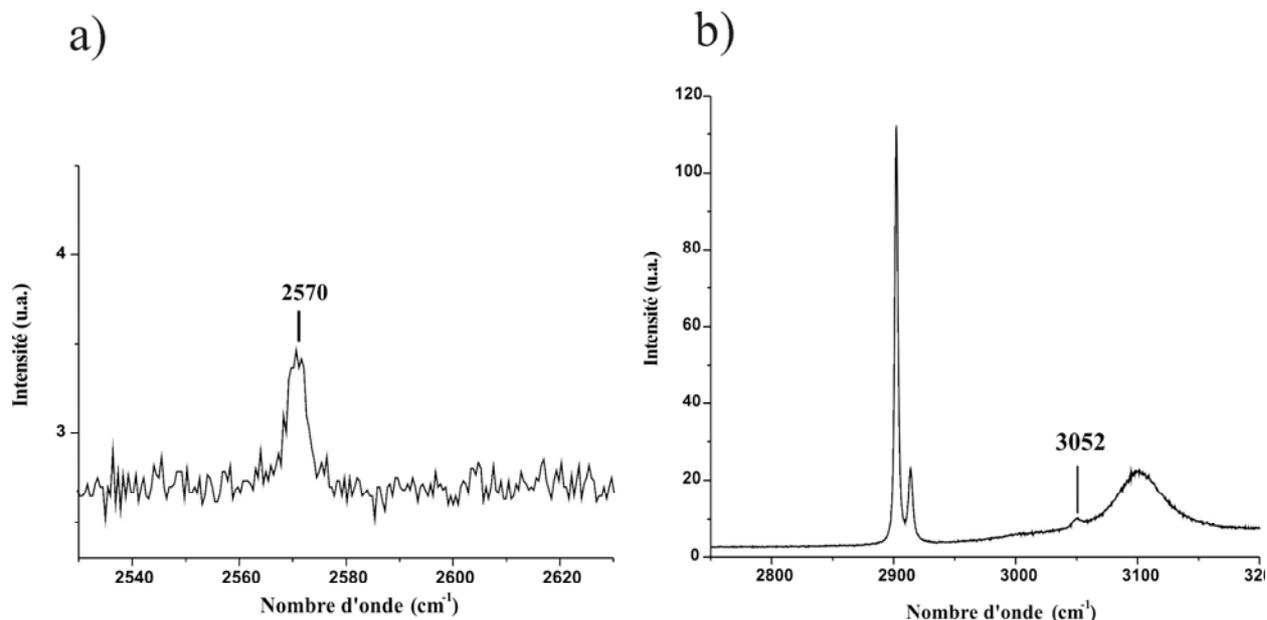


Figure IV.11 : a) Bande Raman correspondant à l'harmonique de la vibration ν_4 (torsion) triplement dégénérée du méthane à $\sim 2570 \text{ cm}^{-1}$. b) Bande Raman correspondant à l'harmonique de vibration ν_2 (torsion) doublement dégénérée du méthane à $\sim 3052 \text{ cm}^{-1}$ pour les hydrates de HMMV.

II.2. Caractérisation des hydrates d'origine thermogénique

II.2.1. Spectres Raman des hydrates de la mer de Marmara

A l'image des hydrates provenant des marges Africaine et Norvégienne, les hydrates de la mer de Marmara ont été analysés par micro-spectroscopie Raman, à -140°C et pression atmosphérique. Une première série d'analyses a été menée dans les mêmes conditions que pour les hydrates d'origine biogénique, au laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules sur le spectromètre LABRAM (Jobin-Yvon) avec une lumière excitatrice produite par un laser à ion argon, à $514,5 \text{ nm}$. Cependant, le phénomène de fluorescence observé pour ces hydrates masque totalement les signaux Raman (Figure IV.12a). Cet effet parasite a déjà été observé par *Hester et al. (2007)*, sur des hydrates « jaunes » d'origine thermogénique provenant de Barkley Canyon (marge de Cascadie, large de l'île de Vancouver, Canada). Afin de contourner ce problème analytique, le choix a été porté sur l'utilisation de la micro-spectroscopie Raman UV, avec un spectromètre LABRAM HR 800 UV (Jobin-Yvon), au laboratoire de Spectrochimie Infra-rouge et Raman (LASIR) de l'Université de Lille. La lumière excitatrice, produite dans ce cas par un laser MBD-266 (Coherent), a une longueur d'onde de 266 nm (UV). La figure IV.12b représente un spectre Raman caractéristique des hydrates de la Mer de Marmara, obtenu à pression atmosphérique et à -140°C dans le domaine spectral $500\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$.

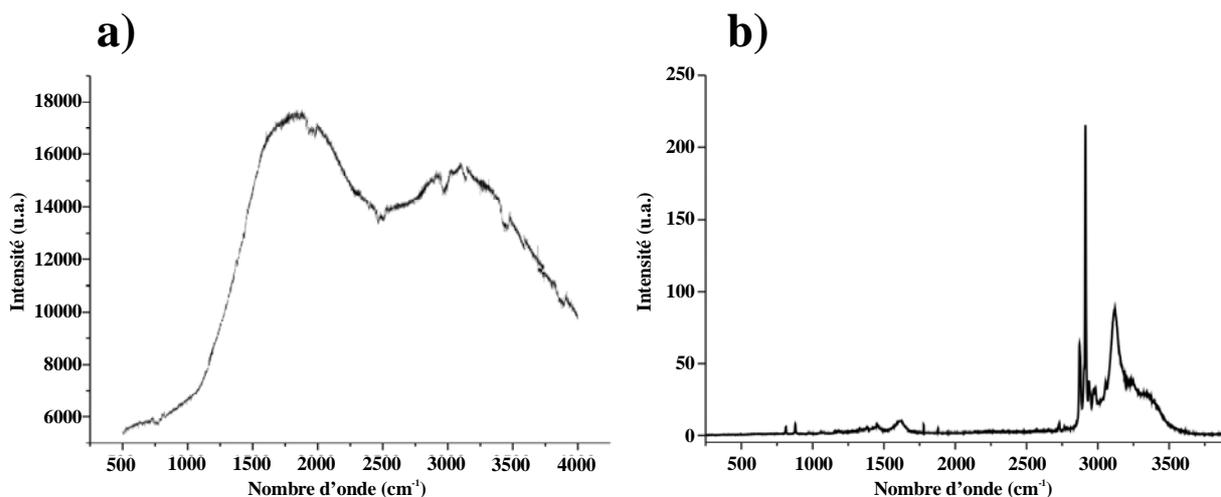


Figure IV.12 : a) Spectre Raman d'un hydrate de la mer de Marmara obtenu à 514,5 nm, masqué par le phénomène de fluorescence. b) Spectre Raman de ce même hydrate obtenu à 266 nm (UV), sans problème de fluorescence.

Bien que plus complexes que ceux obtenus pour les hydrates d'origine bactérienne, les spectres Raman des hydrates de la mer de Marmara possèdent un pic intense à environ 2913 cm^{-1} , caractéristique de la vibration du méthane. Cependant d'autres pics plus faibles sont observables à différents nombres d'onde, et sont dus à la présence de composés autres que le méthane, en quantité suffisante pour pouvoir être détectés. La figure IV.13 représente la partie du spectre Raman des hydrates de la mer de Marmara entre 2800 et 3000 cm^{-1} , correspondant au domaine spectral des elongations C–H des hydrocarbures. A l'image des spectres obtenus pour les hydrates Africains et Norvégiens, le spectre des hydrates de la mer de Marmara possède deux pics à ~ 2903 et $\sim 2913\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes correspondent aux vibrations du méthane dans l'hydrate, mais les intensités des deux bandes sont inversées par rapport aux hydrates d'origine bactérienne. Le rapport des intensités intégrées des deux pics ($2903:2913\text{ cm}^{-1}$), égal 0,3, nous permet d'affirmer que ces hydrates cristallisent dans une structure type II. Alors que pour une structure type I, ce rapport est de l'ordre de 3, pour une structure type II il doit être inférieur à 0,5. En effet, dans cette structure il y a deux fois plus de petites cages que de grandes cages. Le rapport des intensités intégrées des deux pics ($2903/2913\text{ cm}^{-1}$) devrait donc être de 0,5 pour un hydrate de méthane de structure II, vision purement théorique puisque le méthane seul ne forme que des hydrates de structure I. En revanche, dans les hydrates naturels, le méthane est piégé avec des hydrocarbures plus lourds, tels que l'éthane, le propane ou l'iso-butane. La taille de ces hydrocarbures les empêche en revanche de stabiliser les petites cages de la structure II. Le méthane occupe donc préférentiellement les petites cages, et complète les grandes cages restées vacantes. Ainsi l'intensité de la bande à $\sim 2913\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux elongations des liaisons C–H du méthane dans les petites cages (5^{12}), représente plus du double de celle de la bande de ces elongations dans les grandes cages à $\sim 2903\text{ cm}^{-1}$ ($5^{12}6^4$). Alors que les hydrates de structure I sont souvent caractéristiques d'une origine bactérienne du méthane, la structure II est généralement associée à des

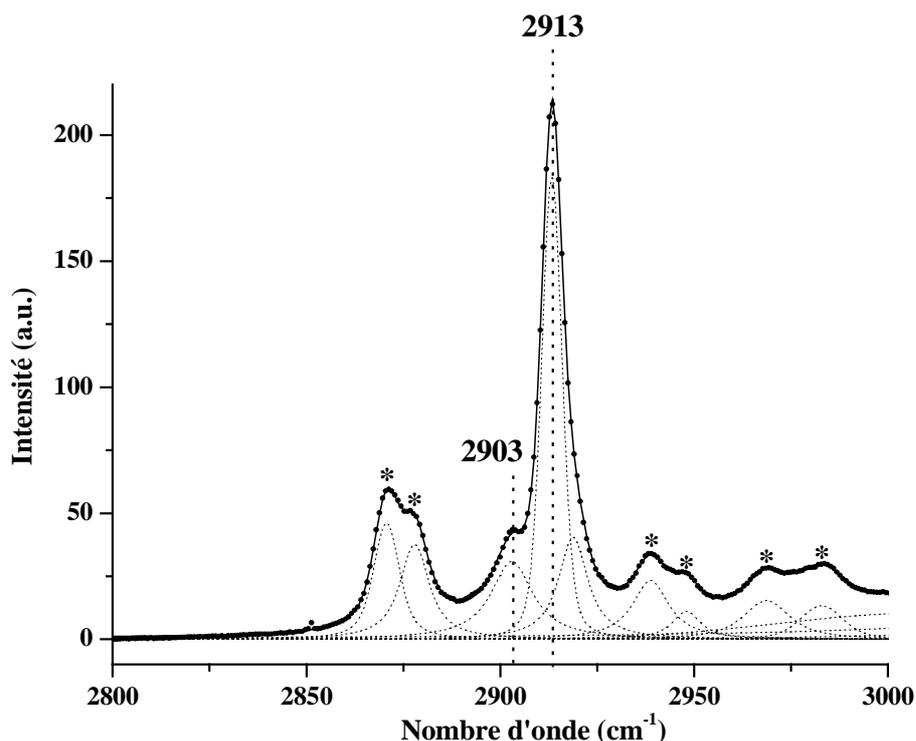


Figure IV.13 : Détails du spectre Raman des hydrates de Marmara dans le domaine spectral 2800-3000 cm^{-1} . Les bandes à 2903 et 2913 cm^{-1} correspondent respectivement aux élongations des liaisons C-H du méthane dans les grandes cages ($5^{12}6^4$) et dans les petites cages (5^{12}) d'hydrates de structure II. Les astérisques correspondent aux élongations des liaisons C-H des hydrocarbures plus lourds (C_2H_6 , C_3H_8 et $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$).

hydrates d'origine thermogénique, et a plus rarement été observée. Des hydrates de structure type II ont cependant été récupérés dans le Golfe du Mexique (Brooks *et al.*, 1984; Brooks *et al.*, 1986), en mer Caspienne (Ginsburg *et Soloviev*, 1998) ou au large de l'île de Vancouver, sur la partie nord de la marge de Cascadie (Barkley Canyon) (Hester *et al.*, 2007), ces derniers étant également associés à des hydrates de structure H plus complexe (Lu *et al.*, 2007). Les astérisques sur la figure IV.13 marquent les bandes provenant certainement des élongations des liaisons C-H de l'éthane, du propane et de l'iso-butane.

La Figure IV.14 représente la partie du spectre Raman de 750 à 1050 cm^{-1} , correspondant au domaine spectral des élongations des liaisons C-C. La bande à $\sim 812 \text{ cm}^{-1}$ correspond à l'élongation symétrique de ces liaisons pour l'iso-

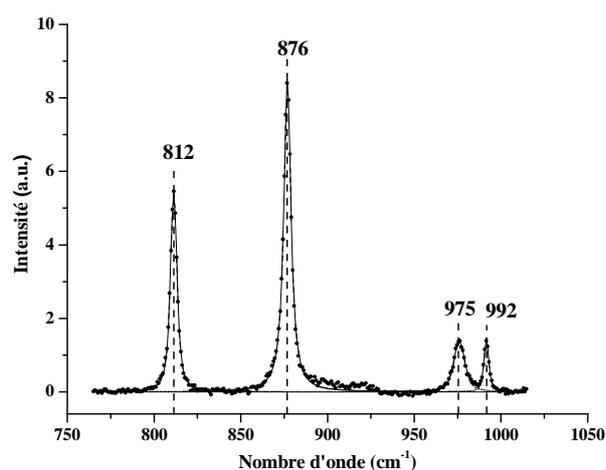


Figure IV.14 : Partie du spectre Raman correspondant aux élongations C-C de l'iso-butane (812 cm^{-1}), du propane (876 cm^{-1}) et de l'éthane (992 cm^{-1}).

butane (mode ν_7) piégé dans les grandes cages de l'hydrate de structure II (Schicks *et al.*, 2006; Hester *et al.*, 2007; Uchida *et al.*, 2007), alors que la bande correspondant à cette vibration pour l'iso-butane en phase gazeuse est attendue à $798,9 \text{ cm}^{-1}$ (Subramanian *et Sloan*, 2002). La seconde bande observée à $\sim 876 \text{ cm}^{-1}$ correspond quant à elle aux élongations C–C du propane (Kawamura *et al.*, 2006; Hester *et al.*, 2007), alors que celle à $\sim 992 \text{ cm}^{-1}$ peut clairement être attribuée à l'éthane (Uchida *et al.*, 2002; Hester *et al.*, 2007). Ces molécules occupent les grandes cages de la structure II. L'absence de pic à 1001 cm^{-1} , correspondant à la vibration de l'éthane dans les grandes cages de la structure I confirme la seule existence d'hydrates de structure II dans les échantillons de la Mer de Marmara. En revanche, le pic à $\sim 975 \text{ cm}^{-1}$ n'a pas encore pu être identifié, bien que déjà observé par Uchida *et al.* (2007). Ces résultats confirment que l'éthane, le propane et l'iso-butane sont présents dans les grandes cages $5^{12}6^4$ de la structure II. Les différences d'intensité entre les pics de l'éthane, de l'iso-butane et du propane sont en accord avec les différences de concentration entre des trois gaz dans les hydrates de la mer de Marmara. L'éthane est en effet moins abondant que l'iso-butane, qui est lui-même en quantité inférieure à celle du propane. Cependant, de légères variations de ces intensités sont observables sur différents spectres, suggérant une certaine hétérogénéité des échantillons.

Le dioxyde de carbone, présent à hauteur de 4%, a également pu être identifié. Les bandes correspondant aux élongations des liaisons O–C–O (mode ν_1) et à l'harmonique de torsion de ces liaisons (mode $2\nu_2$) apparaissent pour les mêmes nombres d'onde que le dioxyde de carbone présent dans les hydrates de la marge du Congo-Angola (~ 1274 et $\sim 1377 \text{ cm}^{-1}$) (Figure IV.15). La bande à $\sim 1328 \text{ cm}^{-1}$ n'a quant à elle pas pu être attribuée. En revanche, les bandes observées à ~ 2570 et $\sim 3052 \text{ cm}^{-1}$ pour les trois hydrates d'origine bactérienne et attribuées aux harmoniques de vibration ν_4 et ν_2 du méthane sont aussi repérables sur les spectres des hydrates de la mer de Marmara (Figure IV.16a et b).

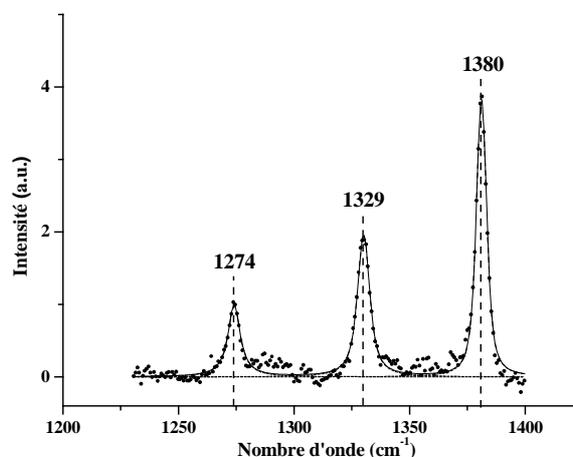


Figure IV.15 : Bandes Raman à ~ 1274 et $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ caractéristiques des vibrations du dioxyde de carbone.

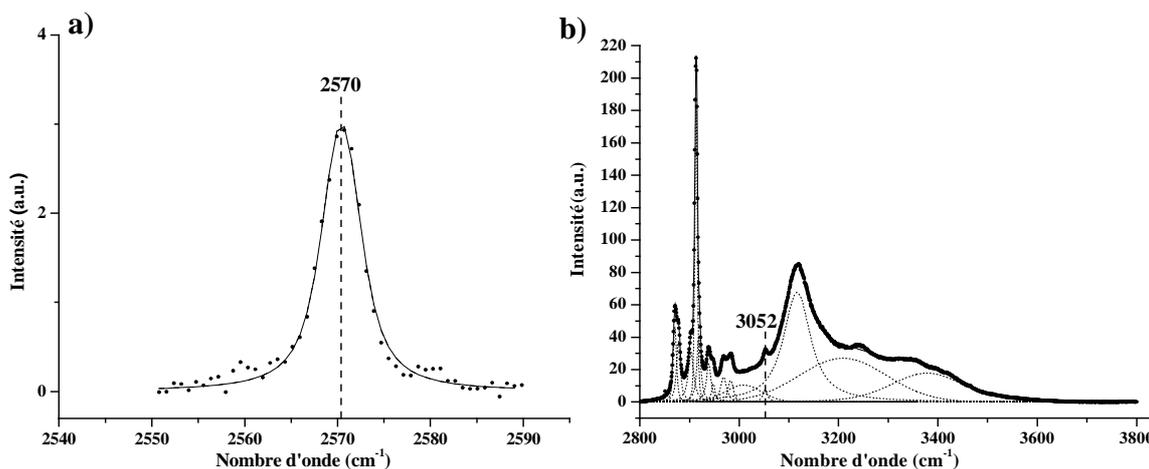


Figure IV.16 : a) Bande Raman correspondant à l'harmonique de la vibration ν_4 (torsion) triplement dégénérée du méthane à $\sim 2570 \text{ cm}^{-1}$. b) Bande Raman correspondant à l'harmonique de vibration ν_2 (torsion) doublement dégénérée du méthane à $\sim 3052 \text{ cm}^{-1}$ pour les hydrates de la Mer de Marmara.

II.2.2. Spectres Raman du propane et de l'iso-butane

Afin de mieux identifier les pics du propane et de l'iso-butane présents dans les hydrates de la mer de Marmara, des analyses ont été tentées sur des hydrates synthétiques de propane et d'iso-butane. Pour synthétiser les hydrates, de la glace est placée, en présence de gaz dans une cellule inox. Cette cellule est maintenue à basse température en chambre froide afin de permettre la formation de l'hydrate. Cependant, la formation d'échantillons synthétiques en flacon inox n'étant pas concluante, la synthèse d'hydrate a été réalisée directement in-situ, dans la platine LINKAM positionnée sur le porte échantillon du microscope. Pour ce faire, un dépôt de glace est réalisé dans la platine refroidie et une pression de propane ou d'iso-butane supérieure à la pression de stabilité de l'hydrate est appliquée dans la cellule afin de synthétiser de l'hydrate en faible quantité.

L'analyse Raman des composés formés à partir du propane semble être caractéristique de la formation d'hydrate, en témoigne la présence d'un pic à $\sim 872 \text{ cm}^{-1}$, proche du pic du propane observé $\sim 876 \text{ cm}^{-1}$ pour les hydrates de la mer de Marmara et correspondant aux élongations C–C du propane (Kawamura *et al.*, 2006; Hester *et al.*, 2007). Sur la figure IV.17, les spectres Raman des hydrates de la mer de Marmara sont comparés aux hydrates de synthèse.

Dans le domaine spectral $2600\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$, les spectres des hydrates de Marmara comportent cinq pics à $2654, 2721, 2728, 2763$ et 2780 cm^{-1} (Figure IV.17a) et la comparaison avec l'hydrate de propane montre que ceux situés à $2654, 2728$ et 2763 cm^{-1} proviennent vraisemblablement des vibrations des liaisons du propane présent dans les échantillons de la mer de Marmara. Sur la figure IV.17b, le pic observé à $\sim 2869 \text{ cm}^{-1}$ à la fois pour les hydrates de la mer de Marmara et pour les hydrates synthétiques provient très certainement des élongations des liaisons C–H du propane, en accord avec les données présentées par Schicks *et al.* (2006) et Uchida *et al.* (2007). Le pic à 2875 cm^{-1} , identifié sur les spectres des échantillons

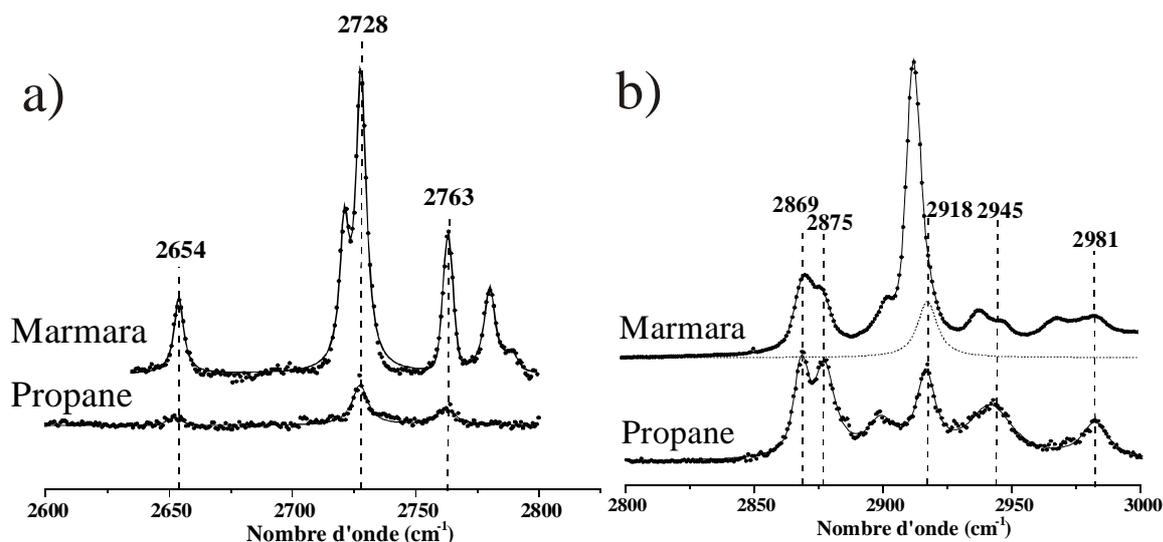


Figure IV.17 : Détails des spectre Raman des hydrates de Marmara comparés aux spectres des hydrates de propane synthétiques (a) dans le domaine spectral 2600-2800 cm^{-1} et (b) dans le domaine spectral 2800-3000 cm^{-1} .

naturels, semble également provenir du propane, mais une contribution de l'iso-butane est également possible puisqu'une transition Raman pour ce gaz est attendue à $\sim 2872 \text{ cm}^{-1}$ (Uchida *et al.*, 2007). Le pic à $\sim 2945 \text{ cm}^{-1}$ a également été observé par Schicks *et al.* (2006), mais ne coïncide pas parfaitement avec un pic des hydrates naturels. La figure IV.17b montre également un pic à $\sim 2918 \text{ cm}^{-1}$ sur le spectre des hydrates naturels après déconvolution. Cette raie semble provenir du propane, et se superpose au pic du méthane à 2913 cm^{-1} . Il n'a cependant pas encore été rapporté dans la littérature. Enfin, la comparaison des spectres d'hydrates naturels et synthétiques nous permet également d'attribuer le dernier pic à 2981 cm^{-1} à une vibrations du propane.

La même expérience a été menée avec de l'iso-butane, mais dans ce dernier cas, les spectres Raman obtenus ne coïncident pas avec les spectres d'hydrate d'iso-butane attendus. En effet, le pic attendu à $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique des élongations C-C est en fait décalé vers des nombres d'onde plus faibles et apparaît vers 794 cm^{-1} . Tenant compte de la faible température d'analyse, et par comparaison avec les données établies par Uchida *et al.* (2007) pour l'iso-butane gazeux, liquide et sous forme d'hydrate, les spectres obtenus dans notre cas et présentés sur la figure IV.18 correspondent à l'iso-butane en phase liquide. Cependant, les raies de l'iso-butane liquide à 2716 et 2774 cm^{-1} sont proches des deux pics observés pour les hydrates de Marmara à 2721 et 2780 cm^{-1} , ce qui nous

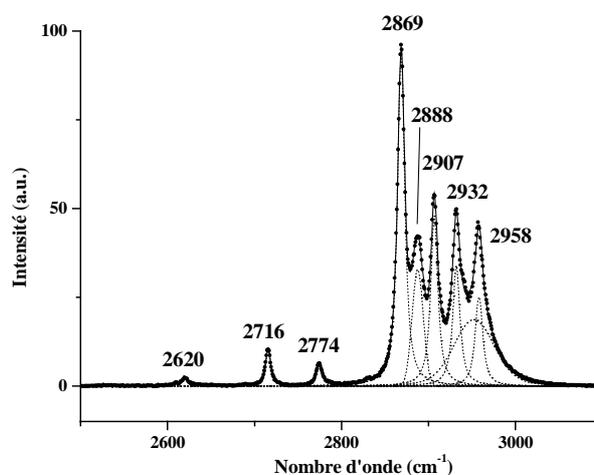


Figure IV.18 : Détail du domaine spectral 2800-3000 cm^{-1} du spectre Raman de l'iso-butane liquide.

permet de penser que ces pics correspondent à des transitions Raman de l'iso-butane dans les échantillons naturels. De même, les pics à 2937 et 2967 cm^{-1} observables sur la figure IV.17b et non attribués au propane semblent être dus à l'iso-butane. *Uchida et al. (2007)* ont en effet observé ces vibrations à 2938 et 2969 cm^{-1} pour un hydrate d'iso-butane, alors que ces raies sont décalées à 2932 et 2958 cm^{-1} pour l'iso-butane en phase liquide.

Bien que la synthèse d'échantillons d'hydrates synthétiques de propane et d'iso-butane ne soit pas complètement concluante, ces premiers résultats permettent d'affirmer que certains des spectres Raman des hydrates de la mer de Marmara sont dus aux vibrations du propane et de l'iso-butane présents dans les cages de l'hydrate.

III. Etude des hydrates des marges africaines par diffraction de rayons X synchrotrons

Une étude complémentaire a été menée par diffraction X synchrotron pour les hydrates des marges du Nigeria et du Congo-Angola. Celle-ci a permis de confirmer leur structure et d'apporter des informations complémentaires sur ces hydrates (taille de leur maille élémentaire et expansivité thermique). Cette étude a été menée à l'ESRF à Grenoble sur la ligne de lumière ID31, dont la longueur d'onde est $\lambda = 0.8002 \text{ \AA}$.

III.1. Structure cristallographique des hydrates des marges africaines

Les figures IV.19a et b représentent les diffractogrammes caractéristiques des hydrates de la marge du Nigeria et du Congo-Angola obtenus à 90K et pression atmosphérique. L'exploitation de ces données de diffraction de cinq échantillons provenant de la marge du Congo-Angola (ZaiAngo) et trois de la marge de Nigeria (NERIS II) a été effectuée par la méthode de Rietveld grâce au logiciel GSAS (*Larson et Von Dreele, 1994*). Cette analyse repose sur la comparaison des diffractogrammes observés et ceux calculés à partir d'une hypothèse structurale de départ correcte. Nous avons ainsi émis l'hypothèse de la présence d'hydrates de structure I, précédemment déterminée par spectroscopie Raman, et de glace, inévitablement présente dans les échantillons. Cette glace peut se former durant la remontée des échantillons lorsque les conditions de pression et de température ne correspondent plus aux conditions de stabilité des hydrates. La réaction endothermique de dissociation des hydrates peut sensiblement abaisser la température des sédiments et entraîner la transformation de l'eau, provenant de leur décomposition partielle, en glace. Cette glace peut aussi provenir de l'eau interstitielle associée aux hydrates dans les sédiments et transformée en glace par l'azote liquide utilisée pour la conservation des échantillons. Le logiciel GSAS a permis l'affinement des histogrammes grâce aux paramètres structuraux initiaux imposés au logiciel, et correspondant aux détails des atomes, du nombre de positions équivalentes, des coordonnées des positions équivalentes et de l'occupation des différents sites par les atomes de la glace et de l'hydrate de structure I.

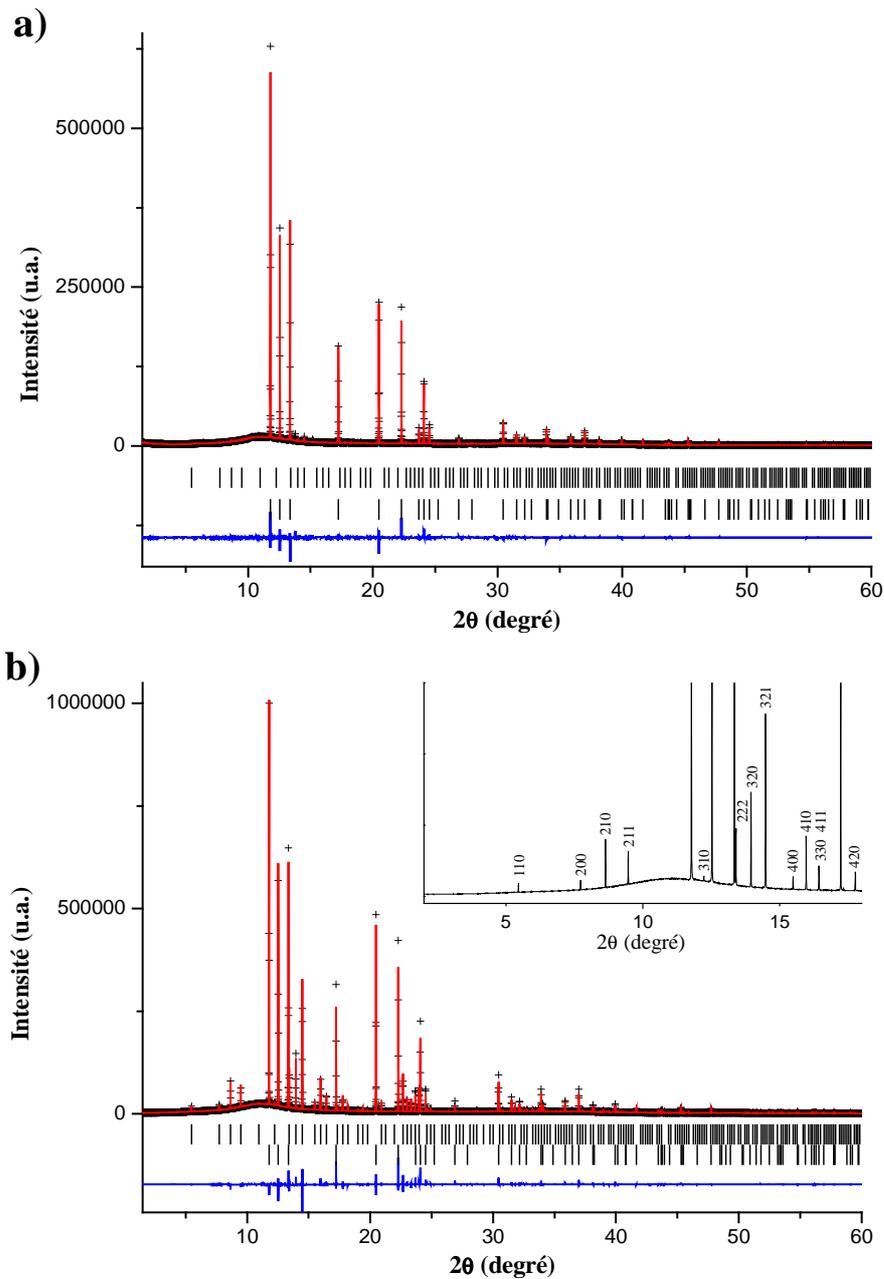


Figure IV.19 : Profils de diffraction de rayons X des échantillons provenant des marges du Nigeria (a) et du Congo-Angola (b). La ligne bleue correspond à la différence entre les profils observés (signes plus) et calculés (lignes rouges). Les marques verticales supérieures sur chaque spectre indiquent les positions des réflexions de l'hydrate de type I, et les marques inférieures celles de la glace hexagonale. L'encart supérieur droit du spectre b correspond au zoom du profil indiquant les indexes de Miller des premiers pics de diffraction de la phase hydrate.

La structure de la glace Ih est hexagonale et appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$, alors que l'hydrate sI, composé de deux dodécaèdres pentagonaux formés de douze pentagones, et de six tétrakaidécaèdres contenant douze pentagones et deux hexagones, cristallise dans une structure cubique appartenant au groupe d'espace $Pm\bar{3}n$. Les paramètres utilisés pour les affinements de la structure de la

glace sont reportés dans le tableau IV.2 et ceux correspondant à l'hydrate de structure I sont résumés dans le tableaux IV.3. Après affinement par la méthode de Rietveld, 694 réflexions correspondant à l'hydrate sI ont été détectées par le programme et 145 pour la glace Ih pour les échantillons NERIS II (Marge Nigérienne). De même, 669 réflexions sont observables pour l'hydrate sI et 135 pour la glace Ih pour les échantillons ZaiAngo (Marge Congo-Angola). Les faibles différences entre les diffractogrammes observés et ceux calculés par le programme, représentées par les variations de la ligne bleue sur la figure IV.9, montrent que nous sommes en présence de seulement deux phases indépendantes principales, la glace et l'hydrate sI. Le facteur de fiabilité R_{wp} , qui donne une estimation de la fiabilité et doit être le plus faible possible, varie entre 4,86 et 5,77% pour les cinq échantillons ZaiAngo et entre 4,88 et 5,29% pour les trois échantillons NERIS II étudiés. Cependant, quelques pics supplémentaires présents sur les spectres des échantillons NERIS II sont dus à la présence de quartz, de calcite et de pyrite. Ces minéraux sont caractéristiques des sédiments marins et ont également été observés dans des échantillons de sédiments associés aux hydrates de la marge du Congo-Angola (Charlou *et al.*, 2004). L'affinement par la méthode de Rietveld permet également de calculer la proportion de chaque phase dans l'échantillon analysé, par la comparaison du diffractogramme expérimental et des diffractogrammes théoriques calculés par le logiciel puisque l'intensité des pics de diffraction observés est proportionnelle à la quantité de phase présente dans l'échantillon. Les affinements ont ainsi permis de montrer que la glace est présente en grande quantité dans tous les échantillons étudiés, variant entre ~74 et ~98%. Une étude menée par Bohrmann *et al.* (2007) sur la préservation d'hydrates échantillonnés sur Hydrate Ridge durant le Leg ODP 204 montre que la quantité de glace associée à leurs échantillons est comparable aux valeurs rapportées ici, variant entre 32 et 98% avec une valeur moyenne de 83%.

Atome	Nombre de positions	Coordonnées des positions équivalentes			Occupation
		x	y	z	
O (1)	4	1/3	2/3	0.07313	1.000
H (1)	4	1/3	2/3	0.20755	0.500
H (2)	12	0.45321	0.90642	0.02745	0.500

Tableau IV.2 : Détails des atomes d'oxygène et d'hydrogène, du nombre de positions équivalentes, des coordonnées des positions équivalentes et de l'occupation des atomes pour la glace Ih.

Atome	Nombre de positions	Coordonnées des positions équivalentes			Occupation
		x	y	z	
O (1)	6	0.00000	0.50000	0.25000	1.000
O (2)	16	0.18471	0.18471	0.18471	1.000
O (3)	24	0.00000	0.30955	0.11656	1.000
H (1)	16	0.23234	0.23234	0.23234	0.500
H (2)	24	0.00000	0.42856	0.20416	0.500
H (3)	24	0.00000	0.38217	0.15927	0.500
H (4)	24	0.00000	0.31846	0.03455	0.500
H (5)	48	0.06875	0.26795	0.13834	0.500
H (6)	48	0.11554	0.22774	0.15874	0.500
C (1)	2	0.00000	0.00000	0.00000	1.000
H (7)	48	0.01100	0.03186	0.05178	0.148
C (2)	6	0.25000	0.50000	0.00000	1.00
H (8)	48	0.28690	0.53680	0.03690	0.285
H (9)	48	0.31380	0.50000	0.00000	0.285
H (10)	48	0.25000	0.56400	0.00000	0.285

Tableau IV.3 : Détails des atomes d'oxygène et d'hydrogène, du nombre de positions équivalentes, des coordonnées des positions équivalentes et de l'occupation des atomes pour l'hydrate de structure I.

III.2. Maille élémentaire et expansivité thermique des hydrates

Alors que de nombreuses propriétés des hydrates sont similaires à celles de la glace Ih, les interactions des molécules de gaz piégées par les molécules d'eau, composant la structure des cages, sont responsables de déviations significatives de certaines propriétés des hydrates par rapport à la glace. Ainsi, la conductivité thermique des hydrates est cinq fois inférieure à celle de la glace Ih (*Stoll et Bryan, 1979*), en raison de la dispersion des phonons causée par les molécules de gaz (*Tse et al., 2001*). Outre les différences considérables de la conductivité thermique entre la glace et les hydrates, l'expansivité thermique de ces derniers est également sensiblement différente de celle de la glace. L'expansivité thermique représente la variation du volume de la maille élémentaire de l'hydrate ou de la glace avec l'augmentation de la température. *Tse (1987)* montra que les hydrates ont une expansivité thermique bien supérieure à celle de la glace, plus spécialement en dessous de 200 K en raison de la plus grande anharmonicité des vibrations des molécules piégées dans les hydrates. L'étude de l'expansivité thermique des hydrates est nécessaire à l'amélioration des modèles thermodynamiques utilisés pour la prédiction des conditions de pression et de température de stabilité des hydrates. Même si le modèle développé par *Van*

der Waals et Platteeuw (1959) procure de bon résultats pour les prédictions de stabilité des hydrates, sans tenir compte des distorsions possibles des mailles des hydrates, *Ballard (2001)* a démontré que de petites variations de mailles sont suffisantes pour entraîner des variations significatives des conditions de température et pression de formation des hydrates. Pour les hydrates de méthane, ces variations de conditions de stabilité peuvent atteindre 15% à haute pression (>100MPa) pour des variations de maille de l'ordre de 1,5%. Les limites du modèle de Van der Waals et Platteeuw sont, au moins en partie, dues au fait de l'ignorance des variations possibles du volume (donc du paramètre de maille) des hydrates. Ces variations de maille élémentaire sont dépendantes de la température, de la pression et de la nature des molécules piégées. Les critères de maille et d'expansivité thermique des hydrates naturels, complémentaires aux données acquises sur des hydrates synthétiques (*Shpakov et al., 1998; Udachin et al., 2001; Ogienko et al., 2006; Takeya et al., 2006*), sont nécessaires à l'amélioration des prédictions thermodynamiques des équilibres de phase des hydrates. Ces données permettent de mieux comprendre les interactions intermoléculaires entre les molécules d'eau et les molécules de gaz, ainsi que les mouvements vibratoires de ces dernières.

Cinq échantillons provenant de la marge du Congo-Angola et trois de la marge du Nigeria ont été étudiés par diffraction X synchrotron à 90 K. Les tailles des mailles calculées pour ces échantillons d'après l'affinement par la méthode Rietveld sont rapportées dans le tableau IV.4. Pour l'affinement des mailles des hydrates, les valeurs de mailles de la glace Ih, fixées à $a = 4,496385 \text{ \AA}$ et $c = 7,32010 \text{ \AA}$, sont tirées des travaux de *Röttger et al. (1994)*. Les hydrates ZaiAngo (marge du Congo-Angola) et NERIS II (marge Nigérienne) ont une valeur de maille moyenne respective de 11,8646 (39) et 11,8619 (23) \AA . L'erreur signalée entre parenthèse correspond à la déviation standard par rapport à la moyenne. Cependant, quelques dispersions de a , correspondant à environ 0,08% du paramètre de maille, sont observables pour des échantillons d'un même lieu de prélèvement (Tableau IV.4). Ces légères variations peuvent provenir d'une certaine hétérogénéité de composition des échantillons, comme nous l'avons déjà observé durant l'étude de

Lieu de prélèvement	Echantillons	$a_{sl \text{ hydrate}} (\text{\AA})$	WRp
<i>ZaiAngo (marge du Congo-Angola)</i>	ZA_05	11,860361 (30)	0,0538
	ZA_06kin	11,874836 (44)	0,0589
	ZA_10	11,868950 (47)	0,0486
	ZA_12kin	11,869680 (54)	0,0504
	ZA_16	11,862469 (34)	0,0486
	ZA_18	11,861779 (34)	0,0577
<i>NERIS II (marge du Nigeria)</i>	NE_06	11,860048 (203)	0,0488
	NE_09	11,864455 (70)	0,0513
	NE_11	11,861375 (52)	0,0529

Tableau IV.4 : Paramètres de mailles des hydrates des marges du Congo-Angola et du Nigeria obtenues à pression atmosphérique et à 90 K. Les erreurs entre parenthèses correspondent à deux fois la valeur des la déviation standard estimée par le logiciel GSAs.

ces échantillons par spectroscopie Raman (Chazallon *et al.*, 2007). Nous ne pouvons cependant pas exclure quelques variations inhérentes aux légères imperfections de mesures.

Les valeurs moyennes des paramètres de mailles des hydrates Africains sont comparables aux données rapportées pour des hydrates de méthane naturels provenant de la marge de Cascadie (Pacifique) (Yousuf *et al.*, 2004), de la mer de Okhotsk (Takeya *et al.*, 2006) ou pour des hydrates synthétiques (Kirchner *et al.*, 2004; Ogienko *et al.*, 2006). Tous ces paramètres sont comparés sur la figure IV.20. Les

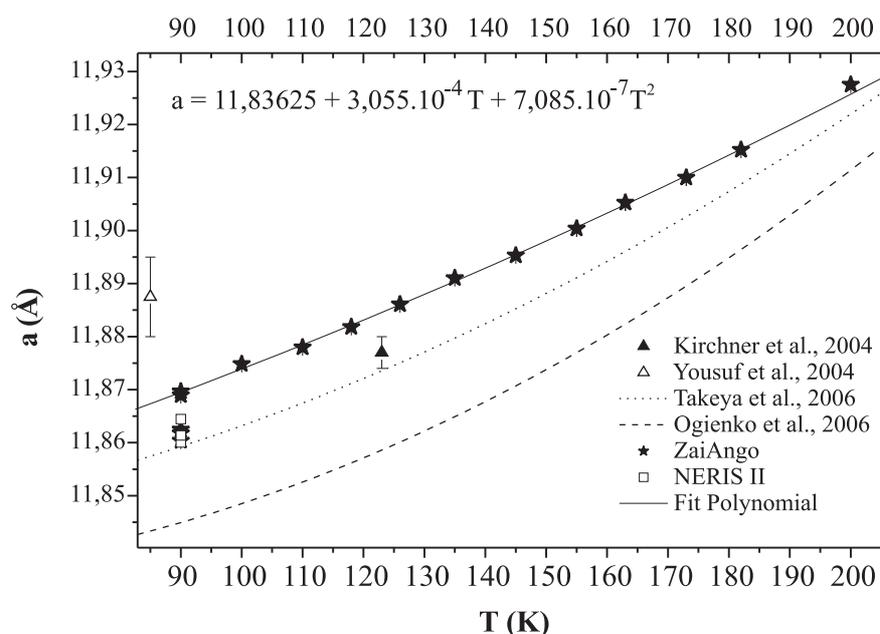


Figure IV.20 : Comparaison des paramètres de maille des hydrates ZaiAngo et NERIS II avec les paramètres de maille d'hydrates naturels de la marge de Cascadie (Yousuf *et al.*, 2004), de la mer de Okhotsk (Takeya *et al.*, 2006) et d'hydrates de méthane synthétiques (Kirchner *et al.*, 2004; Ogienko *et al.*, 2006). Cette figure représente également l'expansivité des paramètres de maille des hydrates ZaiAngo en fonction de la température.

paramètres de mailles des hydrates synthétiques (Kirchner *et al.*, 2004; Ogienko *et al.*, 2006) sont globalement inférieurs d'environ 0,02 Å par rapport à ceux calculés pour les hydrates de la marge Africaine, alors que les hydrates de la marge de Cascadie (Yousuf *et al.*, 2004) ont une taille de maille légèrement plus élevée. Enfin, les échantillons naturels de la mer de Okhotsk (Takeya *et al.*, 2006) ont des valeurs de paramètre de maille relativement comparables à celles des hydrates de la marge Africaine. Tous les hydrates naturels sont caractérisés par la présence de méthane, mélangé à d'autres composés en faibles quantités, comme H₂S, CO₂ et d'autres hydrocarbures plus lourds, souvent présents à l'échelle de traces. Les hydrates de la marge de Cascadie mesurés par Yousuf *et al.* (2004) possèdent ainsi 97,4% de CH₄, mélangé à 2,6% de H₂S et des traces de CO₂, C₂H₆ ou C₃H₈. De même, les hydrates ZaiAngo ne sont pas non plus des hydrates de méthane purs puisqu'ils sont composés d'un mélange de 99,1% de CH₄ et 0,8% de CO₂ (Charlou *et al.*, 2004), et les hydrates de la mer de Okhotsk renferment quant à eux entre 1,7 et 3,4% de CO₂ et des traces de H₂S (Takeya *et al.*, 2006). Nos hydrates présentent des similitudes importantes de

composition et de taille avec les hydrates de la mer de Okhotsk et les hydrates synthétiques. *Takeya et al. (2005a)* ont montré que le paramètre de maille d'hydrates de CH₄ + CO₂ est indépendant de leur composition, donc de la quantité de CO₂ enfermé dans l'hydrate. La situation peut sembler différente pour les hydrates contenant un mélange CH₄ + H₂S, puisque les valeurs rapportées par *Yousuf et al. (2004)* pour des hydrates contenant 2,6 % de H₂S sont considérablement différentes de celles obtenues pour les hydrates naturels de la marge Africaine ou de la mer de Okhotsk, ou pour les hydrates synthétiques. Outre la considération de la taille des molécules, des interactions spécifiques entre les molécules de gaz elles-mêmes et entre ces molécules de gaz et les molécules d'eau de la structure peuvent contribuer à cet effet. Cependant, des travaux supplémentaires de diffraction haute résolution sur des hydrates synthétiques CH₄ + H₂S sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

L'expansivité thermique (augmentation du paramètre de maille avec la température) des hydrates ZaiAngo est également rapportée sur la figure IV.20 entre 90 et 200 K. Elle est comparée aux courbes d'expansion des paramètres de mailles d'hydrates synthétiques (*Ogienko et al., 2006*) et d'hydrates naturels de la mer de Okhotsk (*Takeya et al., 2006*). L'évolution du paramètre de maille des hydrates ZaiAngo en fonction de la température suit l'équation :

$$a(T) = 11,83625 (17) + 3,055 (23) \times 10^{-4}T + 7,085 (81) \times 10^{-7}T^2 (\text{Å})$$

Le coefficient de corrélation de cette courbe de tendance est de 0,99901. Les coefficients d'expansivité thermique des hydrates ZaiAngo peuvent ainsi être déduits de cette équation grâce à la relation :

$$\alpha_a = 1/(a(T)) \times da/dT$$

Dans le tableau IV.5, les coefficients d'expansivité thermique des hydrates de la marge du Congo-Angola sont comparés aux coefficients d'hydrates synthétiques (*Shpakov et al., 1998; Ogienko et al., 2006*) et de la glace Ih (*Röttger et al., 1994*) pour des températures de 100, 150 et 200 K.

Ces coefficients obtenus pour les hydrates ZaiAngo sont comparables à ceux rapportés pour des hydrates de méthane synthétiques, surtout à basse température, mais sont supérieurs à ceux de la glace. Ces résultats confirment le fait que l'expansivité thermique des hydrates est dominée par les interactions intermoléculaires entre les molécules invitées et les molécules d'eau de la structure de l'hydrate. Cette différence entre hydrates et glace se réduit à mesure que la température augmente. A basse température, l'importante expansivité thermique de l'hydrate par rapport à la glace est due aux vibrations des molécules de gaz dans les cages et aux interactions moléculaires entre les les molécules de gaz et les molécules d'eau des cages. Lorsque la température augmente, la taille des cages augmente également, réduisant ainsi les intérations intermoléculaires et la restriction des vibrations des molécules de gaz. L'expansivité thermique des hydrates est ainsi largement dominée par les vibrations des molécules d'eau à haute température, et n'est donc pas très différente de celle de la glace (*Tse et al., 1987*). *Shpakov et al.(1998)* ont montré que l'expansivité des hydrates diminue au-dessus de la température de dissociation des hydrates (~193 K). Les différences des coefficients à 200 K pour les différents hydrates peut refléter l'effet de la taille des cristaux sur le phénomène d'auto-préservation des hydrates (*Takeya et al., 2005b*). Ce phénomène permet un ralentissement de la dissociation des hydrates grâce au développement d'une couche de glace autours des

			T (K)		
			100	150	200
Hydrate ZaiAngo ZA_06kin		α_a	37,6	43,5	49,4
Hydrate de CH ₄ synthétique	<i>Ogienko et al. (2006)</i>	α_a	32,2	53	73,5
Hydrate de CH ₄ synthétique	<i>Shpakov et al. (1998)</i>	α_a	34,7	49,6	64,5
Glacé Ih pure	<i>Rottger et al. (1994)</i>	α_a	11,9	25,0	38,1
	<i>Rottger et al. (1994)</i>	α_c	12,9	25,5	38,2

Tableau IV.5 : Coefficients d'expansivité thermique (en K^{-1} , $\times 10^{-6}$) des hydrates ZaiAngo calculés à 100, 150 et 200 K, et comparés à ceux obtenus pour des hydrates synthétiques (Shpakov et al., 1998; Ogienko et al., 2006) et pour la glace (Röttger et al., 1994).

cristaux qui limite la diffusion du gaz issu de la dissociation. Puisque la dissociation des hydrates est essentiellement dominée par la diffusion du méthane à travers ces couches de glace, sa décomposition aura lieu à différentes températures selon la taille des cristaux (voir chapitre V). Ceci peut ainsi affecter l'expansivité thermique des hydrates lorsque la poudre étudiée contient des tailles de cristaux différents.

La différence des coefficients d'expansivité thermique entre les hydrates synthétiques et naturels est davantage prononcée à haute température. Nous ne savons pas actuellement si ceci est spécifique aux hydrates naturels contenant des mélanges de gaz, ou provient d'incertitudes de mesures trop importantes en raison de l'intense dissociation de l'hydrate ZaiAngo au-dessus de 190 K.

Les données obtenues par diffractions de rayon X synchrotrons ont fait l'objet d'un article publié dans *Geophysical Research Letters* (2007) (voir Annexe I) et figurent dans les *Highlights 2007* de l'ESRF (voir Annexe V)

IV. Conclusion

La micro-spectroscopie Raman, ainsi que la diffraction de rayons X synchrotrons sont des techniques analytiques performantes, permettant l'analyse détaillée des caractéristiques moléculaires des hydrates de gaz.

Les analyses par micro-spectroscopie Raman nous ont ainsi permis de montrer que :

- Les hydrates des marges Africaine et Norvégienne cristallisent dans une structure sI, en accord avec la composition moléculaire et isotopique des gaz qui les constituent.
- les hydrates thermogéniques de la mer de Marmara cristallisent dans une structure cubique type II, en raison de leur teneur significative en propane et iso-butane.

La diffraction de rayons X synchrotrons à également permis :

- De confirmer la structure moléculaire de type I des hydrates des marges du delta du Niger et du Congo-Angola.

- D'étudier les paramètres de maille des hydrates de la marge Africaine. Le paramètre de maille des hydrates semble dépendre de leur composition en gaz, la présence de molécules autres que le méthane (H_2S par exemple) pouvant induire une augmentation de leur taille de maille.
- De confirmer que l'expansivité thermique des hydrates est principalement dominée par les vibrations des molécules d'eau des cages, à des températures proches de la température de dissociation, alors qu'à plus faible température, ce sont les interactions entre les molécules de gaz et les molécules d'eau qui sont responsables de l'importante expansivité thermique des hydrates comparée à la glace.

Bien que des études complémentaires sur des hydrates synthétiques restent nécessaires à une meilleure compréhension des caractéristiques moléculaires et intermoléculaires des hydrates naturels, ces études structurales, extrapolables au comportement des hydrates dans le milieu naturel, sont utiles à l'amélioration des modèles de prédiction de leur formation et de leur stabilité.

Bibliographie

- Ballard, A.L. (2001), A Non-Ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multi-Phase Equilibria Program, Thèse, Colorado School of Mines.
- Bohrmann, G., W.F. Kuhs, S.A. Klapp, K.S. Techmer, H. Klein, M.M. Murshed, et F. Abegg (2007), Appearance and Preservation of Natural Gas Hydrate from Hydrate Ridge Sampled During ODP Leg 204 Drilling, *Marine Geology*, *244*, 1-14.
- Brooks, J.M., M.C. Kennicutt, R.R. Fay, T.J. McDonald, et R. Sassen (1984), Thermogenic Gas Hydrates in the Gulf of Mexico, *Science*, *225*, 409-411.
- Brooks, J.M., H.B. Cox, W.R. Bryant, M.C. Kennicutt II, R.G. Mann, et T.J. McDonald (1986), Association of Gas Hydrates and Oil Seepage in the Gulf of Mexico, *Organic Geochemistry*, *10*, 221-234.
- Charlou, J.L., J.P. Donval, Y. Fouquet, H. Ondreas, J. Knoery, P. Cochonat, D. Levache, Y. Poirier, P. Jean-Baptiste, E. Fourre, B. Chazallon, et ZAIROV Leg 2 Sci Party (2004), Physical and Chemical Characterization of Gas Hydrates and Associated Methane Plumes in the Congo-Angola Basin, *Chemical Geology*, *205*, 405-425.
- Chazallon, B., C. Focsa, J.L. Charlou, C. Bourry, et J.P. Donval (2007), A Comparative Raman Spectroscopic Study of Natural Gas Hydrates Collected at Different Geological Sites, *Chemical Geology*, *244*, 175-185.
- Fitch, A.N. (2004), The High Resolution Powder Diffraction Beam Line at Esrf, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, *109*, 133-142.
- Ginsburg, G.D., et V.A. Soloviev (1998), Submarine Gas Hydrates., in *Vnii Okeangeologia*, p. 216, St. Petersburg.
- Hester, K.C., R.M. Dunk, P.M. Walz, E.T. Peltzer, E.D. Sloan, et P.G. Brewer (2007), Direct Measurements of Multi-Component Hydrates on the Seafloor: Pathways to Growth, *Fluid Phase Equilibria*, *261*, 396-406.
- Kawamura, T., Y. Sakamoto, M. Ohtake, Y. Yamamoto, T. Komai, H. Haneda, J.H. Yoon, et K. Ohga (2006), Dissociation Behavior of Pellet Shaped Mixed Gas Hydrate Samples That Contain Propane as a Guest, *Energy Conversion and Management*, *47*, 2491-2498.
- Kirchner, M.T., R. Boese, W.E. Billups, et L.R. Norman (2004), Gas Hydrate Single-Crystal Structure Analyses, *Journal of the American Chemical Society*, *126*, 9407-9412.
- Kuhs, W.F., B. Chazallon, A. Klapproth, et F. Pauer (1998), Filling Isotherms in Clathrate Hydrates, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, *7*, 1147.
- Larson, A.C., et R.B. Von Dreele (1994), General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory.
- Lu, H.L., Y.T. Seo, J.W. Lee, I. Moudrakovski, J.A. Ripmeester, N.R. Chapman, R.B. Coffin, G. Gardner, et J. Pohlman (2007), Complex Gas Hydrate from the Cascadia Margin, *Nature*, *445*, 303-306.
- Ogienko, A.G., A.V. Kurnosov, A.Y. Manakov, E.G. Larionov, A.I. Ancharov, M.A. Sheromov, et A.N. Nesterov (2006), Gas Hydrates of Argon and Methane Synthesized at High Pressures: Composition, Thermal Expansion, and Self-Preservation, *Journal of Physical Chemistry B*, *110*, 2840-2846.
- Pimentel, G.C., et S.W. Charles (1963), Infrared Spectral Perturbations in Matrix Experiments, *Pure Applied Chemistry*, *7*, 111.
- Raman, C.V., et K.S. Krishnan (1928), A New Type of Secondary Radiation, *Nature*, *121*, 501.
- Rietveld, H.M. (1969), A Profil Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *Journal of Applied Crystallography*, *2*, 65.
- Röttger, K.A., A. Endriss, J. Ihringer, S. Doyle, et W. F. Kuhs (1994), Lattice Constants and Thermal Expansion of H₂O and D₂O Ice Ih between 10 and 265 K, *Acta Crystallogr. B*, *50*, 644-648.
- Schicks, J.M., R. Naumann, J. Erzinger, K.C. Hester, C.A. Koh, et E.D. Sloan (2006), Phase Transitions in Mixed Gas Hydrates: Experimental Observations Versus Calculated Data, *Journal of Physical Chemistry B*, *110*, 11468-11474.
- Shpakov, V.P., J.S. Tse, C.A. Tulk, B. Kvamme, et V.R. Belosludov (1998), Elastic Moduli Calculation and Instability in Structure I Methane Clathrate Hydrate, *Chemical Physics Letters*, *282*, 107-114.
- Sloan, E.D., et C.A. Koh (2008), *Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition*, CRC Press, Boca Raton.
- Stoll, R.D., et G.M. Bryan (1979), *Journal of Geophysical Research*, *84*, 1629.
- Subramanian, S., et E.D. Sloan (2002), Trends in Vibrational Frequencies of Guests Trapped in Clathrate Hydrate Cages, *Journal of Physical Chemistry B*, *106*, 4348-4355.
- Sum, A.K., R.C. Burruss, et E.D. Sloan (1997), Measurement of Clathrate Hydrates Via Raman Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B*, *101*, 7371-7377.
- Takeya, S., T. Uchida, Y. Kamata, J. Nagao, M. Kida, H. Minami, H. Sakagami, A. Hachikubo, N. Takahashi, H. Shoji, O. Khlystov, M. Grachev, et V. Soloviev (2005a), Lattice Expansion of Clathrate Hydrates of Methane Mixtures and Natural Gas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *44*, 6928-6931.
- Takeya, S., T. Uchida, J. Nagao, R. Ohmura, W. Shimada, Y. Kamata, T. Ebinuma, et H. Narita (2005b), Particle Size Effect of CH₄ Hydrate for Self-Preservation, *Chemical Engineering Science*, *60*, 1383-1387.

- Takeya, S., M. Kida, H. Minami, H. Sakagami, A. Hachikubo, N. Takahashi, H. Shoji, V. Soloviev, K. Wallmann, N. Biebow, A. Obzhairov, A. Salomatin, et J. Poort (2006), Structure and Thermal Expansion of Natural Gas Clathrate Hydrates, *Chemical Engineering Science*, *61*, 2670-2674.
- Tse, J.S. (1987), *Journal of Physics*, *48*, 543.
- Tse, J.S., W. R. Mckinnon, et M. Marchi (1987), Thermal-Expansion of Structure-I Ethylene-Oxide Hydrate, *Journal of Physical Chemistry*, *91*, 4188-4193.
- Tse, J.S., V.P. Shpakov, R.V. Belosludov, F. Trouw, Y.P. Handa, et W. Press (2001), *Europhysics Letters*, *54*, 354.
- Tulk, C.A., J.A. Ripmeester, et D.D. Klug (2000), The Application of Raman Spectroscopy to the Study of Gas Hydrates, *Annals of the New York Academy of Sciences*, *912*, 859-872.
- Turell, G., et J. Corset (1996), *Raman Microscopy*, 460 pp., Academic press, Cambridge.
- Uchida, T., T. Hirano, T. Ebinuma, H. Narita, K. Gohara, S. Mae, et R. Matsumoto (1999), Raman Spectroscopic Determination of Hydration Number of Methane Hydrates, *Env. Energy Eng.*, *45*, 12.
- Uchida, T., S. Takeya, Y. Kamata, I.Y. Ikeda, J. Nagao, T. Ebinuma, H. Narita, O. Zatssepina, et B.A. Buffett (2002), Spectroscopic Observations and Thermodynamic Calculations on Clathrate Hydrates of Mixed Gas Containing Methane and Ethane: Determination of Structure, Composition and Cage Occupancy, *Journal of Physical Chemistry B*, *106*, 12426-12431.
- Uchida, T., S. Takeya, Y. Kamata, R. Ohmura, et H. Narita (2007), Spectroscopic Measurements on Binary, Ternary, and Quaternary Mixed-Gas Molecules in Clathrate Structures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *46*, 5080-5087.
- Udachin, K.A., C.I. Ratcliffe, et J.A. Ripmeester (2001), Structure, Composition, and Thermal Expansion of Co₂ Hydrate from Single Crystal X-Ray Diffraction Measurements, *Journal of Physical Chemistry B*, *105*, 4200-4204.
- Van der Waals, J.H., et J.C. Platteeuw (1959), Clathrate Solutions, *Advances in Chemical Physics*, *2*, 1.
- Yousuf, M., S.B. Qadri, D.L. Knies, K.S. Grabowski, R.B. Coffin, et J.W. Pohlman (2004), Novel Results on Structural Investigations of Natural Minerals of Clathrate Hydrates, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, *78*, 925-939.

Chapitre V : Stabilité des hydrates de gaz naturels

- **Modélisation thermodynamique**
- **Contribution des expérimentations en laboratoire**

Considérant les risques environnementaux et écologiques, et les problèmes éventuels dans le transport du gaz que les hydrates peuvent entraîner, des modèles thermodynamiques permettant d'évaluer leur domaine de stabilité et de prédire leur formation, leur volume et leur comportement dans leur environnement naturel ont été développés. La zone de stabilité des hydrates de gaz dans les sédiments marins est fonction de la température du milieu, de la pression, mais aussi de la composition du flux de gaz à l'origine de leur formation. Connaissant ces différents paramètres pour les hydrates provenant du volcan de boue Hakon Mosby et de la mer de Marmara, la modélisation thermodynamique permet de vérifier la structure des hydrates trouvée et d'estimer leur domaine de stabilité respectif. Outre l'estimation de leur domaine de stabilité, l'étude de la dissociation des hydrates en laboratoire permet de mieux comprendre leur comportement dans les sédiments en réponse à des variations des conditions de pression ou de température. Bien que déjà étudiés, les mécanismes de dissociation des hydrates restent encore mal compris. Nous nous intéressons ici à l'étude de la dissociation des hydrates provenant du volcan de boue Hakon Mosby et de la mer de Marmara. La spectroscopie Raman et de la chromatographie gazeuse sont les deux techniques choisies ici afin de suivre la dissociation en continu en contrôlant la température, la composition des gaz libérés et l'évolution de la structure moléculaire.

I. Modélisation thermodynamique : domaine de stabilité des hydrates de gaz naturels

A partir des données de pression et température, et connaissant la composition globale du gaz issu du sédiment, le modèle thermodynamique CSMGem, développé par *Sloan et Koh (2008)* et basé sur la théorie de *Van der Waals et Platteeuw (1959)*, permet d'évaluer les différents domaines de stabilité des hydrates collectés sur le volcan de boue Hakon Mosby (marge Norvégienne) et sur Western High en mer de Marmara.

I.1. Données initiales

Les données de pression sont données par la profondeur d'eau à laquelle le carottage sédimentaire a été effectué, alors que la température du milieu est obtenue, lors des opérations de carottages en mer, par les mesures des sondes thermiques THP (Figure V.1) fixées à intervalle régulier sur le tube du carottier (*Harmegnies, 2007*).

Durant la campagne Vicking (2006) en mer de Norvège, quatre séries de mesures de températures exploitables ont été relevées sur le volcan de boue Hakon Mosby dans un rayon de 500 mètres autour du centre actif. Des mesures de températures ont également été effectuées dans la partie la plus centrale du volcan mais la consistance trop fluide de la boue a provoqué un important enfoncement du carottier, empêchant ainsi l'obtention de gradients thermiques fiables dans les premiers mètres de sédiments. Des mesures thermiques rapportées par *Kaul et al (2006)* obtenues lors de carottages effectués durant la mission



Figure V.1 : Photo d'une sonde de température THP fixée sur le tube d'un carottier (Harmegnies, 2007).

ARK-XIX/3b sur la partie surélevée nord et dans le fossé au sud-est permettent de compléter les données obtenues durant la campagne Vicking. En mer de Marmara, des mesures de gradient géothermique ont été aussi effectuées dans le bassin Çınarcık, à l'emplacement des bulles PG-1659, et sur Western High, à l'emplacement des bulles PG-1662. Les figures V.2 a et b recensent les positions des différents prélèvements de gaz et de carottages associés à des mesures thermiques effectués respectivement sur le volcan de boue Hakon Mosby (Figure V.2a) et en mer de Marmara. (Figure V.2b).

Connaissant la composition exacte des bulles de gaz issues du volcan de boue Hakon Mosby et de la mer de Marmara (détaillées dans le chapitre III), le modèle thermodynamique CMSGem permet de déterminer les conditions de pression et de température de stabilité des hydrates pouvant se former à partir de ces bulles. Pour chaque point localisé sur les figures V.2 a et b, les données nécessaires à l'étude graphique du domaine de stabilité des hydrates (température de l'eau de fond, gradient géothermique et pression-profondeur d'eau), sont reportées dans le tableau V.1. Alors que les gradients géothermiques dans les sédiments de la mer de Marmara sont relativement faibles, ceux des sédiments du volcan de boue Hakon Mosby varient de manière significative d'un site de prélèvement à un autre. Ils augmentent très fortement à mesure que l'on se rapproche du centre du volcan pour atteindre $2432 \text{ m}^\circ\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$ dans la carotte la plus proche du centre (KSF-08).

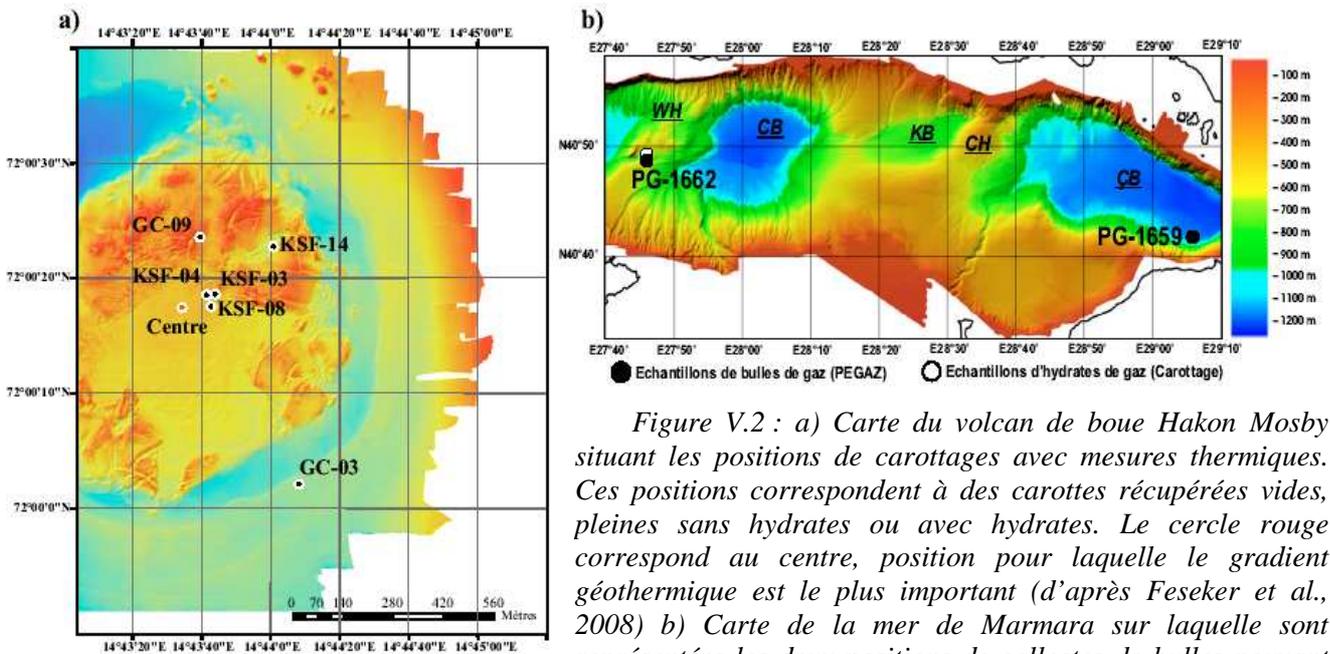


Figure V.2 : a) Carte du volcan de boue Hakon Mosby situant les positions de carottages avec mesures thermiques. Ces positions correspondent à des carottes récupérées vides, pleines sans hydrates ou avec hydrates. Le cercle rouge correspond au centre, position pour laquelle le gradient géothermique est le plus important (d'après Feseker et al., 2008) b) Carte de la mer de Marmara sur laquelle sont représentées les deux positions de collectes de bulles pouvant être corrélées à des mesures thermiques faites dans les mêmes zones, et la positions de récupération des hydrates.

	Station	Température de fond (°C)	Gradient géothermique (m°C.m ⁻¹)	Profondeur d'eau (m)
<i>Hakon Mosby</i> ^a	KSF-03	-0,7736	2432,2	1271
	KSF-04	-0,8953	1756,1	1273
	KSF-08	-0,7777	2545,4	1274
	KSF-14	-0,8180	776,7	1274
	GC-09	-1,26	1300	1271
	GC-03	-0,8	70	1280
<i>Mer de Marmara</i> ^d	PG-1659	14,5	70	1248
	PG-1662	14,5	60	669

Tableau V.1 : Récapitulatif des températures d'eau de fond, des gradients géothermiques et des profondeurs d'eau pour les différents sites répertoriés sur la figure V.2 pour le volcan de boue Hakon Mosby et la mer de Marmara. Données d'après : ^aHarmegnies (2007), Kaul et al.(2006) et Feseker et al.(2008) ; ^bAndré (communication personnelle).

I.2. Domaine de stabilité des hydrates sur Hakon Mosby et mer de Marmara

La station GC-03 sur le volcan de boue Hakon Mosby, où des mesures thermiques ont été obtenues durant la mission ARK-XIX/3b (Kaul et al., 2006) est la plus éloignée du centre actif du volcan de boue. Le gradient géothermique dans les sédiments à cette station est le plus faible (tableau V.1). Le domaine de stabilité des hydrates à cette station est présenté dans la figure V.3. La limite de phase, calculée par le modèle CSMGem à partir des données de composition des bulles de gaz collectées sur le volcan de boue est indiquée en rouge, et dépend de la profondeur, donc de la pression, et de la température. L'intersection de la droite représentant le gradient géothermique mesuré par Kaul et al (2006), et de la courbe de la limite de phase représente la limite de stabilité des hydrates dans les sédiments. La zone de stabilité à cette station, éloignée du centre du volcan est relativement profonde puisqu'elle atteint environ 250 mètres, en raison du faible gradient géothermique des

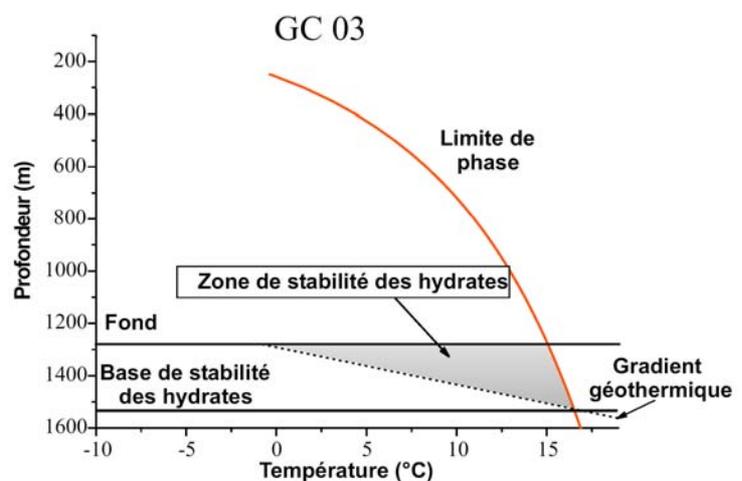


Figure V.3 : Domaine de stabilité des hydrates dans les sédiments de la station GC-03 (mer de Norvège). La courbe rouge représente la limite de phase des hydrates, et la partie grise leur domaine de stabilité dans les sédiments.

couches sédimentaires périphériques.

En revanche, à mesure que l'on se rapproche du centre actif du volcan, signalé par un point rouge sur la figure V.2, la profondeur de la zone de stabilité des hydrates diminue, inversement au gradient géothermique qui augmente. Les domaines de stabilité des hydrates aux stations GC-09, KSF-14, KSF-03, KSF-04 et KSF-08 sont rapportés sur la figure V.4. La profondeur de zone de stabilité des hydrates varie considérablement de site en site, en fonction du gradient géothermique. La base de stabilité des hydrates n'atteint que 23 mètres à l'emplacement de la station KSF-14, plus proche du centre actif que la station

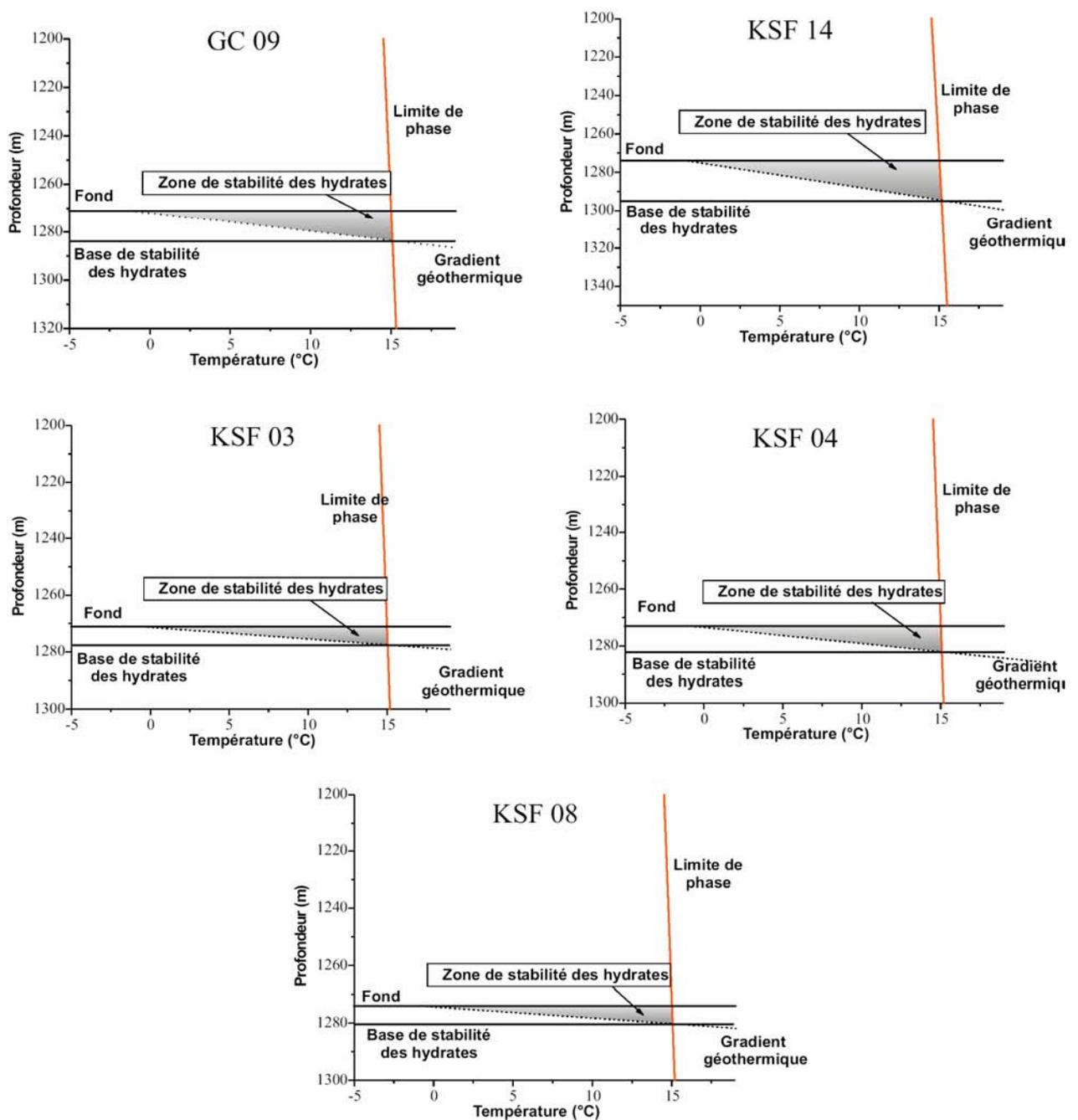


Figure V.4 : Domaine de stabilité des hydrates dans les sédiments des stations GC-09, KSF-14, KSF-03, KSF-04 et KSF-08 sur le volcan de boue Hakon Mosby. Les courbes rouges représentent la limite de phase des hydrates, et les parties grises leur domaine de stabilité dans les sédiments.

GC-03, et diminue encore au niveau de la station GC-09 où les hydrates ne sont stables que dans les 12 premiers mètres. La profondeur de la zone de stabilité à la station GC-09 (12 m), située sur la zone surélevée périphérique est comparable aux profondeurs de stabilité des hydrates aux stations KSF-08, KSF-03 et KSF-04 (respectivement 6, 7 et 12 m) situées à proximité du centre actif. Ces données sont en accord avec les travaux de *Ginsburg et al. (1999)* et *Milkov et al. (2004)*. Ces auteurs montrent que l'épaisseur de la zone de stabilité des hydrates varie entre 0 mètre dans la zone la plus active et environ 200 mètres à la périphérie du volcan, à une distance de 1000 mètres du centre. Cependant, les calculs menés d'après les données des missions ARK-XIX/3b (*Kaul et al., 2006*) et *Vicking (2006)* montrent que la zone de stabilité peut être plus importante en périphérie du volcan que celle prédite par *Ginsburg et al. (1999)* et *Milkov et al. (2004)*. En effet, à la station GC-03, située à environ 560 mètres du centre, les hydrates sont susceptibles de se former jusqu'à une profondeur d'environ 250 mètres avec un gradient géothermique de 70°C/km.

Les données calculées par le modèle confirment la présence possibles d'hydrates à de faibles profondeurs à proximité du centre du volcan, et à des profondeurs plus importantes (allant jusqu'à 250 m) lorsque l'on s'éloigne de la partie la plus active. Dans la zone centrale du volcan, les gradients géothermiques importants dans les premiers mètres de sédiments empêchent la formation d'hydrates de gaz. En effet, des températures supérieures à 24°C sont atteintes en seulement 0,55 mètres (*Feseker et al., 2008*), et le sédiment trop fluide n'a pas permis de carottage correcte et donc d'observer la présence éventuelle d'hydrates. L'absence d'hydrates est aussi rapportée par *Ginsburg et al. (1999)* dans trois carottes prélevées dans la zone centrale du volcan de boue.

Le modèle CSMGem a également été appliqué aux sites Western High (échantillon PG-1662) et Çınarcık Basin (échantillon PG-1659) afin de déterminer les zones de stabilité des hydrates dans ces deux sites de la mer de Marmara (Figure V.2). Les calculs montrent que :

- A Western High, malgré une température de l'eau de fond élevée (14,5°C) et une profondeur d'eau relativement faible (669 mètres), les hydrates, récupérés par carottages, sont stables dans les 100 premiers mètres de sédiments.
- Dans le bassin Çınarcık les conditions de température et de pression du milieu correspondent aux conditions limites de formation des hydrates (Figure V.5).

Bien que la profondeur d'eau (1248 m), et donc la pression soit plus grande dans le bassin Çınarcık, pour une même température que sur Western High, les hydrates ne peuvent pas se former car le gaz circulant dans les sédiments de ce bassin est trop riche en méthane. Ce gaz ne peut produire que des hydrates de structure I, instables à ces conditions de pression et de température. La présence possible d'hydrates dans les 100 premiers mètres de sédiments sur Western High, malgré la faible pression et la température relativement élevée est due au caractère thermogénique du gaz, composé essentiellement de méthane mais contenant également des quantités importantes d'éthane, de propane et d'iso-butane. Ces gaz plus lourds favorisent la cristallisation d'hydrates de structure II, dont le domaine de stabilité est plus étendu que celui des hydrates de structure I. Ces résultats obtenus par le modèle sont en parfait accord avec

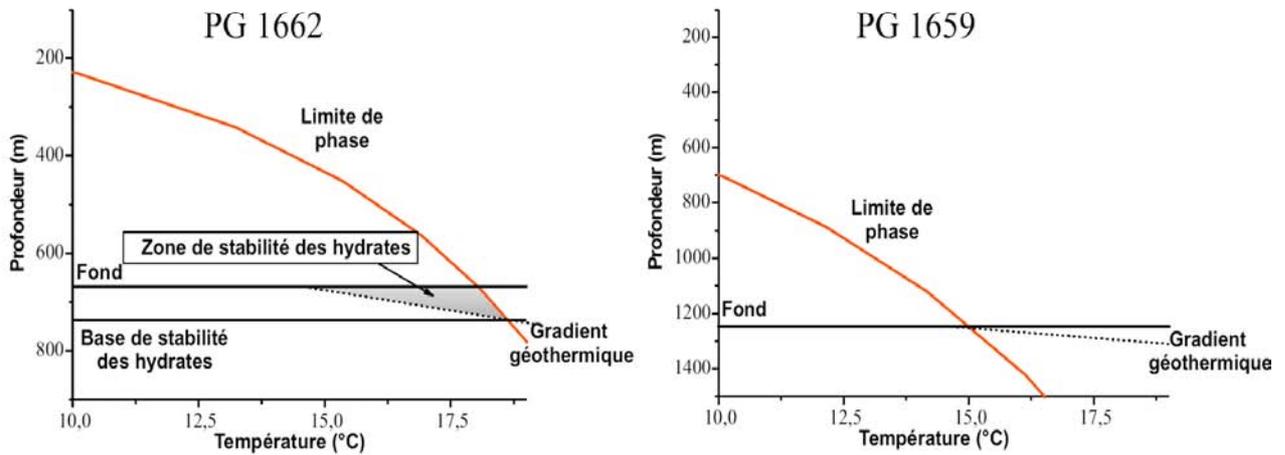


Figure V.5 : Domaine de stabilité des hydrates dans les sédiments de Western High (PG 1662) et de Çınarcık Basin (PG 1659) en mer de Marmara. Les courbes rouges représentent la limite de phase des hydrates, et les parties grises leur domaine de stabilité dans les sédiments

les résultats de terrain : présence d'hydrates thermogénique dans les sédiments de Western High, et absence d'hydrates dans le bassin Çınarcık. Ce bassin étant la province la plus profonde de la mer de Marmara (1248m), on peut en déduire que seuls les hydrates d'origine thermogénique peuvent cristalliser en raison d'une température d'eau de fond relativement élevée.

II. Etude de dissociation des hydrates de gaz en laboratoire

Durant leur dissociation, l'évolution de la structure moléculaire des hydrates de gaz et la composition globale du gaz libéré peuvent être contrôlées en laboratoire par spectroscopie Raman et chromatographie en phase gazeuse.

II.1. Protocoles expérimentaux et méthode analytiques

Dans ce travail, la spectroscopie Raman est utilisée pour suivre l'évolution de la structure moléculaire des hydrates du volcan de boue Hakon Mosby lorsqu'ils sont soumis à une montée progressive et régulière à 1°C/min de la température. Lors de l'identification de la structure moléculaire des hydrates, la température de la platine LINKAM était maintenue constante à -160°C. Dans le cas présent, l'acquisition régulière de spectres Raman toutes les 2,5 minutes permet de suivre l'évolution de la structure des hydrates lors de leur dissociation progressive. Le domaine spectral d'étude est centré sur les vibrations des liaisons C-H du méthane dans les grandes cages et les petites cages de l'hydrate (Figure V.6). Puisque les aires des

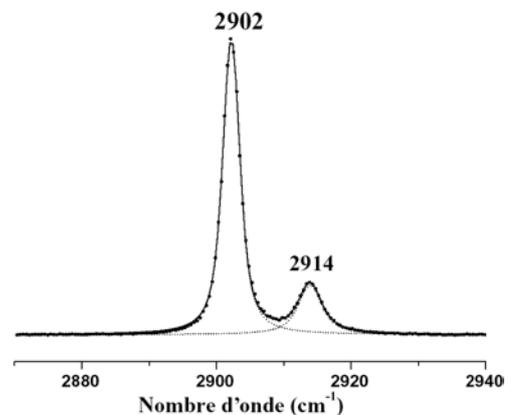


Figure V.6 : Exemple de spectre Raman utilisé pour l'étude de dissociation des hydrate de HMMV.

pics à 2902 et 2914 cm^{-1} sont proportionnelles à la quantité d'hydrate, la diminution de ces aires, calculées grâce au logiciel PeakFit4, en fonction de la température permet de suivre l'évolution de la quantité d'hydrate dans l'échantillon étudié et en même temps de déterminer la température de dissociation. Des études de dissociation ont menées sur des cristaux d'hydrates de tailles différents (37–74, 74–149, 149–900 et 900–1700 μm) dans le but d'évaluer l'influence de la taille des grains d'hydrates sur leur dissociation. Ces grains ont été tamisés en chambre froide afin de limiter le dépôt de glace sur les échantillons avant le début des analyses.

Alors que la spectroscopie Raman permet de suivre la décomposition des hydrates d'un point de vue structural, les mesures chromatographiques permettent de suivre l'évolution de la composition du gaz libéré pendant de la dissociation des hydrates. Pour ce faire, les échantillons d'hydrates sont placés à basse température (-196°C) dans une enceinte métallique d'un volume d'environ 50 cm^3 , laquelle est ensuite soumise à une montée en température entraînant une dissociation progressive de l'hydrate. L'étanchéité de la cellule est assurée par un joint en cuivre recuit placé entre la cuve et la tôle. La figure V.7 est un schéma de cette enceinte, représentant la cuve et la tôle supérieure, munie d'une sonde de température thermocouple type K, d'un capteur de pression et de trois vannes Swagelok permettant de faire un vide partiel et une purge à l'hélium avant la montée en température et le début des analyses, et d'échantillonner les gaz issus de la dissociation de l'hydrate. La purge de l'enceinte avant le début des mesures est faite par un flux d'hélium avec un débit de 300 ml par minute pendant 5 minutes. L'enceinte est reliée au micro-chromatographe MTI-M200 qui permet une analyse rapide et efficace des gaz permanents (He , H_2 , N_2 , CO , CH_4), des hydrocarbures légers (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) ainsi que CO_2 et H_2S , par détection TCD (nanocatharomètre) (voir chapitre III). L'analyse très rapide (160 secondes) permet de suivre l'évolution de la quantité de gaz issus de la dégradation de l'hydrate et libéré dans la cellule. La montée en température dans l'enceinte est relativement difficile à contrôler, mais un bon compromis entre remontée en température suffisamment lente et montée constante a été obtenu en plaçant la cellule dans un dewar rempli d'azote liquide. L'évaporation naturelle de l'azote entraîne une élévation progressive de la température de manière relativement constante (gradient d'environ $0,6^\circ\text{C}$ par minute) et avec une répétabilité satisfaisante.

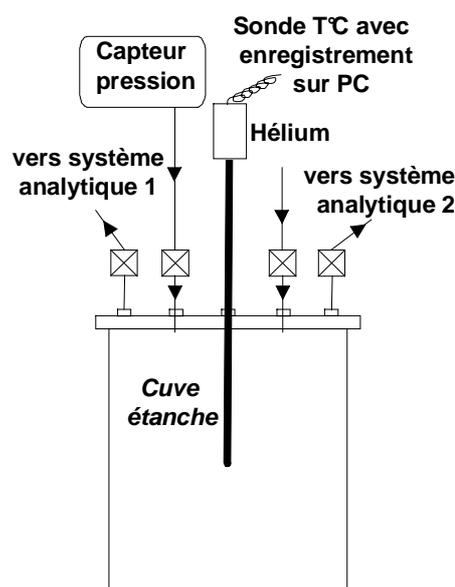


Figure V.7 : schéma de l'enceinte inox utilisée pour le suivi de la dissociation des hydrates par chromatographie gazeuse.

II.2. Suivi de dissociation par spectroscopie Raman

Le processus de dissociation des hydrates provenant de mer de Norvège a été étudié dans un premier temps par spectroscopie Raman pour des particules de taille allant de 37 à 1700 μm . L'acquisition régulière de spectres Raman permet de suivre l'évolution de la quantité de méthane dans les petites et grandes cages de l'hydrate en fonction de la température et de la taille des grains. La figure V.8 représente les spectres Raman obtenus en fonction de la température pour des particules d'hydrate dont le diamètre est respectivement compris entre 37 et 74 μm (figure V.8a), 74 et 149 μm (figure V.8b), 149 et 900 μm (figure V.8c) et entre 900 et 1700 μm (figure V.8a). Au fur et à mesure de la montée en température de 145 K (-128°C) à 260 K (-13°C), les particules d'hydrates se dissocient et se transforment en glace. Cette dissociation correspond à la diminution des bandes Raman attribuées aux vibrations du méthane dans

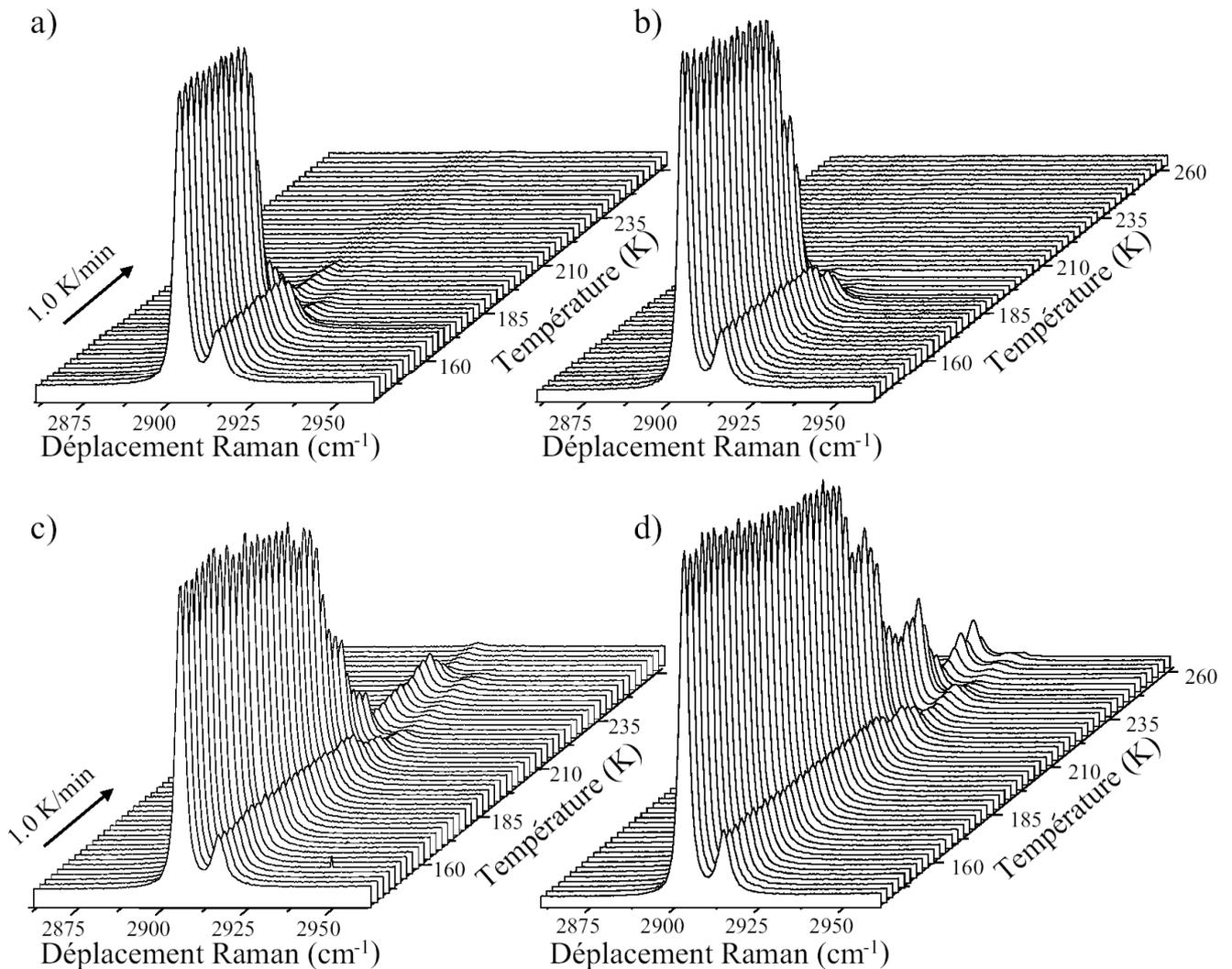


Figure V.8 : Evolution des spectres Raman des hydrates de mer de Norvège correspondant à la vibration du méthane dans les grandes (2902 cm^{-1}) et petites (2914 cm^{-1}) cages de la structure I en fonction de la température. La température initiale de 145 K est portée à 260 K à 1 K/min pour des grains d'hydrates de tailles différentes : a) : entre 37 et 74 μm , b) : entre 74 et 149 μm , c) : entre 149 et 900 μm , d) : entre 900 et 1700 μm . La diminution des pics en fonction de la température correspond à la dissociation des hydrates à mesure que la température augmente.

l'hydrate. Puisque les aires de ces pics sont proportionnelles au volume d'hydrate présent dans l'échantillon, le changement de l'aire de ces pics est une mesure des variations de la quantité d'hydrate. L'aire des pics de vibration du méthane diminue à mesure que la température augmente pour tous les échantillons. On note cependant que la diminution des pics commence à des températures plus faibles pour les petites particules que pour les grosses.

Les aires normalisées des grands pics attribués aux vibrations du méthane dans les grandes cages sont reportées en fonction de la température dans la figure V.9 pour les différentes tailles de grains étudiées. Quelle que soit la taille de grains, l'aire du pic, et donc le volume de méthane dans l'hydrate diminue lorsque la température augmente. Alors que pour les particules de petite taille, la dissociation est relativement régulière, cette dissociation semble plus complexe pour les plus grosses particules. En effet, pour les particules de taille comprise entre 900 et 1700 μm , le signal Raman augmente pendant la dissociation dans les intervalles de température 210-220 K, 230-240 K et 250-260 K. Cet accroissement du signal Raman durant la décomposition est attribué à une dissociation irrégulière des grosses particules. Lorsque l'hydrate se décompose, il libère le gaz qu'il contient, et les molécules d'eau qui forment les cages d'hydrate se recombinent pour former une couche de la glace à la surface des particules (Takeya *et al.*, 2001). L'épaisseur de la couche de glace augmente donc à mesure que le volume d'hydrate diminue. L'augmentation du signal Raman observé durant la dissociation de l'hydrate permet de penser que, sous la pression du gaz libéré durant la dissociation des cages de l'hydrate, la couche de glace peut se briser, mettant ainsi à nu temporairement des particules d'hydrates plus pures qui sont directement irradiées par le laser. Ce phénomène pourrait entraîner une augmentation du signal Raman, avant que les particules se

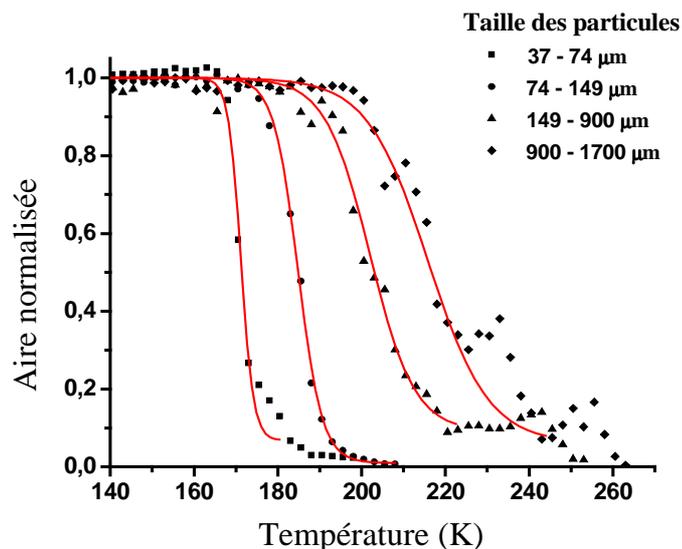


Figure V.9 : Aire normalisée des grands pics Raman correspondant aux vibrations du méthane dans les grandes cages pour les différentes tailles d'hydrate étudiées en fonction de la température. L'aire de ces pics étant proportionnelle au volume de méthane dans l'hydrate, la diminution avec la température correspond à la dissociation des hydrates. Les courbes rouges correspondent aux courbes de tendance calculées pour les différentes séries de données, permettant de calculer les températures de dissociation des différentes tailles d'hydrate.

recouvrent à nouveau de glace. Ceci se reproduit dès que la diffusion à travers la couche de glace du gaz libre issu de la dissociation n'est plus assez rapide et que la pression exercée sur la glace par le gaz libéré est trop importante. Ce phénomène, observé seulement pour les grosses particules, nécessite toutefois d'être confirmé.

La figure V.9 permet également de déterminer les différentes températures de dissociation en fonction de la taille des particules d'hydrates. Pour ce faire, des courbes de tendance ont été calculées pour les différentes tailles de particules en utilisant l'équation de type Boltzmann :

$$y = \frac{1 - V}{1 + e^{(T - T_0)/dT}} + V$$

où y correspond à l'intensité relative du pic, donc au volume relatif d'hydrate, et T à la température. T_0 correspond à la température à laquelle 50% de l'hydrate est dissocié. A haute température, $y = V$, où V représente donc le volume relatif final d'hydrate. Les paramètres déterminés pour les différentes courbes de tendance sont résumés dans le tableau V.2.

La tangente à la courbe de tendance pour les différentes tailles de particules à $T = T_0$ est obtenue par l'équation :

$$y' = \frac{V - 1}{4dT}$$

La température de dissociation T_{de} est alors définie comme étant l'intersection de la droite $y=1$ et de la tangente définie par l'équation précédente. La détermination de la température de dissociation est illustrée sur la figure V.10 et les valeurs de température obtenues pour les différentes tailles de particules sont reportées dans le tableau V.2.

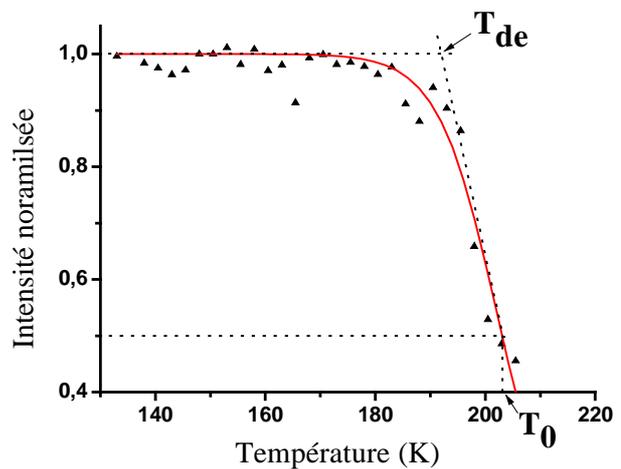


Figure V.10 : La température de dissociation des hydrates est définie comme l'intersection de la ligne $y=1$ et de la tangente à la courbe de tendance à $T = T_0$.

Les températures de dissociation présentés dans le tableau V.2 montrent que T_0 et T_{de} dépendent clairement de la taille des particules d'hydrate étudiées. La température de dissociation (T_{de}) des différentes particules varie entre 168,2 K ($-104,8^\circ\text{C}$) pour les plus petites particules et 201 K (-72°C) pour les particules de taille comprise entre 900 et 1700 K. Cette dernière valeur est comparable à la température de dissociation établie par Sloan (1998) à 193 K (-80°C) pour des morceaux d'hydrate de méthane massifs. La légère différence de température de dissociation ($\Delta T=8^\circ\text{C}$) existant entre les plus grosses particules d'hydrate naturels du volcan de boue Hakon Mosby et les hydrates de méthane purs peut provenir de la présence de gaz autre que le méthane (C_2H_6 et CO_2), même en faible quantité, dans la structure des hydrates norvégiens. L'éthane et le dioxyde de carbone, d'une manière générale, augmentent la stabilité et par conséquent la température de dissociation des hydrates de gaz. Les valeurs obtenus pour les échantillons naturels sont également proches de celles rapportées par Takeya et al. (2005) qui, par diffraction X,

Diamètre des particules (μm)	Rayon moyen r_{h0} (μm)	V	dT	T_0 (K)	T_{de} (K)
37 - 74	28	0,06	1	171,2	168,2
74 - 149	56	0	1	184,9	179,0
149 - 900	262	0,018	1	202,4	191,4
900 - 1700	650	0,07	1	216,2	201,3

Tableau V.2 : Paramètres des courbes de tendance indiquées en rouge sur la figure V.9. Les températures de dissociation sont déterminées par l'intersection de la droite $y = 1$ et la tangente à la courbe pour $T=T_0$.

trouvent des températures de dissociation comprises entre 178 et 188 K pour des particules d'hydrate de méthane synthétique de taille comprise entre 20 et 1400 μm .

Puisque la montée en température est constante à 1K/min, l'axe des températures de la figure V.9 est comparable à un axe de temps. La comparaison de l'écart entre température de dissociation T_{de} et température T_0 (température à laquelle 50% de l'hydrate est dissocié) dans chacun des cas équivaut à la comparaison des taux de dissociation des différentes familles particules. On peut ainsi noter que les particules de taille comprise entre 37 et 74 μm se dissocient environ cinq fois plus vite que les particules de taille comprise entre 900 et 1700 μm . Cette observation est en accord avec le modèle décrit par Takeya *et al.* (2001). Ces auteurs montrent que le processus de dissociation des hydrates est limité par la diffusion du méthane à travers les couches de glace entourant les

particules d'hydrate. La figure V.11 illustre ce modèle de dissociation. L'épaisseur de la couche de glace augmente durant la dissociation par recombinaison des molécules d'eau du cristal d'hydrate en cristal de glace Ih. Selon ce modèle, le rayon total de la particule d'hydrate recouverte de glace (r_i) reste constant, alors que l'épaisseur de la couche de glace augmente à mesure que le rayon r_h de l'hydrate diminue. Ce modèle permet d'expliquer les différences de taux de dissociation observées entre les différentes tailles de particules. En effet, les plus petites particules possèdent le rapport surface/volume le plus important, permettant une diffusion plus active du méthane issu de la dissociation que dans le cas de particules de grande taille, et donc une dissociation plus rapide.

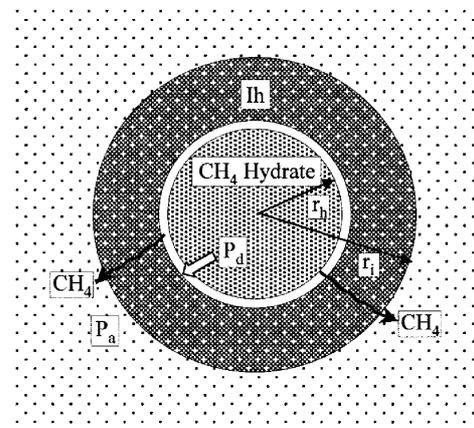


figure V.11 : Schéma illustrant la conversion de l'hydrate en glace à pression atmosphérique selon le modèle décrit dans le texte. r_i est le rayon externe de la couche de glace et r_h le rayon du grain d'hydrate (Takeya *et al.*, 2001).

L'étude de dissociation des hydrates par spectroscopie Raman permet également de comparer séparément la dissociation des grandes cages et des petites cages contenant du méthane. La figure V.12 est une représentation des aires normalisées des grands pics (proportionnelles à la quantité de grandes cages contenant du méthane) en fonction des aires normalisées des petits pics (proportionnelles à la quantité de

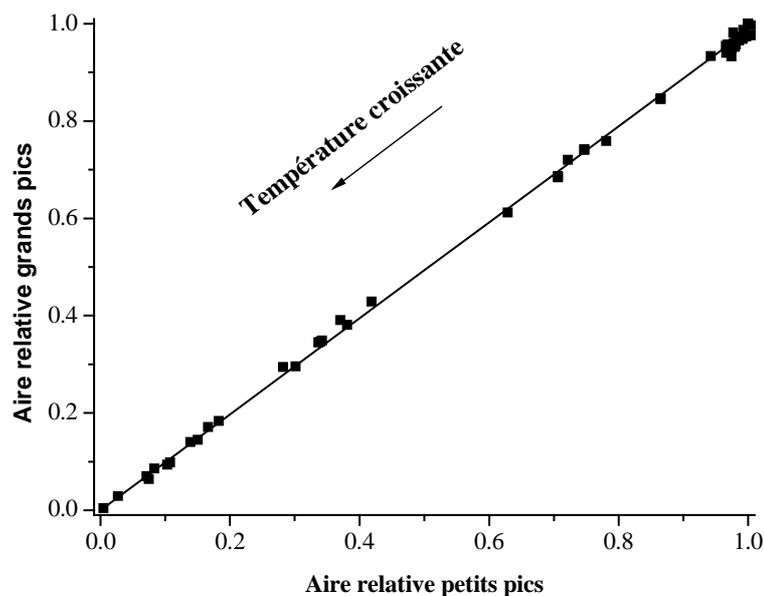


Figure V.12 : Comparaison de l'aire relative des grands pics en fonction de l'aire relative des petits pics, équivalant à la comparaison de la quantité de grandes et de petites cages dans l'hydrate, pour différentes températures. Chaque point correspond à la comparaison de l'aire relative des pics à une température donnée. La flèche indique l'évolution de la température.

petites cages contenant du méthane). Chaque point de ce graphique correspond aux aires normalisées des deux pics à une même température, alors que la flèche représente l'augmentation de la température. Cette représentation est parfaitement linéaire et les aires normalisées des différents pics sont équivalentes pour chaque température au cours de la dissociation. Cette expérience permet de montrer que les petites cages se dissocient en même temps et à la même vitesse que les grandes cages, et donc que le taux d'occupation du méthane dans les hydrates naturels reste constant durant leur dissociation.

Gupta *et al.* (2007) ont établi les mêmes conclusions après une étude de dissociation d'hydrates de méthane synthétiques par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). La décomposition simultanée des petites et des grandes cages contraste en revanche avec les processus de formation de ces cages. Différentes études ont montré que les deux types de cages des structures I et II se forment à des vitesses différentes. Le taux de formation des cages $5^{12}6^2$ (grandes cages) est par exemple le facteur limitant de la formation des hydrates de structure sI (Subramanian *et Sloan*, 1998; Moudrakovski *et al.*, 2001). Cette différence de taux de formation entre les deux types de cavités de la structure I (5^{12} et $5^{12}6^4$) est due à la stabilité plus importante des petites cages (5^{12}) par rapport aux grandes cages ($5^{12}6^4$) dans la structure I (Kini, 2002). En revanche, cette différence de stabilité n'a aucune influence sur le taux de dissociation des différents types de cages des hydrates de structure I.

Cette étude de dissociation fait l'objet d'un article actuellement en préparation (voir Annexe III).

II.4. Dissociation des hydrates de gaz suivie par chromatographie gazeuse

La spectroscopie Raman permet le contrôle de l'évolution de la structure moléculaire au cours de la dissociation des hydrates. La chromatographie en phase gazeuse permet également de contrôler en continu la composition en gaz libéré lors de la dissociation. La décomposition de cristaux d'hydrate provenant du volcan de boue Hakon Mosby et de la mer de Marmara, de taille comprise entre 500 et 1000 μm , a pu être suivie par chromatographie gazeuse en utilisant une cellule inox étanche, reliée au micro-chromatographe MTI-M200. Des chromatogrammes, obtenus toutes les 160 secondes, permettent de suivre en fonction de la température les quantités de méthane, éthane, propane et dioxyde de carbone dégagées.

La figure V.13 représente les quantités de méthane, d'éthane et de dioxyde de carbone mesurées dans la cellule en fonction de la température, pour les hydrates provenant du volcan de boue Hakon Mosby. La forte augmentation de concentration en méthane dans la cellule est liée à la libération du CH_4 piégé dans l'hydrate à mesure que celui-ci se dissocie. La figure V.14 est un agrandissement de la figure V.13 permettant de suivre l'augmentation des teneurs en éthane et dioxyde de carbone dans la cellule.

Les concentrations en méthane et en éthane dans l'enceinte sont nulles entre -160°C et $\sim -50^\circ\text{C}$. Ce n'est qu'à partir de -50°C que l'hydrate commence à se dissocier et que les concentrations en gaz mesurées augmentent rapidement avec la température. Lorsque la température atteint environ -20°C , la dissociation de l'hydrate étant totale, les concentrations en méthane et éthane restent constantes dans l'enceinte. En revanche, l'évolution de la concentration en dioxyde de carbone est très singulière. Un premier palier entre -160°C et environ -130°C correspond à une concentration nulle dans la cellule. Une augmentation très nette de la concentration apparaît à partir de -130°C , suivie d'un second palier, avant une deuxième augmentation franche qui a lieu à la température correspondant à la libération du méthane et de l'éthane (-50°C). Cette deuxième augmentation peut donc vraisemblablement être attribuée au dégagement de CO_2 issu de la dissociation de l'hydrate. La première augmentation de dioxyde de carbone peut difficilement être interprétée comme une première dégradation de l'hydrate en raison de la faible température et l'absence de dégagement de méthane et d'éthane à cette même température. Ce phénomène d'augmentation du CO_2 à faible température peut être attribué à la libération de CO_2 piégé dans la glace naturellement présente autour des hydrates. Ce phénomène sera également observé par la suite pour les hydrates de la mer de Marmara, mettant en avant le rôle de piégeage joué par la glace.

Le suivi de la dissociation des hydrates par chromatographie gazeuse permet de comparer les températures de libération des différents gaz contenus dans la structure. La figure V.15 est une représentation des concentrations normalisées de chaque gaz pour les hydrates du volcan de boue Hakon Mosby en fonction de la température. Cette représentation permet de mieux comparer l'évolution de la concentration des différents gaz dans l'enceinte en fonction de la température. La superposition parfaite des données pour le méthane et l'éthane montre que ces deux gaz sont libérés dans la cellule simultanément. De même, le premier dégagement de dioxyde de carbone ne provient pas de la dissociation de l'hydrate, alors que le deuxième dégagement de CO_2 a lieu à la même température que l'apparition du

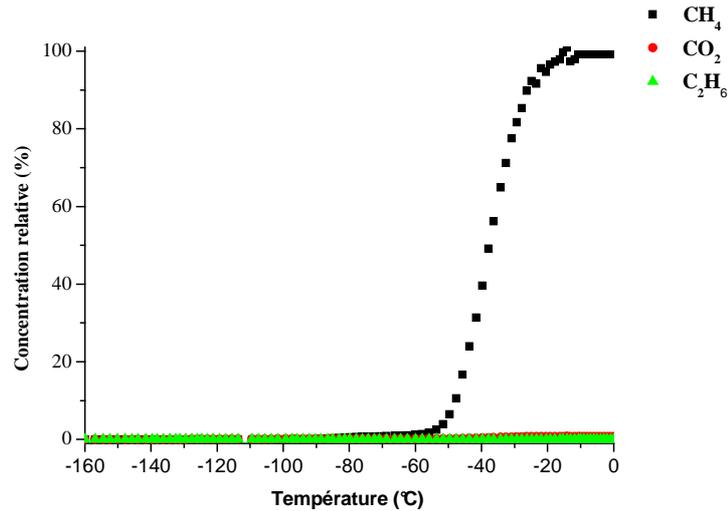


Figure V.13 : Concentration en méthane (CH_4), éthane (C_2H_6) et dioxyde de carbone (CO_2) dans l'enceinte en fonction de la température pour un hydrate provenant de la mer de Norvège. L'augmentation des concentrations en gaz correspond à la dissociation de l'hydrate.

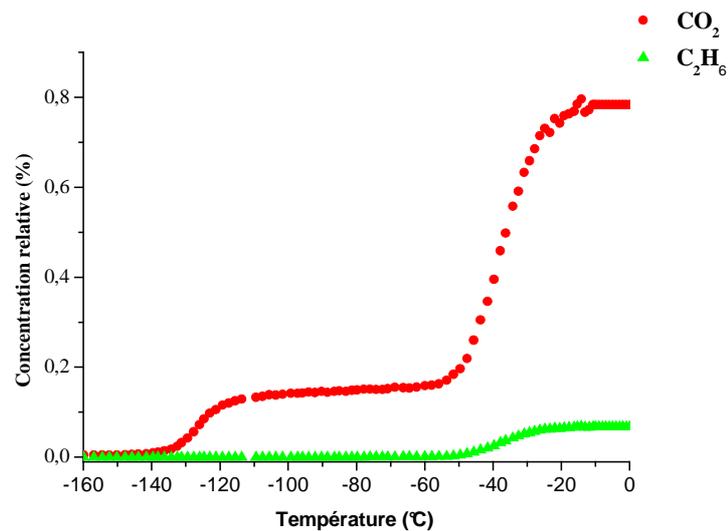


Figure V.14 : Agrandissement de la figure V.14 permettant l'observation de l'évolution de la concentration en éthane (C_2H_6) et dioxyde de carbone (CO_2) dans l'enceinte en fonction de la température pour un hydrate provenant de la mer de Norvège

méthane et de l'éthane. Cette température, correspondant à la température de dissociation T_{de} de l'hydrate peut être graphiquement estimée à $-52^\circ C$, pour des particules d'hydrates de taille comprise entre 500 et $1000\mu m$. Cette température est sensiblement plus élevée que celle déterminée par spectroscopie Raman dans ce travail (entre environ -82 et $-72^\circ C$), ou celle rapportée par *Takeya et al.* (2005) ($-85^\circ C$) et calculée par *Sloan* (1998) ($-80^\circ C$) pour des hydrates de méthane. La raison de cette importante différence reste encore à expliquer de manière précise, même si elle peut en partie être attribuée à un gradient de température dans la cellule, si on considère que l'hydrate, en contact avec le fond de la cellule est à une température légèrement plus faible que celle mesurée au niveau de la sonde. Cependant, bien que cette étude

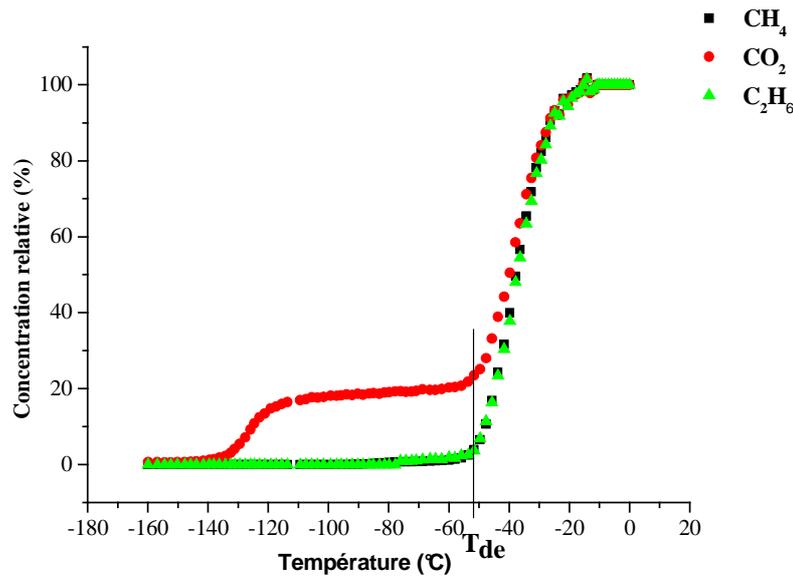


Figure V.15 : Concentration normalisée en méthane (CH_4), éthane (C_2H_6) et dioxyde de carbone (CO_2) dans l'enceinte en fonction de la température pour un hydrate provenant de la mer de Norvège. L'apparition des différents gaz a lieu à la même température T_{de} .

ne permette pas de déterminer avec précision la température de dissociation de l'hydrate, elle permet de comparer du comportement et le rôle des différents gaz durant la dissociation des hydrates. Ainsi, pour les hydrates de structure I provenant du volcan de boue Hakon Mosby, les gaz sont libérés de manière simultanée durant la dissociation. La spectroscopie Raman nous permet de montrer clairement que les petites et les grandes cages (respectivement 5^{12} et $5^{12}6^2$) se dissocient simultanément lorsqu'elles renferment du méthane (en considérant que le signal Raman représente seulement les vibrations du méthane). La chromatographie gazeuse montre que quelque soit le gaz piégé dans les différentes cages, celles-ci se dissocient également à la même température et à la même vitesse. Par chromatographie gazeuse, la dissociation des grandes cages peut être suivie par l'apparition de l'éthane puisque l'encombrement sphérique de ce gaz ne lui permet pas d'occuper les petites cages, alors que le méthane et le dioxyde de carbone peuvent occuper les deux types de cages. L'absence de différence entre les températures de libération des différents gaz montre donc que la nature du gaz n'influe pas sur la dissociation des différentes cages, bien que le dioxyde de carbone et l'éthane soient deux agents stabilisateurs de la structure I.

Une étude similaire a été menée sur les échantillons d'hydrates provenant de la mer de Marmara. L'étude par chromatographie gazeuse a permis, pour ces hydrates de structure II de suivre l'évolution de la concentration en méthane (CH_4), éthane (C_2H_6), propane (C_3H_8) et dioxyde carbone (CO_2) en fonction de la température. A l'image du travail effectué sur les hydrates du volcan de boue Hakon Mosby, la figure V.16 est une représentation des concentrations en méthane, éthane, propane et dioxyde carbone en fonction de la température. La figure V.16 montre une première augmentation de la concentration en dioxyde de carbone à partir de -130°C , identique à celle observée pour les hydrates de mer de Norvège, bien que les structures

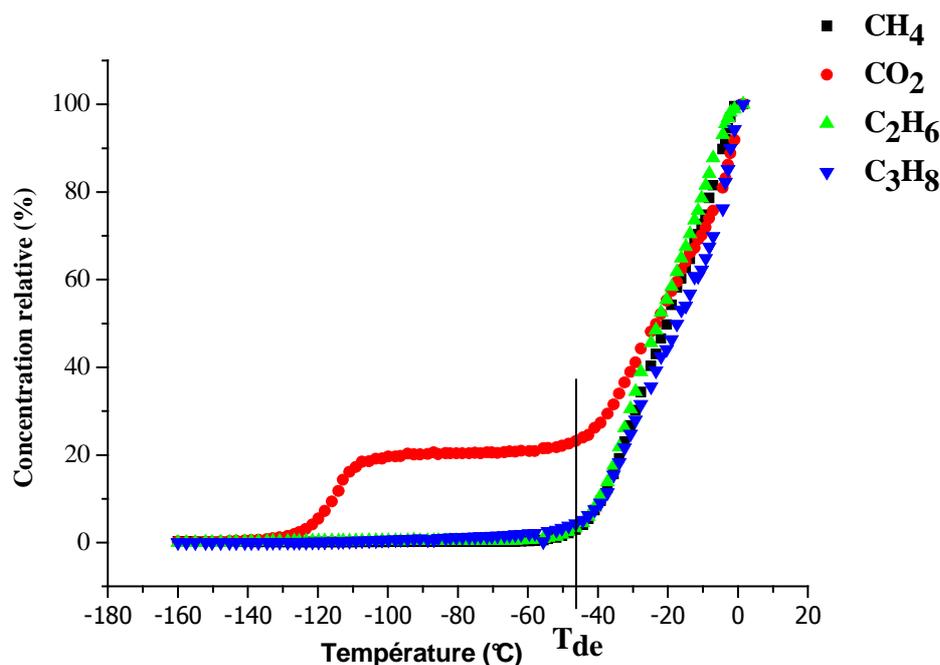


Figure V.16 : Concentration relative en méthane (CH_4), éthane (C_2H_6), propane (C_3H_8) et dioxyde de carbone (CO_2) dans l'enceinte en fonction de la température pour un hydrate provenant de la mer de Marmara. L'apparition des différents gaz a lieu à la même température T_{de} .

et compositions de ces deux hydrates soient totalement différentes. Ces similitudes montrent donc que ce phénomène n'est pas dû à la dissociation de l'hydrate mais certainement à la capture de dioxyde de carbone par la glace. En revanche, la température de dissociation des hydrates de la mer de Marmara ($-46^\circ C$) (figure V.16) est sensiblement plus élevée que celle obtenue pour les hydrates de mer de Norvège ($-52^\circ C$). Cette différence entre les deux hydrates est cohérente et dérive des différences de structure puisque la structure II des hydrates de Marmara est plus stable que la structure I.

Comme dans le cas des hydrates de structure I, ces résultats montrent qu'il n'existe pas de dissociation préférentielle des petites (5^{12}) ou des grandes cages ($5^{12}6^4$) pour les hydrates de structure II, bien qu'elles renferment des molécules de gaz différentes. Dans une structure II, le méthane occupe préférentiellement les petites cages alors que l'éthane, le propane et le dioxyde de carbone occupent exclusivement les grandes cages. La détection de tous ces gaz à la même température montre clairement que les deux type de cages se dissocient de manière simultanée dans les hydrates de structure II.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, la modélisation thermodynamique nous a permis d'étudier les domaines de stabilité des hydrates, sur le volcan de boue Hakon Mosby et en mer de Marmara, et de montrer que :

- Sur le volcan de boue Hakon Mosby, les hydrates ne peuvent se former qu'à une certaine distance du centre actif en raison des importants gradients géothermiques.

- En mer de Marmara, c'est la composition du gaz circulant dans les sédiments qui contrôle fortement la formation des hydrates. Des hydrates thermogéniques peuvent se former dans les 100 premiers mètres de sédiment sur Western High, alors que la présence de gaz uniquement biogénique empêche leur formation dans les sédiments du bassin Çınarcik.

Les résultats des études de dissociation par spectroscopie Raman mettent en évidence :

- L'importance de la taille des particules d'hydrates sur leur dissociation, contrôlée par le phénomène de diffusion du méthane à travers la couche de glace entourant l'hydrate : des particules d'hydrate de taille comprise entre 37 et 74 μm se dissocient cinq fois plus vite que des particules dont la taille est comprise entre 900 et 1700 μm .
- Le processus de dissociation des petites et des grandes cages lorsqu'elles contiennent du méthane se fait de manière simultanée. Le taux d'occupation du méthane dans les hydrates naturels reste donc constant durant leur dissociation.

L'apport de la chromatographie gazeuse confirme également que ce phénomène de dissociation simultanée des petites et grandes cages existe lorsque différents gaz occupent les cages des hydrates, qu'ils soient de structure I ou II : il n'existe pas de dissociation préférentielle des différents types de cages des hydrates naturels, quelque soient leur structure et la nature des gaz qu'ils contiennent.

Bibliographie

- Feseker, T., J.P. Foucher, et F. Harmegnies (2008), Fluid Flow or Mud Eruptions Sediment Temperature Distributions on Hakon Mosby Mud Volcano, Sw Barents Sea Slope, *Marine Geology*, 247, 194-207.
- Ginsburg, G.D., A.V. Milkov, V.A. Soloviev, A.V. Egorov, G.A. Cherkashev, P.R. Vogt, K. Crane, T.D. Lorenson, et M.D. Khutorskoy (1999), Gas Hydrate Accumulation at the Hakon Mosby Mud Volcano, *Geo-Marine Letters*, 19, 57-67.
- Gupta, A., S.F. Dec, C.A. Koh, et E.D. Sloan (2007), NMR Investigation of Methane Hydrate Dissociation, *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 2341-2346.
- Harmegnies, F. (2007), Rapport De Mission Vicking - Flux De Chaleur, IFREMER.
- Kaul, N., J.P. Foucher, et M. Heesemann (2006), Estimating Mud Expulsion Rates from Temperature Measurements on Håkon Mosby Mud Volcano, Sw Barents Sea, *Marine Geology*, 229, 1-14.
- Kini, R.A. (2002), Thèse, Colorado School of Mines.
- Milkov, A.V., P.R. Vogt, K. Crane, A.Y. Lein, R. Sassen, et G.A. Cherkashev (2004), Geological, Geochemical, and Microbial Processes at the Hydrate-Bearing Hakon Mosby Mud Volcano: A Review, *Chemical Geology*, 205, 347-366.
- Moudrakovski, I.L., A.A. Sanchez, C.I. Ratcliffe, et J.A. Ripmeester (2001), *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 12338.
- Sloan, E.D. (1998), *Clathrate Hydrates of Natural Gases, Second Edition, Revised and Expanded*, Marcel Dekker, New York.
- Sloan, E.D., et C.A. Koh (2008), *Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition*, CRC Press, Boca Raton.
- Subramanian, S., et E.D. Sloan (1998), *Fluid Phase Equilibria*, 813, 158-160.
- Takeya, S., W. Shimada, Y. Kamata, T. Ebinuma, T. Uchida, J. Nagao, et H. Narita (2001), In Situ X-Ray Diffraction Measurements of the Self-Preservation Effect of CH₄ Hydrate, *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 9756-9759.
- Takeya, S., T. Uchida, J. Nagao, R. Ohmura, W. Shimada, Y. Kamata, T. Ebinuma, et H. Narita (2005), Particle Size Effect of CH₄ Hydrate for Self-Preservation, *Chemical Engineering Science*, 60, 1383-1387.
- Van der Waals, J.H., et J.C. Platteeuw (1959), Clathrate Solutions, *Advances in Chemical Physics*, 2, 1.

**Chapitre VI : Processus géochimiques et origine des fluides
associés aux hydrates de gaz sur le volcan de boue Hakon
Mosby**

Outre la collecte d'échantillons d'hydrate de gaz, la mission Vicking, organisée dans le cadre du programme européen HERMES sur la marge Norvégienne avait pour objectif l'étude des processus géochimiques généraux mis en jeu dans la circulation des fluides sur deux zones de suintements froids : le flanc nord du glissement géant de Storegga et le volcan de boue Hakon Mosby. L'étude des dégagements de méthane dans la colonne d'eau, par collecte d'eau au-dessus du glissement de Storegga et du volcan de boue Hakon Mosby par CTD/Rosette et par le système de prélèvement (PEP) placé sur le ROV Victor, permet d'estimer et de comparer le degré d'activité de ces zones de suintements froids. Des carottages gravitaires effectués sur ces deux zones ont également permis la récupération de sédiments et des eaux interstitielles, afin de déterminer leur composition en gaz et leur composition minérale (éléments majeurs, mineurs et traces), marqueur des processus de formation et d'évolution des fluides dans les sédiments. La figure VI.1 représente les différents sites de prélèvements effectués durant la mission Vicking sur le volcan de boue Hakon Mosby et sur la zone de Storegga.

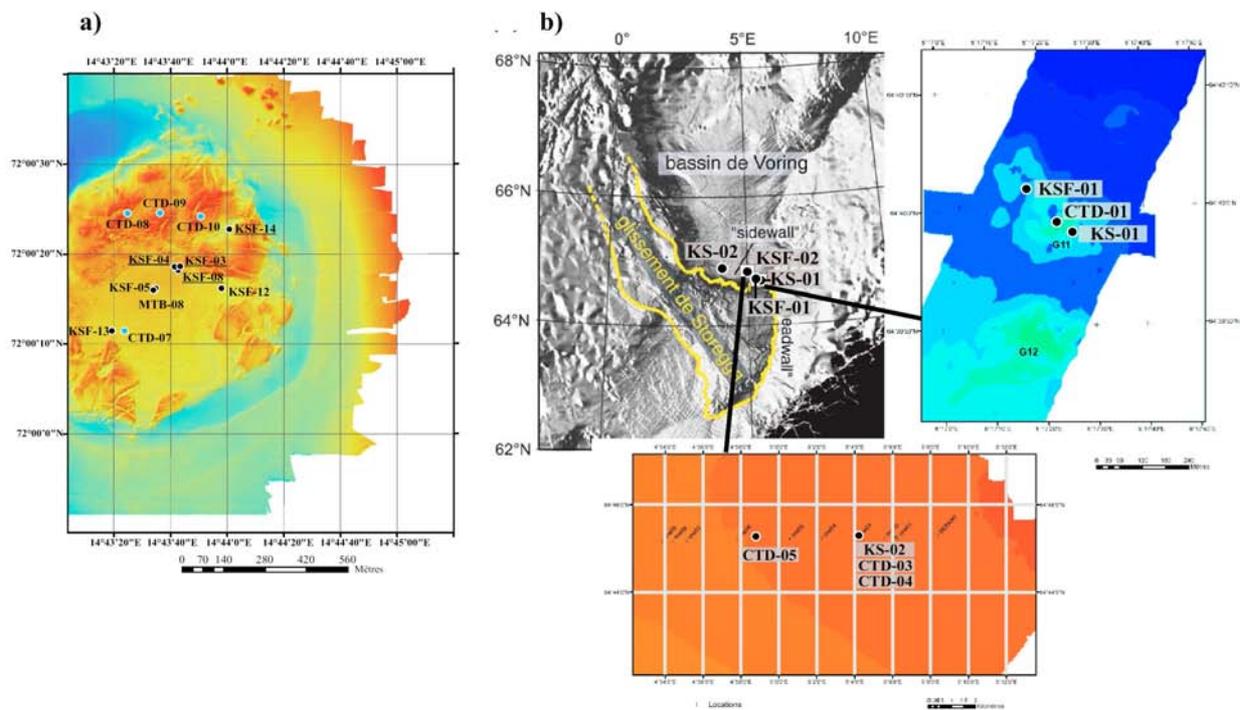


Figure VI.1 : Positions des échantillonnages par carottages (les stations soulignées correspondent aux carottes contenant des hydrates) et par CTD, sur le volcan de boue Hakon Mosby (a) et sur la zone de Storegga (b).

I. Matériel et méthodes

I.1. Analyse du méthane dans la colonne d'eau

Les analyses du méthane contenu dans les eaux de fond (prélevées grâce au multiprélévateur PEP) ou dans la colonne (prélèvements par CTD/Rosette) sur le volcan de boue et sur la zone de Storegga ont été effectuées à bord durant la mission par la méthode chromatographique purge and trap (Swinnerton et

Linnenbom, 1967; Charlou et Donval, 1993). Pour cela, des ampoules en verre de 125 ml équipées de deux robinets Teflon, sont remplies d'eau de mer par gravité à partir des bouteilles Niskin de la rosette ou à partir des seringues du PEP. Placée sur la rampe de dégazage, l'eau de mer de l'ampoule est transférée dans un dégazeur équipé d'un fritté, balayé par un flux d'hélium. Le méthane initialement dissout dans l'eau est extrait, entraîné par l'hélium et retenu sur un piège rempli de charbon actif refroidi à -80°C dans un bain cryogénique. Après la phase d'extraction/piégeage, le réchauffement de ce piège en le plaçant dans un bain thermostaté à $+95^{\circ}\text{C}$ permet la libération rapide du méthane du piège et son analyse par un chromatographe PERI 2000 équipé d'une colonne remplie Poraplot Q et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

I.2. Analyse du méthane dans les sédiments par la technique headspace

La technique « headspace », introduite par *McAuliffe (1971)* consiste à mettre à l'équilibre un échantillon de sédiment, placé dans un flacon étanche, 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.

I.2.1. Prélèvement et conditionnement

Les prélèvements pour les analyses par technique « headspace » sont effectués à bord du navire, dès que la carotte de sédiment est récupérée sur le pont. L'utilisation de seringues « tête coupée » permet le prélèvement à intervalle régulier de 4 ml de sédiment. Le sédiment prélevé est alors placé dans un flacon de 20 ml complété par une solution saturée en sel ($\sim 300\text{g/l}$) et contenant du chlorure mercurique utilisé comme poison stoppant l'activité bactérienne, et ainsi la production de méthane. Le flacon est alors bouché par un septum et serti par une capsule en aluminium.

I.2.2. Réalisation des « headspace »

Le principe de la technique « headspace » est de créer une phase gazeuse en équilibre avec l'échantillon, qu'il soit solide ou liquide. La saturation en sel de l'échantillon permet de diminuer le coefficient de partage des composés volatils entre les phases liquides et gazeuses. La réalisation de l'« headspace » est schématisée dans la figure VI.2. Elle se fait à l'aide de deux seringues. Un volume de 10 ml d'hélium à pression atmosphérique (1013 mbar) est introduit dans le flacon A, alors que 10 ml de l'échantillon sont prélevés simultanément, créant ainsi un « espace de tête » dans le flacon. Dans le flacon B, pré-rempli d'hélium à une pression de 506 mbar, le volume de 10 mL d'échantillon est introduit, ramenant la pression de la phase gazeuse à la pression atmosphérique. Deux flacons « headspace » sont ainsi obtenus et chacun sera analysé afin de déterminer la concentration de l'échantillon initial.

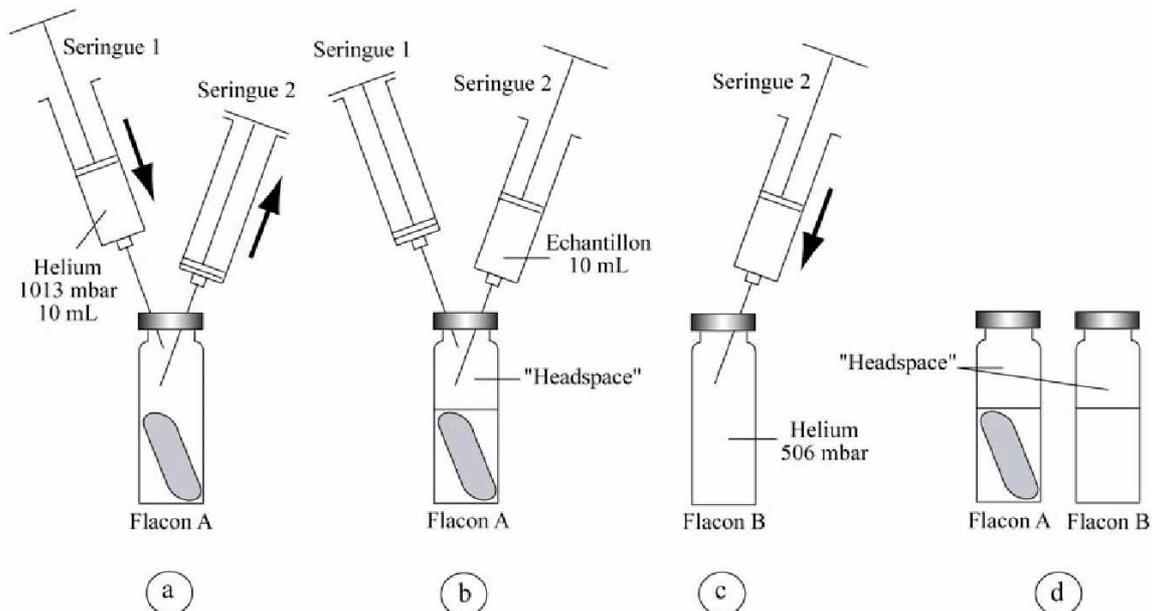


Figure VI.2 : réalisation des «headspace» à partir des flacons échantillons (Chaduteau, 2007)

I.2.3. Echantillonneur « headspace » HP7694

L'échantillonneur «headspace» HP7694 (Figure VI.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 HP5890 équipé d'une colonne Poraplot Q. 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). Concernant l'étalonnage, un bloc double vannes 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,

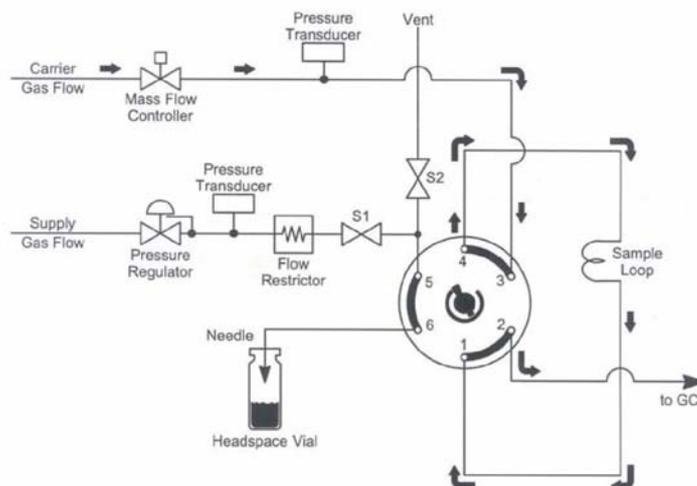


Figure VI.3 : Echantillonneur « headspace » HP7694

des flacons remplis du gaz étalon à pression atmosphérique sont analysés régulièrement dans les mêmes conditions qu'un flacon échantillon.

I.2.4. Calcul des concentrations

Le chromatographe mesure la quantité d'hydrocarbures présents dans le volume de la boucle d'injection. La concentration (C) des différents composés dans le flacon initial est obtenue en appliquant :

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

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.3. 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-}) dans les fluides interstitiels et l'eau résiduelle d'hydrates décomposés, ces échantillons étant dilués 500 fois.

I.3.1. Prélèvement des sédiments et récupération des eaux interstitielles

Les prélèvements de sédiments sont effectués à bord aux extrémités des sections de carotte ou tout le long de la carotte lorsque celle-ci est ouverte, à l'aide de seringues « tête coupée » de 20 mL. 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 ensuite récupérée à l'aide d'une seringue de 10 mL équipée d'un filtre et stockée dans un flacon Nalgen de 20 mL.

I.3.2. Chromatographe Dionex DX100

Le chromatographe Dionex DX100 (Figure III. 4) 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.

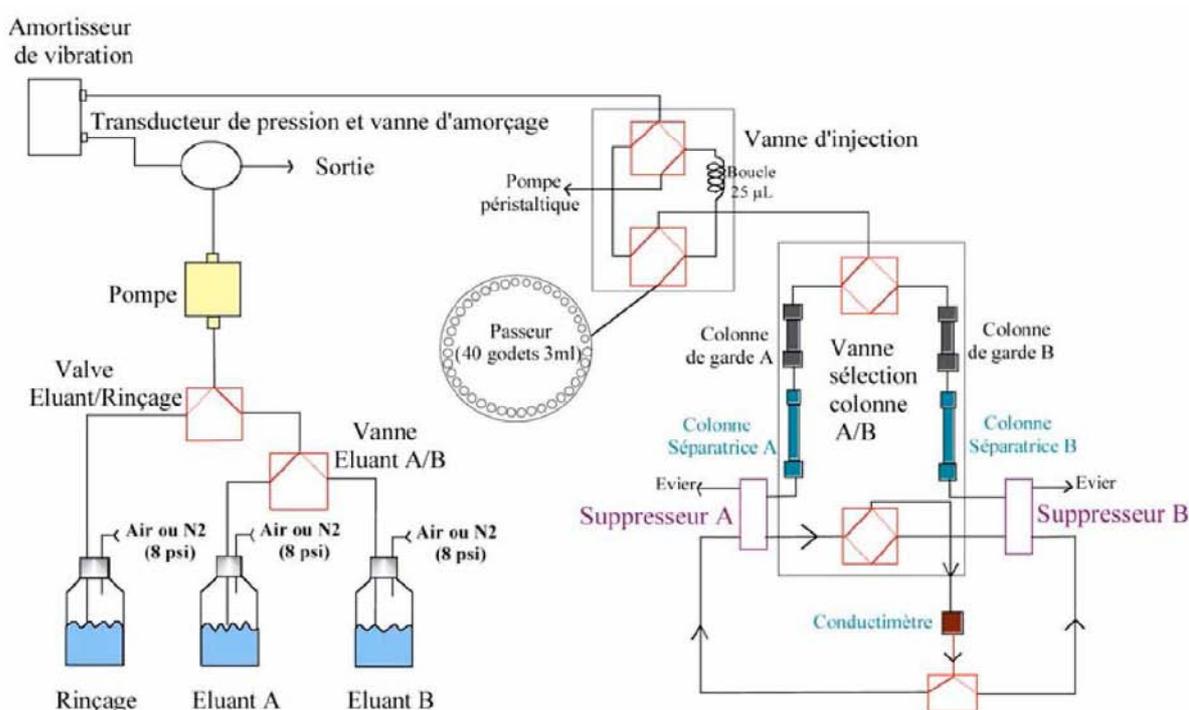


Figure VI.4 : Chromatographe Dionex DX100

I.4. Analyse des éléments mineurs et trace par ICP-MS

L'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry) est une technique analytique récente (Date et Gray, 1981) basée sur la détection des éléments par spectrométrie de masse après atomisation et ionisation dans un plasma inductif. Ces mesures ont été réalisées à l'IUEM (Institut Universitaire Européen de la Mer) sur un spectromètre Element II, spectromètre de masse haute résolution qui sélectionne les ions en masse par double focalisation grâce à la combinaison d'un secteur magnétique et d'un secteur électrostatique. Cette technique permet une détection rapide et multi-élémentaire à de très faibles niveaux de concentrations, puisque les limites de détection peuvent atteindre 10^{-12} g/g pour les ions non interférés. Dans notre étude, cette technique a été utilisée pour déterminer les concentrations en éléments mineurs

dans certains fluides interstitiels et dans l'eau résiduelle d'hydrate décomposé provenant du volcan de boue Hakon Mosby et dilués 30 fois.

L'ICP-MS est une technique alliant les propriétés physico-chimiques du plasma, dont la température peut atteindre 6000°C et la technologie de la spectrométrie de masse. Afin de créer le plasma, un igniteur, placé perpendiculairement à l'arrivée du gaz plasmagène produit une étincelle. Les électrons libérés sont alors accélérés par un courant haute fréquence, entrent en collision avec les atomes d'argon et les ionisent, engendrant ainsi la formation du plasma. Ce dernier est ensuite maintenu en état par effet inductif. L'induction est réalisée à l'aide de spires entourant la torche à plasma et permet l'entretien de l'ionisation du gaz argon.

Le rôle du plasma est alors d'ioniser les espèces par transfert d'énergie entre les ions du gaz plasmagène et les éléments apportés par l'échantillon à analyser. Ce transfert d'énergie se réalise par collisions entre atomes, ions et électrons et assure ainsi l'état de première ionisation de nombreux éléments.

Afin d'ioniser les éléments des échantillons liquides, une phase de nébulisation est nécessaire. Le nébuliseur permet la formation de micro-gouttelettes de solution à analyser, qui sont ensuite introduites dans la torche à plasma dans laquelle les éléments seront ionisés.

Une partie des éléments ionisés est extraite du plasma au travers d'un cône « échantillonneur » en nickel percé en son centre. En sortie de l'échantillonneur, un vide modéré entraîne les espèces ionisées vers un deuxième cône, « l'écrêteur ». Ce dernier permet d'éliminer la zone périphérique du faisceau d'ions, zone notamment chargée en photons. Une deuxième dépression permet l'extraction des ions par l'orifice de « l'écrêteur » et donne naissance à un jet supersonique. A la sortie du second cône, les ions divergent de façon importante. Ils sont alors focalisés en un jet concentrique par une optique ionique constituée de lentilles électrostatiques portées à différents potentiels.

Ce jet ainsi formé pénètre alors dans le spectromètre de masse. Le spectromètre de masse haute résolution de l'Element II sélectionne les ions en masse par double focalisation grâce à la combinaison d'un secteur magnétique et d'un secteur électrostatique, permettant une meilleure séparation en masse que celle issue d'un séparateur de type quadripôle.

Enfin, le faisceau d'ions séparés en masse est dévié par un système de plaque de déflexion et vient heurter la surface semi-conductrice d'une plaque de conversion à laquelle chaque ion arrache un électron. Ces électrons sont ensuite amplifiés, transformant ainsi un faisceau d'ions en courant électrique.

II. Résultats et discussion

II.1. Le méthane dans la colonne d'eau et dans les sédiments : traceur de l'activité du volcan de boue Hakon Mosby

II.1.1. Les panaches de méthane dans la colonne d'eau

Des prélèvements d'eau ont été effectués par CTD/rosette dans toute la colonne d'eau au-dessus du volcan de boue à quatre stations. Les profils des concentrations de méthane en fonction de la profondeur d'eau sont représentés dans la figure VI.5.

Les profils de concentration en méthane en fonction de la profondeur d'eau montrent des teneurs élevées dans les premiers mètres au dessus du volcan de boue. A la station CTD-10 (z = 1249 m) sur la partie surélevée nord du volcan, la concentration en CH₄ reste constante de la surface jusqu'à environ 1100 m (0,05 µl/l – proche du background de la zone) et augmente très fortement jusqu'à 6,2 µl/l à 1244 m. Des

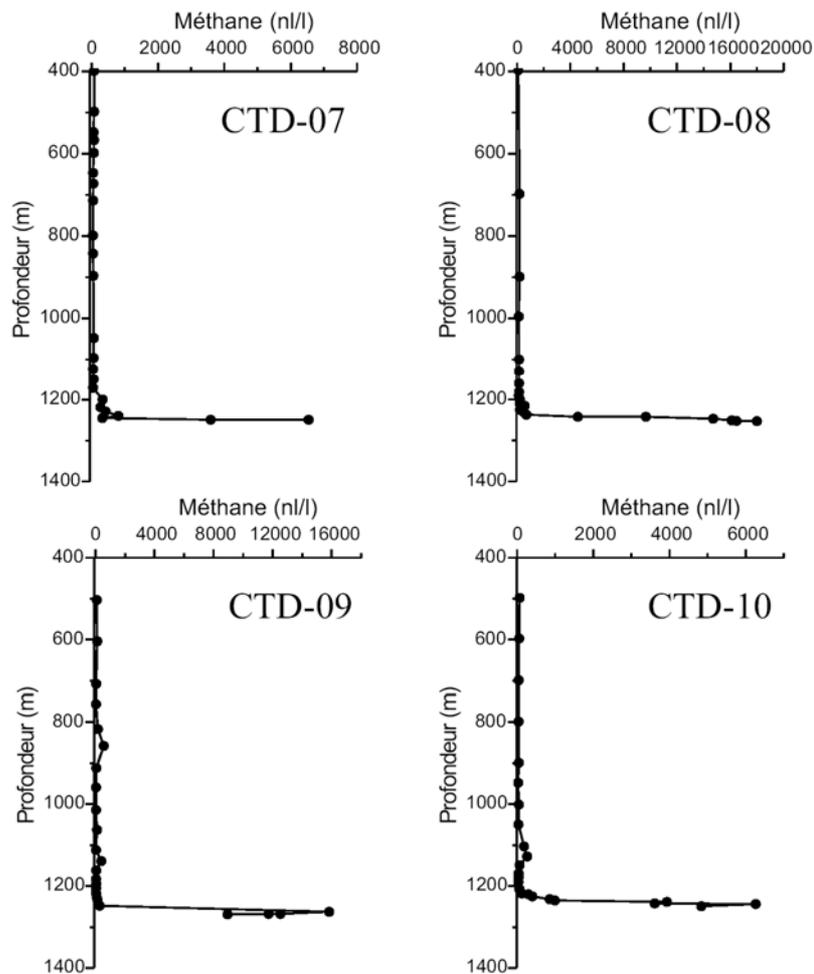


Figure VI.5 : Profil des concentrations en méthane dans la colonne d'eau au dessus du volcan de boue Hakon mosby mesurées par la méthode « purge and trap » à partir d'échantillons prélevés par CTD/rosette.

concentrations en CH₄ plus importantes sont relevées aux stations CTD 7 (z = 1249 m) (partie plate sud du volcan), CTD 9 (z = 1269 m) et CTD 8 (z = 1253 m) (partie surélevée nord) avec des concentrations respectives de 6,5 µl/l (à 1249 m), 15,8 µl/l (à 1263 m) et plus de 18µl/l (à 1253 m), soit jusqu'à 360 fois plus élevée que la valeur minimale détectée dans la colonne d'eau.

Des explorations menées avec le ROV Victor ont également permis la collections d'échantillons riches en méthane en plusieurs endroits au-dessus du volcan (~1 à 2 m au-dessus de fond) durant les plongées PL-06 et PL-08. Tous ces échantillons montrent des concentrations en CH₄ très élevées (Figure VI.6), variant entre 8,9 µl/l et plus 4,9 ml/l. Les concentrations extrêmement élevées détectées au centre du volcan témoignent d'une activité importante du volcan.

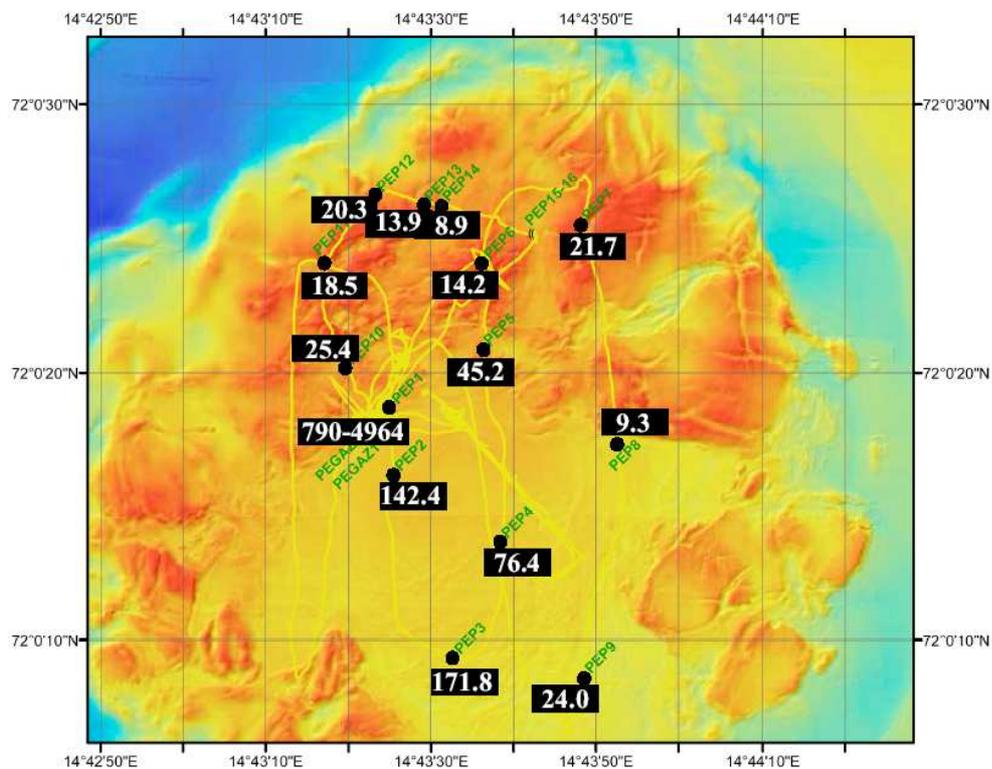


Figure VI.6 : Concentrations en méthane (en µl/l) dans les échantillons collectés durant les plongées PL-06 et PL-08 du ROV Victor, quelques mètres au-dessus du volcan.

Des dégagements importants de CH₄ ont aussi été mesurés sur d'autres marges passives, par exemple sur le pockmark Regab, au large du Gabon (Charlou et al., 2004), en mer de Barents (Lammers et al., 1995), sur Blake Ridge (Paull et al., 1995) ou sur la marge de Cascadie (Suess et al., 1999).

En outre, les bulles gaz, composées essentiellement de CH₄ et s'échappant du sédiment, ont été visuellement observées au-dessus du volcan Hakon Mosby durant les explorations menées par le ROV Victor, pendant la mission ARK XIX/3b en 2003 (Sauter et al., 2006), mais également en 2006 durant la mission Vicking. Pendant la mission ARK XIX/3b (2003), plusieurs zones de dégagement très intense de bulles de gaz ont été identifiées lors des explorations (Sauter et al., 2006). Bien que des fortes concentrations en CH₄ dans la colonne d'eau aient été enregistrées en 2003 et 2006, confirmant l'activité

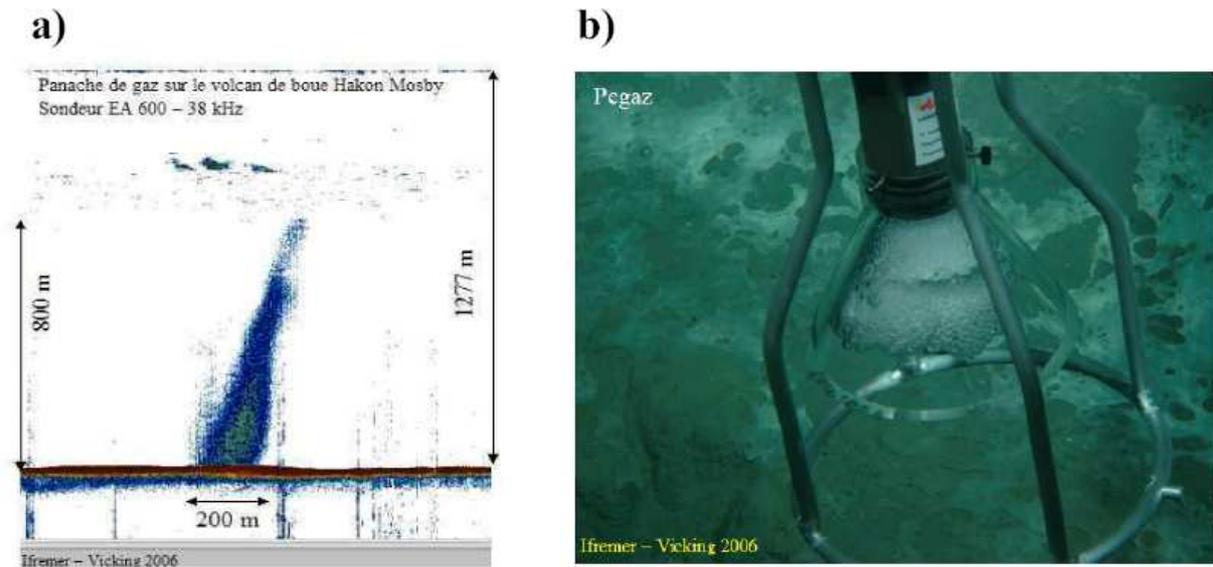


Figure VI.7 : a) panache de gaz observé par échosondeur au-dessus de HMMV, b) Récupération de bulles de gaz recouvertes d'une fine pellicule d'hydrate par le système PEGAZ.

constante du volcan, l'exploration de 2006 a montré un dégagement de bulles moins marqué qu'en 2003. Alors que ces bulles devraient se dissoudre rapidement dans l'eau de mer en raison de son insaturation en CH_4 , un panache de gaz, couvrant une colonne d'eau d'environ 800 m au-dessus du fond, est observable par échosondeur jusqu'à environ 500 m de la surface (Figure VI.7a). Ces bulles sont sans doute conservées dans la colonne d'eau grâce à une fine couche d'hydrate qui se forme à leur surface et les préserve de la dissolution (Topham, 1984). En effet, les conditions de température et de pression dans les 800 premiers mètres au-dessus du volcan de boue Hakon Mosby sont favorables à la formation d'hydrate, qui vient recouvrir les bulles de gaz d'une fine couche protectrice empêchant leur dissolution. Ce phénomène a été observé lors de l'accumulation des bulles de gaz dans le système PEGAZ en vue de leur prélèvement (Figure VI.7b). De telles anomalies acoustiques dues à la présence de panache de bulles de gaz dans la colonne d'eau ont également été observées dans le Golfe de Californie (Merewether et al., 1985), sur Blake Ridge (Paull et al., 1995) ou sur Cascadia margin (Heeschen et al., 2003) par exemple. Des panaches de gaz ont également été observés par échosondeur au-dessus du volcan de boue Hakon Mosby en 2003 (Sauter et al., 2006). Cependant la taille de ces derniers (~200 m de diamètre) était supérieure à celle des panaches observés en 2006 durant la mission Viking (~100 m de diamètre). Ces différences de taille de panache et d'intensité des dégagements de bulles enregistrées entre 2003 et 2006 semblent indiquer des variations temporelles de l'activité du volcan, confirmées par les variations de température des sédiments de surface entre 2003 et 2006 (Feseker et al., 2008).

Des mesures de CH_4 dans la colonne d'eau ont également été effectuées sur la zone de Storegga pendant la mission Viking (2006). Les concentrations en méthane en fonction de la profondeur d'eau sont représentées dans la figure VI.8.

Les CTD 3 ($z = 718$ m), 4 ($z = 718$ m) et 5 ($z = 742$ m) ont été prélevées au dessus de deux dômes de boue associés à des cheminées sismiques (figure VI.1). Ces formations géologiques sont généralement

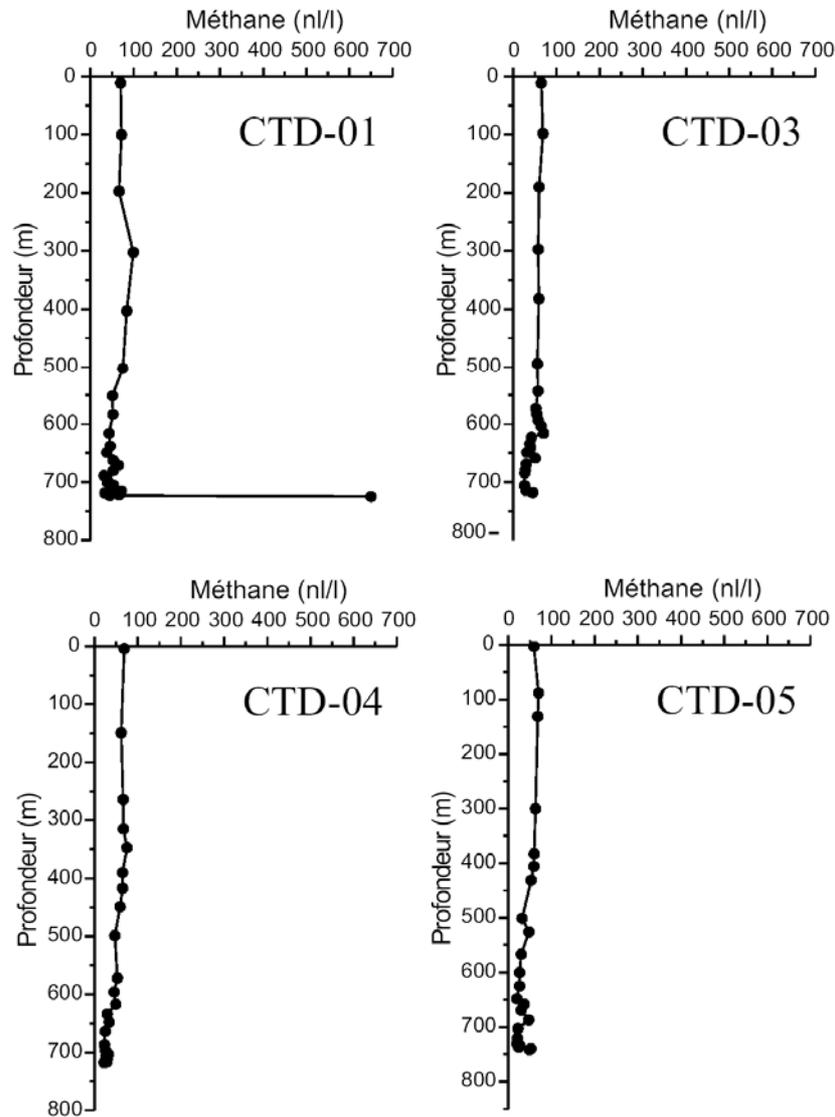


Figure VI.8 : Profils des concentrations en méthane dans la colonne d'eau au dessus de la zone de Storegga mesurées par la méthode « purge and trap » à partir d'échantillons prélevés par CTD/rosette.

associées à une circulation de fluides dans les sédiments, cependant, les concentrations en méthane dans la colonne d'eau au-dessus de ces deux dômes restent constantes et comparables à celle de l'eau de mer (figure VI.8), indiquant l'absence de dégagements de méthane dans la colonne d'eau. La CTD 1 ($z = 725$ m) a été prélevée sur le pockmark G11 (figure VI.1). La première bouteille, prélevée quelques mètres au-dessus du pockmark contient une concentration en CH_4 élevée, dépassant 650 nl/l. Bien que très inférieure aux concentrations en CH_4 détectées au-dessus du volcan de boue Hakon Mosby, ces données sont néanmoins le témoin d'une faible activité de ce pockmark.

II.1.2. Sulfates et méthane dans les fluides interstitiels

Outre les mesures de méthane dans la colonne d'eau, des prélèvements par carottage ont permis de mesurer la teneur en méthane dans les sédiments par la technique « headspace ». Les concentrations en CH_4

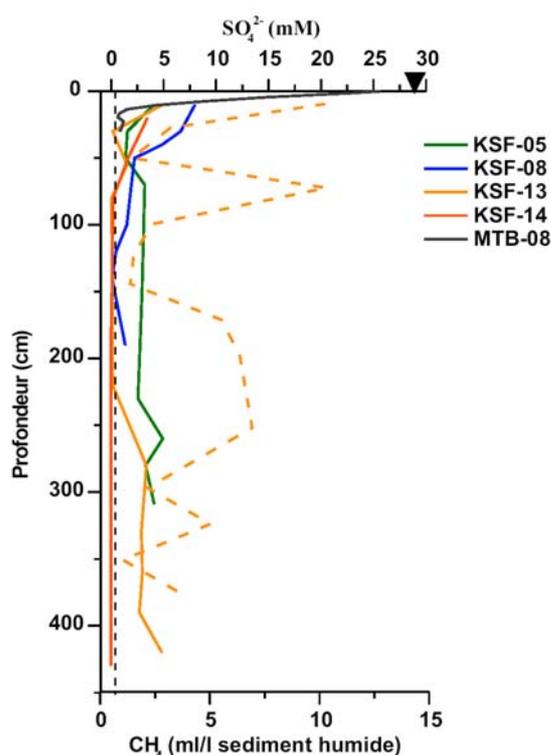


Figure VI.9 : Profils des concentrations en sulfates (lignes pleines) et en méthane (ligne pointillée) dans les sédiments de HMMV. La droite noire en pointillé indique la teneur en sulfate de l'eau résiduelle des hydrates, et le triangle noir celle de l'eau de mer.

sédiments anoxiques par les sulfates de l'eau de mer qui diffusent vers le bas, par un processus bactérien contrôlé par un consortium d'*archaea* et de bactéries sulfato-réductrices. Ce processus est appelé l'oxydation anaérobie du méthane (OAM), dont la réaction globale est :



Cette diminution des sulfates, couplée à la forte concentration en méthane en surface suggèrent que le processus d'oxydation anaérobie du méthane se produit dans les 50 premiers centimètres de sédiments sur HMMV. Il ne permet pas cependant l'oxydation totale du méthane, qui s'échappe alors du sédiment sous forme de bulles. Des études micro-biologiques menées par *De Beer et al. (2006)* et *Niemann et al. (2006)* ont montré que l'advection importante de fluides profonds limite la diffusion des sulfates de l'eau de mer dans les sédiments et donc le processus d'oxydation du méthane. Les vitesses d'advection des fluides ont été estimées à 3-6 m/an dans la zone centrale du volcan et à 0,3-1 m/an dans le reste du cratère à partir de profils *in situ* d'oxygène et des sulfures réalisés dans les 15 premiers centimètres de sédiments (*De Beer et al., 2006*). Ces vitesses d'advection sont comparables aux estimations de *Feseker et al (2008)* basées sur des profils de températures *in-situ* qui ont permis d'établir des vitesses 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. En conséquence, l'OAM est inexistante dans la zone centrale du volcan, où l'advection est la plus importante alors qu'elle se produit dans les 2-3 premiers centimètres de sédiments dans la zone périphérique du cratère

et SO_4^{2-} sont représentées en fonction de la profondeur sur la figure VI.9 pour les carottes KS-05, -08, -13, -14 et MTB-08. Les concentrations en CH_4 sont élevées dans la carotte KSF-13, avec une moyenne de 4,4 ml de CH_4 /l de sédiment humide. Des valeurs plus élevées (moyenne de 16,5 ml de CH_4 /l de sédiment humide) ont également été mesurées dans la carotte KSF-12. Cependant, ces carottes ne se situent pas dans la zone la plus centrale du volcan, où les concentrations atteignent entre 100 et 200 ml de CH_4 par litre de sédiment humide (*Judd et Hovland, 2007*).

Alors que les concentrations en CH_4 sont élevées tout le long des carottes, les concentrations en sulfate diminuent d'environ 25 mmol/l en surface, valeur proche de celle de l'eau de fond, à moins de 2 mmol/l à 50 cm de profondeur. Comme expliqué dans le chapitre I, le méthane qui migre vers le plancher océanique peut être oxydé dans les

recouverte d'un tapis bactérien (*eggiatoa* oxydant les sulfures). Enfin elle se produit jusqu'à 70 cm de profondeur dans la zone surélevée recouverte de tubes de vers (*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 en moyenne qu'une consommation partielle du flux important de méthane (< 40 %), en accord avec les observations de dégagement de bulles de méthane à l'interface eau/sédiment. Les profils de sulfates sur HMMV, dont l'appauvrissement quasi total se produit dans les premiers centimètres, est un indicateur d'une forte advection des fluides, riches en méthane, et donc de l'importante activité du volcan de boue (Borowski et al., 1996).

A l'inverse de HMMV, les profils des sulfates en fonction de la profondeur sur la zone de Storegga, présentés dans la figure VI.10, sont typiques d'une zone à faible activité. Sur les carottes KS-01 et KSF-01 de Storegga, les sulfates décroissent lentement et l'interface sulfate-méthane n'est pas atteinte, ce qui est caractéristique d'une zone peu active. Ces carottes sont localisées en périphérie du pockmark G11. Bien que l'activité de ce pockmark a pu être démontrée grâce aux mesures de méthane dans l'eau de mer, la circulation de fluide semble être focalisée en son centre, comme l'on montré Hovland et Svensen (2006). En revanche dans les carottes KS-02 et KSF-02 de Storegga, l'interface sulfate-méthane est située à très faible profondeur (1,3-1,6 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. L'absence de méthane dans la colonne d'eau au-dessus de ces dômes de boue s'explique donc par une oxydation complète du méthane à l'interface méthane-sulfate, et non par l'absence d'activité, puisque les concentrations en méthane dans les premières couches de sédiments sont nulles dans ces deux carottes. Notons que les concentrations en méthane sur la zone de Storegga sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur HMMV, néanmoins, l'interface sulfate/méthane plus profonde sur la zone de Storegga indique que l'advection de fluides est moins importante dans cette zone.

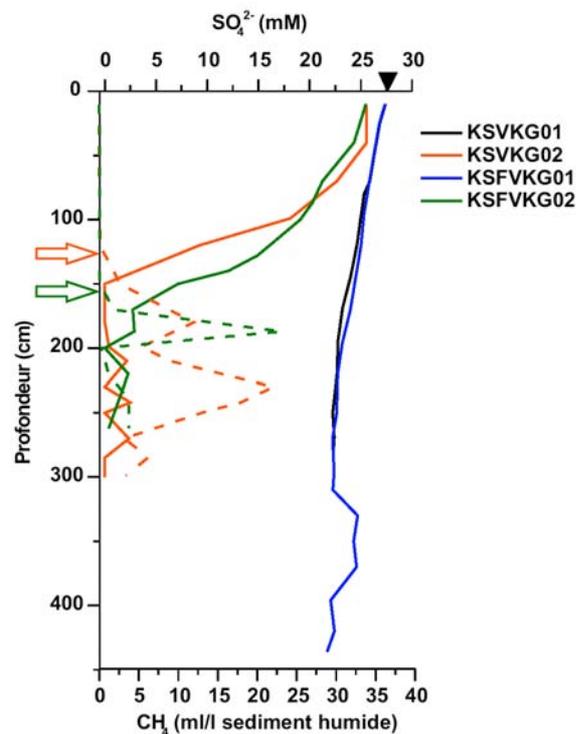


Figure VI.10 : Profils des concentrations en sulfates (lignes pleines) et en méthane (lignes pointillées) dans les sédiments de Storegga. Le triangle noir indique la teneur en sulfate de l'eau de mer.

II.2. Signature géochimique des sédiments et des hydrates du volcan de boue Hakon Mosby

II.2.1. Composition en éléments majeurs

II.2.1.a. Profils des ions Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ et Ca^{2+} en fonction de la profondeur

Les concentrations en ions chlorures (Cl^-), sodium (Na^+), magnésium (Mg^{2+}), potassium (K^+) et calcium (Ca^{2+}) dans les fluides interstitiels, l'eau résiduelle des hydrates après dissociation et l'eau de fond sont mesurées par chromatographie ionique. Les profils de ces éléments majeurs en fonction de la profondeur sont détaillés dans la figure VI.11.

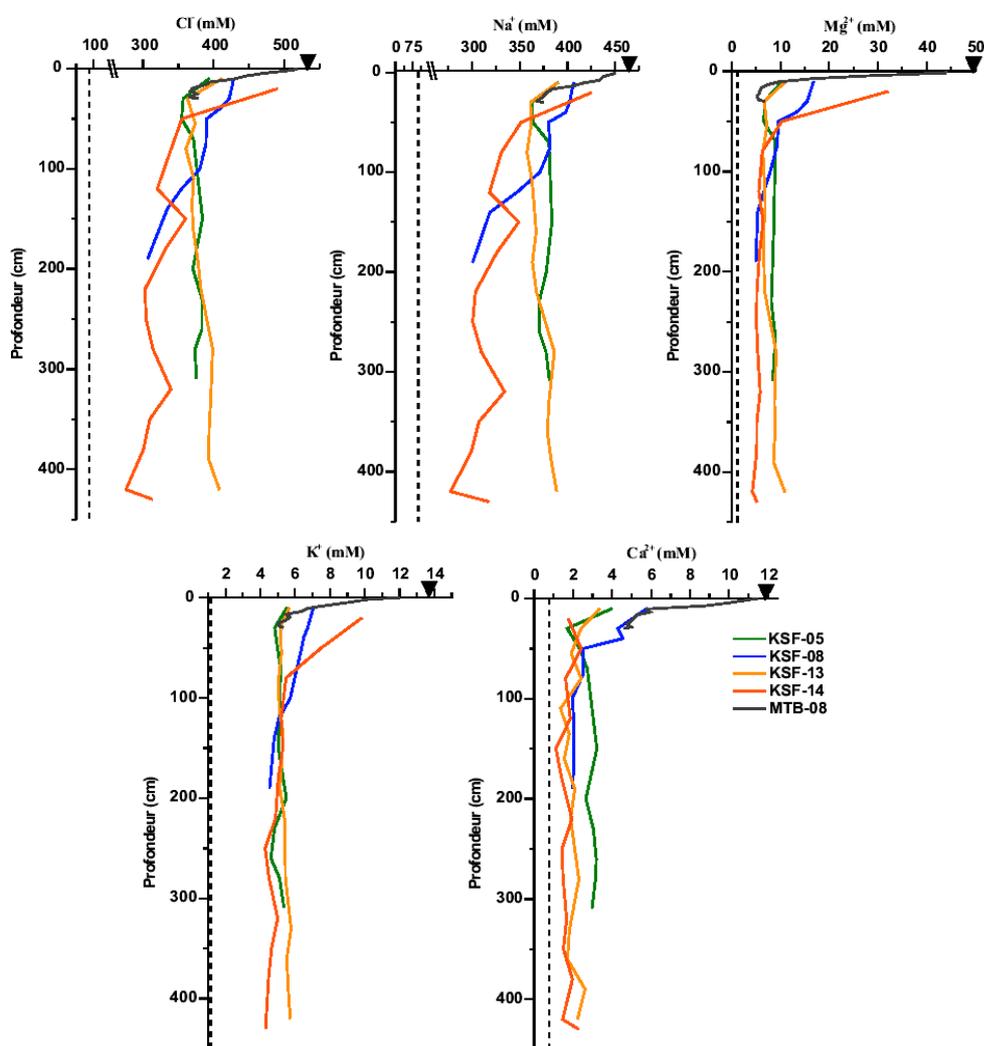


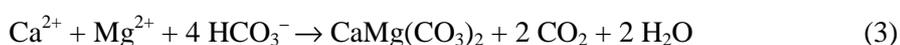
Figure VI.11 : Profils de concentration des ions Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ et Ca^{2+} dans cinq carottes prélevées sur le volcan de boue Hakon Mosby. Les droites noires en pointillé indiquent les teneurs en éléments de l'eau résiduelle des hydrates, et les triangles noirs celles de l'eau de mer.

La première observation concerne les teneurs en éléments majeurs de l'eau résiduelle des hydrates. Les hydrates sont en effet tous appauvris en éléments majeurs dont les concentrations sont très inférieures à

celles des fluides auxquels ils sont associés. Ce phénomène est du au processus d'exclusion des ions qui a lieu lors de la formation des hydrates. Lors de leur formation, les hydrates excluent de leur structure l'ensemble des ions. Ces ions forment de fortes liaisons coulombiques avec l'eau, ce qui résulte en un rayon effectif trop important et trop polaire pour que les ions puissent occuper les cages des hydrates (*Sloan et Koh, 2008*). Cependant, malgré ce phénomène d'exclusion, de faibles concentrations sont détectées dans l'eau résiduelle des hydrates. Ces ions peuvent en fait provenir des sédiments et de l'eau interstitielle inévitablement associés aux hydrates.

Les profils géochimiques obtenus pour toutes les carottes sont remarquablement similaires. Leurs teneurs en éléments majeurs sont proches de celle de l'eau de mer en surface alors qu'elles diminuent très rapidement avec la profondeur. Entre environ 50-100 cm et les parties inférieures des carottes, les concentrations en solutés sont constantes et significativement éloignées de la composition de l'eau de mer, alors qu'un gradient de concentration important est observé dans les premiers 50-100 cm de sédiments. L'allure des profils de concentration dans les premiers centimètres de sédiments de la carotte la moins profonde (MTB-08) est caractéristique d'un important transport de fluides par advection (*Hensen et al., 2007*) et est typique des suintements froids (*Henry et al., 1996; Schmidt et al., 2005; Haese et al., 2006*). Le taux de remontée de boue, déjà discuté précédemment et compris entre 1 et 4 m/an (*Feseker et al., 2008*) est relativement faible comparé aux flux de fluides pouvant atteindre jusque 10 m/an dans le cas de suintements froids (*Linke et al., 1994; Luff et Wallmann, 2003*). *Luff et Wallmann (2003)* ont cependant montré que lorsque le flux de fluides dépasse quelques centimètres par an, les échanges par diffusion entre l'eau de fond et les sédiments sont limités aux premiers centimètres de sédiments. A plus grande profondeur, les concentrations en ions sont dominées par le transport des fluides profonds par advection. Ainsi, la composition des fluides de HMMV, observée au-delà de 100 cm de profondeur, est représentative de la composition des fluides profonds du volcan de boue, bien qu'elle puisse être modifiée par des processus diagénétiques durant le transit vers la surface (*Aloisi et al., 2004a*). De tels appauvrissement en éléments majeurs dans les sédiments sont typiques des volcans de boue, et ont par exemple également été détectés par *Hensen et al. (2007)* dans des volcans de boue du Golfe de Cadiz.

Comparés aux profils géochimiques établis pour les sédiments du volcan de boue Hakon Mosby, les sédiments prélevés sur la zone de Storegga présentent des concentrations en éléments majeurs totalement différentes (Figure VI.12). Elles sont toutes comparables à celles de l'eau de mer, excepté les concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} qui diminuent avec la profondeur, au même titre que les ions sulfates. Ceci s'explique par la précipitation de carbonates authigéniques à l'interface sulfate-méthane (*Raiswell, 1988*). En effet, l'OAM augmente l'alcalinité des fluides interstitiels par la production d'ions HCO_3^- (équation 1), qui réagissent avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} pour former de la calcite ($CaCO_3$) et de la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) selon les équations (2) et (3) :



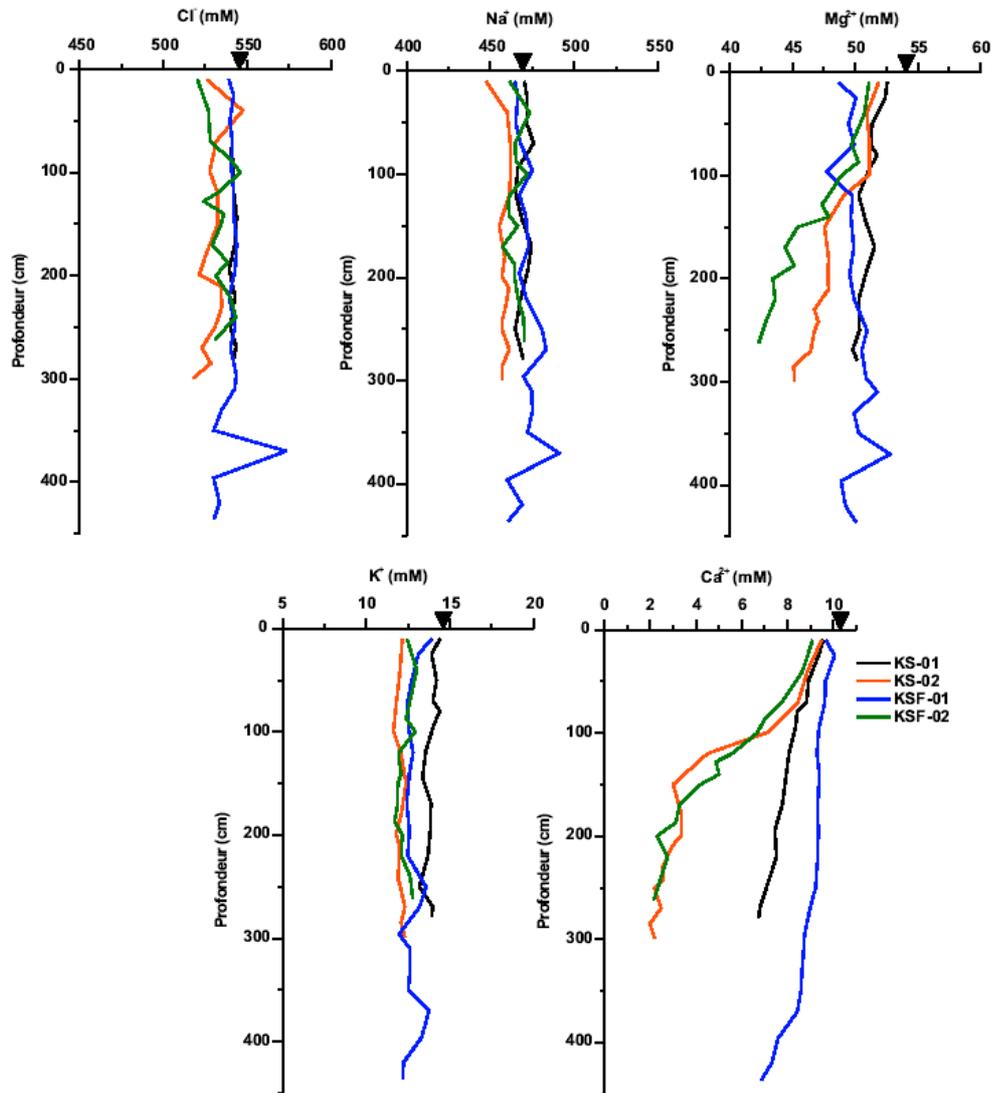


Figure VI.12 : Profils de concentration des ions Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ et Ca^{2+} dans les sédiments prélevés sur la zone Storegga. Les triangles noirs indiquent les teneurs en éléments de l'eau de mer.

Des carbonates formés de calcite mais également de dolomite ont en effet été trouvés en surface sur le flanc nord de Storegga (Mazzini *et al.*, 2006) et jusqu'à 2,5 m de profondeur lors de la mission Vicking. En revanche, sur HMMV, seuls des carbonates formés de calcite affleurent (Milkov *et al.*, 2004).

II.2.1.b. Corrélations entre les ions Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ et Ca^{2+}

Les appauvrissements en éléments majeurs observés dans les eaux interstitielles sont généralement associés à la déshydratation de minéraux argileux, plus exactement à la transformation de smectite en illite, moins riche en eau (Sheppard *et Gilg*, 1996; Dählmann *et De Lange*, 2003). Ce phénomène est observé sur des volcans de boue dans le Golfe de Cadiz (Mazurenko *et al.*, 2003; Hensen *et al.*, 2007), ou en mer Méditerranée (Dählmann *et De Lange*, 2003). En principe, la déshydratation des minéraux argileux, qui a lieu à des températures comprises entre 60 et 180°C (Freed *et Peacor*, 1989) doit aboutir à une dilution des

éléments majeurs dans les sédiments en raison de la libération d'eau douce. Cette tendance de dilution est illustrée sur la figure VI.13, qui rassemble les corrélations observées entre les différents éléments majeurs.

Le trait plein sur les graphiques de la figure VI.13 représente la dilution de l'eau de mer par de l'eau douce, pouvant provenir de la déshydratation des minéraux argileux. Cependant, les déviations entre composition des fluides et droite de mélange montrent que les propriétés géochimiques des sédiments sur le volcan de boue Hakon Mosby sont liées à l'existence de processus autres que la simple dilution des éléments de l'eau de mer par déshydratation des minéraux argileux, et plus exactement de la transformation de la smectite en illite. Alors que Na^+ est relativement enrichi par rapport à Cl^- , les ions Mg^{2+} , K^+ et Ca^{2+} sont considérablement appauvris dans les sédiments de HMMV, et les alignements des données formant deux droites de mélange dans le graphique Mg/Cl montrent clairement que les fluides du volcan de boue sont un mélange entre trois pôles purs : l'eau de mer, l'eau douce (issue de la dissociation des hydrates), et la boue du volcan qui possède une signature géochimique particulière (Ginsburg *et al.*, 1999). De telles observations ont déjà été rapportées pour plusieurs volcans de boue (Martin *et al.*, 1996; Aloisi *et al.*,

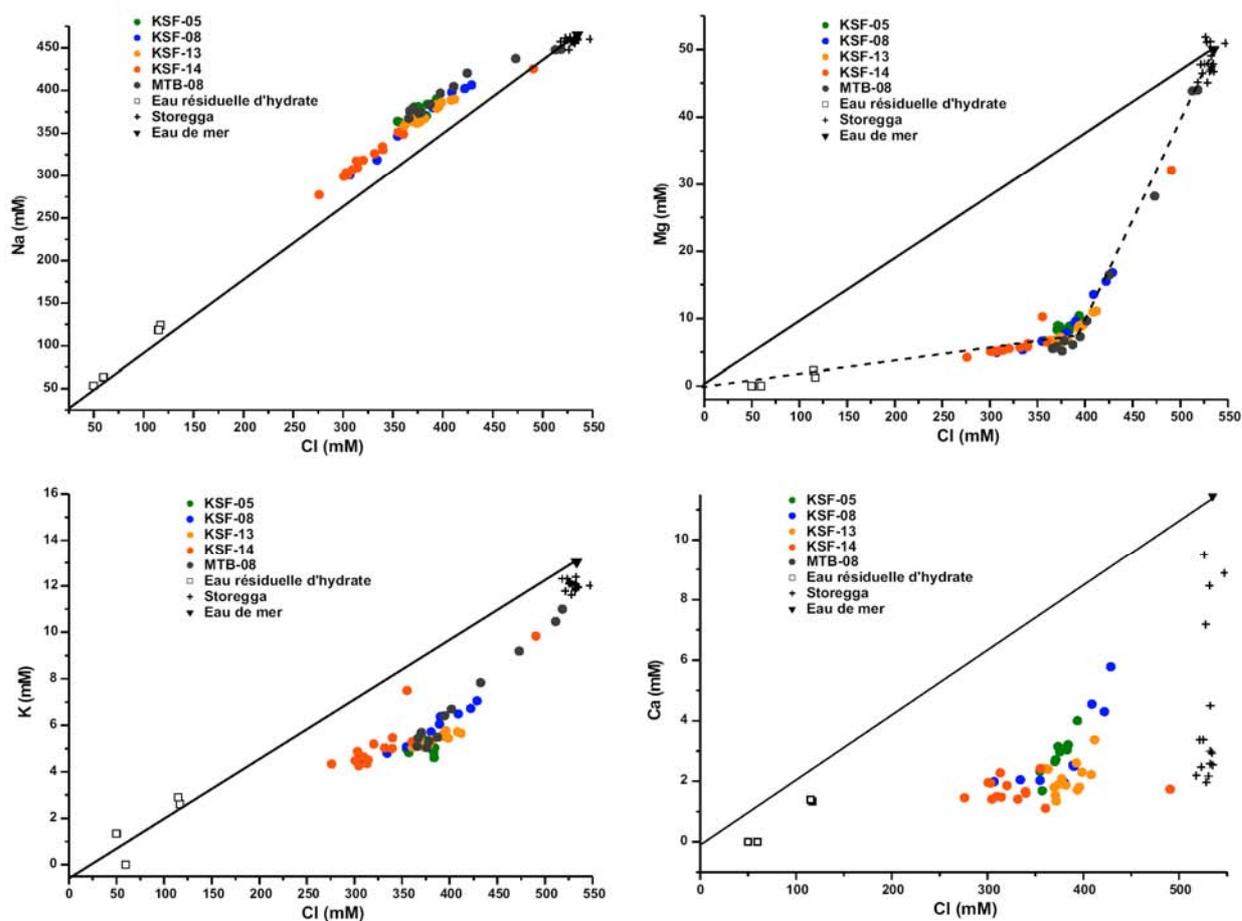


Figure VI.13 : Corrélations entre les concentrations en Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ et Ca^{2+} pour les fluides prélevés sur HMMV, ainsi que pour l'eau de mer, l'eau résiduelle d'hydrate et les fluides provenant de la zone de Storegga. Le trait plein correspond à la dilution de l'eau de mer.

2004a; Godon et al., 2004). L'enrichissement relatif en Na^+ par rapport à Cl^- semble provenir de la transformation de la smectite en illite, qui permet la remise en solution du sodium. Mg^{2+} et K^+ sont au contraire très appauvris par rapport à Cl^- . L'explication la plus couramment retenue pour l'appauvrissement en K^+ dans les fluides est son incorporation dans l'illite pendant les processus de transformation des minéraux argileux (Martin et al., 1996; Aloisi et al., 2004a; Godon et al., 2004). Quant aux appauvrissements en Mg^{2+} , et également en Ca^{2+} , ils sont généralement associés à la précipitation de calcite et de dolomite (Hensen et al., 2007), comme cela a pu être observé sur la zone de Storegga. Cependant, l'absence de calcite magnésienne et de dolomite dans les sédiments du volcan de boue HMMV (Milkov et al., 2004) nous laisse à penser que d'autres processus géochimiques peuvent être responsables de tels appauvrissements en Mg^{2+} et Ca^{2+} .

II.2.2. Composition en éléments mineurs

La composition en éléments mineurs et traces des eaux interstitielles extraites des trois carottes KSF-05, -08 et -13, ainsi que de l'eau résiduelle des hydrates et de l'eau de fond a été étudiée par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry).

II.2.2.a. Profils des ions Li^+ , Ba^{2+} et Sr^{2+} en fonction de la profondeur

Les différences de concentrations en Li^+ , Ba^{2+} et Sr^{2+} entre les fluides du volcan de boue et l'eau de fond sont les plus significatives parmi les éléments mineurs analysés. La figure VI.14 représente les profils de concentration en ions Li^+ , Ba^{2+} et Sr^{2+} en fonction de la profondeur dans les carottes KSF-05, 08 et 13.

Les concentrations en Li^+ , Ba^{2+} et Sr^{2+} sont considérablement plus faibles dans l'eau résiduelle des hydrates que dans les fluides interstitiels auxquels ces hydrates sont associés. Cette observation est en accord avec la théorie d'exclusion des ions se produisant durant la formation des hydrates décrite précédemment (Sloan et Koh, 2008). Les concentrations en Li^+ , Ba^{2+} et Sr^{2+} sont cependant plus élevées dans les fluides interstitiels que dans l'eau de fond. De tels enrichissements ont également été rapportés pour les fluides d'autres volcans de boue (Hensen et al., 2007).

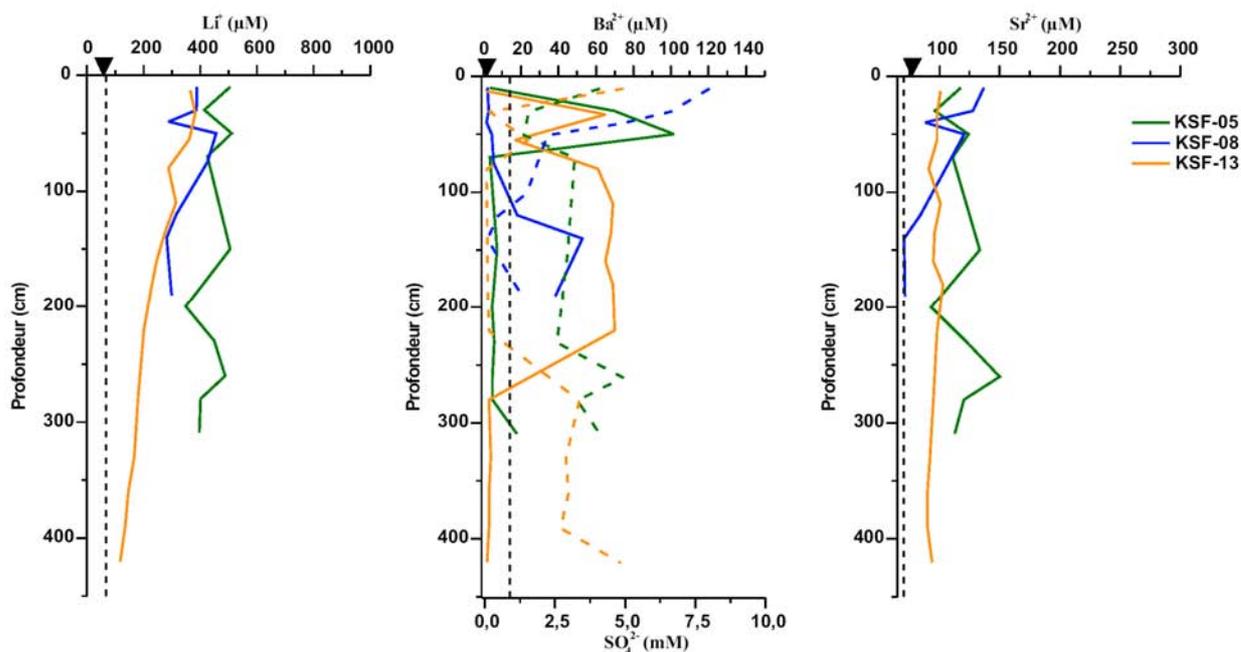


Figure VI.14 : Profils de concentration des ions Li^+ , Ba^{2+} et Sr^{2+} en fonction de la profondeur dans les sédiments des carottes KSF-05, 08 et 13 prélevées sur le volcan de boue Hakon Mosby. Les droites noires en pointillé indiquent les teneurs en éléments de l'eau résiduelle des hydrates, et les triangles noirs celles de l'eau de mer.

Les enrichissements en lithium sont bien connus et observés en de nombreux emplacements sur les marges continentales (You et al., 1993; Martin et al., 1996; Chan et Kastner, 2000; Haese et al., 2003; Aloisi et al., 2004a; Hensen et al., 2004). Ces enrichissements, généralement associés à des enrichissements en bore, semblent associés aux processus de déshydratation et de transformation des argiles minérales (Chan et Kastner, 2000), mais également à des processus de désorption durant l'enfouissement progressif des sédiments pélagiques à des températures excédant 50 à 60°C (Zhang et al., 1998). Le strontium, quant à lui, peut remplacer de manière efficace le calcium dans les carbonates, ou le baryum dans la barite (Baker et al., 1982; Averyt et Paytan, 2003). Les enrichissements relatifs en Sr^{2+} sont également associés aux processus de recristallisation des carbonates (Martin et al., 1996; Aloisi et al., 2004a), qui peuvent réduire la concentration en strontium dans les carbonates de plus d'un ordre de grandeur (Morse et Mackenzie, 1990). Cependant, l'absence ou la très faible quantité de carbonates dans les sédiments du volcan de boue nous mène à penser que ces enrichissements en strontium sont davantage liés au processus de recristallisation de la barite. La présence de barite est à relier à l'existence d'enrichissements en ions Ba^{2+} . Les concentrations en baryum sont globalement plus élevées dans les fluides interstitiels que dans l'eau de mer. Cependant des variations de concentrations avec la profondeur sont observables dans toutes les carottes. Le baryum dans les sédiments marins existe essentiellement sous forme de barite (BaSO_4), et le baryum dissout dans les fluides de suintements froids provient essentiellement de la dissolution de cette barite à des profondeurs excédant la limite d'appauvrissement des sulfates (Torres et al., 1996; Aloisi et al., 2004b). Au-dessus de la transition méthane-sulfates (profondeur de seulement quelques centimètres sur le volcan de boue Hakon Mosby) la concentration en Ba^{2+} est très faible. Cette concentration augmente considérablement dès que les sulfates sont absents des sédiments.

Lorsque le baryum issu de la dissolution de la barite migre vers les couches superficielles du sédiment, il précipite sous forme de barite dès qu'il rencontre les sulfates de l'eau de mer (Castellini *et al.*, 2006). Ce phénomène est illustré par la figure VI.15. Ainsi dès que la concentration en sulfate augmente, celle en baryum dissout diminue considérablement, en raison de la précipitation de la barite. Ce phénomène explique donc le comportement inversé de Ba^{2+} et SO_4^{2-} dans les sédiments de HMMV. La substitution du baryum par le strontium

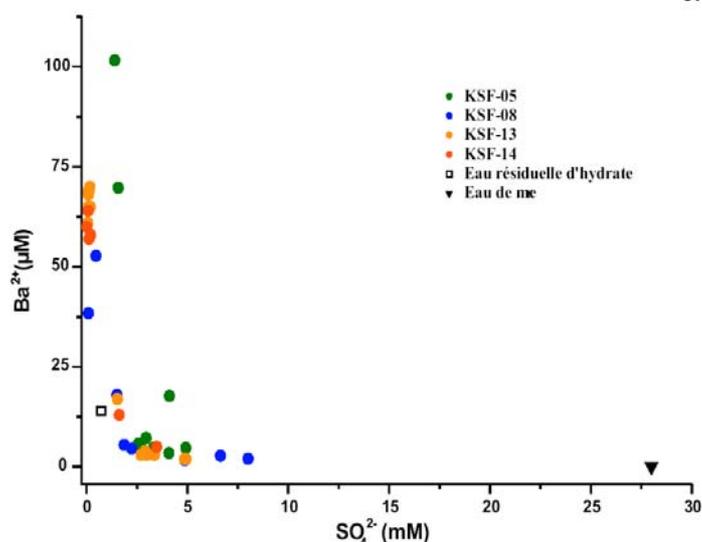


Figure VI.15 : Corrélation entre les concentrations en Ba^{2+} et SO_4^{2-} dans les sédiments de HMMV.

dans la barite ne permet cependant pas d'expliquer complètement les profils de concentrations en Sr^{2+} dans les sédiments de HMMV, puisque la dissolution de la barite devrait entraîner une augmentation des concentrations en Ba^{2+} et Sr^{2+} . On observe en fait l'effet inverse dans la carotte KSFVKG-08, dans laquelle la concentration en Sr^{2+} diminue alors que celle en Ba^{2+} augmente.

II.2.2.b. Autres éléments mineurs dans les fluides de HMMV

Les analyses par ICP-MS ont également permis de mettre en évidence des anomalies de concentrations en éléments traces dans les eaux interstitielles, l'eau résiduelle d'hydrate et l'eau de fond sur HMMV. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau VI.2. Certains éléments, tels que les terres rares, le cobalt, le cuivre ou le bismuth se trouvent enrichis dans les fluides interstitiels par rapport à l'eau de mer, alors que, inversement, d'autres éléments comme le cadmium, l'uranium, le chrome ou l'arsenic se trouvent appauvris. Concernant l'eau résiduelle des hydrates, alors que l'on devrait s'attendre à un appauvrissement général pour tous les éléments par rapport à la composition des eaux interstitielles auxquelles ils sont associés, en accord avec le processus d'exclusion des ions lié à la cristallisation des hydrates, certains éléments comme l'antimoine, l'uranium, le chrome, l'arsenic, le cadmium ou encore le cuivre sont plus concentrés dans l'eau résiduelle d'hydrate que dans l'eau interstitielle. Ces résultats restent à confirmer, afin de déterminer le rôle que ces éléments enrichis peuvent jouer dans les processus de formation et de stabilité des hydrates.

	<i>Eau interstitielle</i>			<i>Eau résiduelle d'hydrate</i>			<i>Eau de fond</i>
	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>moy.</i>	<i>Min.</i>	<i>max.</i>	<i>moy.</i>	
Li (µM)	281	510	405	33	117	69	34
Se (µM)	3,5	5,9	4,5	1,8	8,5	5,1	10
Rb (µM)	0,63	1,8	1,0	0,17	0,48	0,32	2,3
Y (nM)	0,82	2,0	1,2	0,56	1,7	1,0	1,3
Cd (nM)	0,93	2,7	1,7	1,6	5,5	2,9	8,9
Sb (nM)	12	28	20	36	55	47	12
Cs (nM)	1,7	5,9	2,7	0,46	1,3	0,94	2,4
Ba (µM)	1,7	102	19	4,8	18	14	0,076
La (nM)	0,069	2,1	0,47	0,90	0,90	0,90	0,12
Ce (nM)	0,011	0,22	0,063	1,0	1,0	1,0	0,15
Pr (nM)	0,051	0,26	0,088	0,011	0,59	0,23	0,10
Nd (nM)	0,077	1,1	0,29	0,12	2,2	0,93	0,13
Sm (nM)	0,065	0,50	0,16	0,084	0,42	0,22	0,063
Eu (nM)	0,36	17	3,9	1,1	3,5	2,5	0,022
Gd (nM)	0,004	0,89	0,22	0,22	0,46	0,34	n. d.
Tb (nM)	0,033	0,40	0,088	0,003	0,076	0,029	0,12
Dy (nM)	0,015	0,30	0,077	0,008	0,20	0,079	0,17
Ho (nM)	0,011	0,21	0,032	0,033	0,27	0,19	0,079
Er (nM)	0,39	0,70	0,50	0,23	0,32	0,27	0,076
Tm (nM)	0,001	0,13	0,014	0,002	0,013	0,009	0,003
Yb (nM)	0,010	0,19	0,048	0,028	0,083	0,050	0,013
Lu (nM)	0,002	0,20	0,042	0,0099	0,016	0,014	n. d.
Tl (nM)	0,042	1,1	0,21	0,11	0,64	0,38	0,12
U (nM)	0,53	5,4	2,0	4,3	18	8,5	19
V (nM)	9,8	86	32	20	64	40	55
Cr (nM)	0,26	1,2	0,70	0,31	8,4	3,7	4,6
Co (nM)	1,7	6,7	3,3	1,8	5,2	3,0	0,13
Cu (nM)	4,6	35	9,5	18	34	24	8,8
Sr (µM)	71	150	110	4,5	21	15	76
Bi (nM)	0,031	0,30	0,11	0,075	0,075	0,075	0,0070
As (nM)	155	387	246	414	414	414	504

Tableau VI.2 : Concentrations minimales, maximales et moyennes en éléments traces dans les fluides interstitiels, l'eau résiduelle d'hydrate et l'eau de fond sur le volcan de boue HMMV.

Les données concernant le volcan de boue Hakon Mosby développées dans ce chapitre font l'objet d'un article actuellement en préparation.

IV. Conclusion

Le volcan de boue Hakon Mosby, objet d'étude de la campagne Vicking, est un site dont l'activité est prouvée par des dégagements de méthane importants dans la colonne d'eau. Ces dégagements de méthane sont observables sous forme de bulles, recouvertes d'une fine pellicule d'hydrate et détectables par echo-sondeur sur plusieurs centaines de mètres dans la colonne d'eau. En revanche, la zone de Storegga, également étudiée durant la campagne Vicking s'avère être une zone moins active que le volcan de boue Hakon Mosby. Une concentration relativement élevée en méthane dans les premiers mètres de la colonne d'eau a cependant été observée au-dessus du pockmark G11, alors qu'aucun dégagement de méthane n'a été mesuré au-dessus des profondes cheminées mises en évidence par des méthodes sismiques.

L'activité du volcan de boue Hakon Mosby est également confirmée par une étude géochimique des sédiments, indiquant une faible diffusion des éléments de l'eau de mer dans les sédiments et une remontée de l'interface sulfate-méthane dans les premiers centimètres de sédiment, mettant en évidence une advection importante de fluides sur l'ensemble du volcan. Les profils géochimiques des fluides interstitiels sur la zone de Storegga montrent une interface sulfate-méthane plus profonde, suggérant une faible, mais non négligeable, vitesse d'advection des fluides.

Les fluides interstitiels du volcan de boue sont largement appauvris en éléments majeurs et leur composition montre que les sédiments du volcan sont composés d'un mélange entre eau de mer, eau douce issue de la dissociation des hydrates, et boue du volcan. La déshydratation de minéraux argileux, plus exactement la transformation de smectite en illite, semble en partie responsable de l'appauvrissement en éléments majeurs de la boue du volcan. Cependant, ce seul processus ne permet pas complètement d'expliquer l'origine de la composition des fluides du volcan. D'autres études sont nécessaires afin d'établir l'origine exacte et les processus de formation de cette boue. La composition en éléments majeurs des sédiments de Storegga est, quant à elle, comparable à celle de l'eau de mer, excepté dans le cas du calcium et du magnésium, témoins de la précipitation de calcite et de dolomite.

Les fluides interstitiels du volcan de boue sont, à l'inverse des éléments majeurs, considérablement enrichis en lithium, baryum et strontium. Ces enrichissements peuvent être associés aux processus de déshydratation et de transformation des argiles minérales dans le cas du lithium, et à la (re) cristallisation de la barite dans le cas du baryum et le strontium.

Enfin, l'eau résiduelle des hydrates est généralement dépourvue en éléments majeurs et mineurs. Ces résultats sont caractéristiques des processus d'exclusion des ions de la structure des hydrates durant leur formation. Certaines anomalies existent cependant pour certains éléments traces, mais ces résultats restent à confirmer.

Bibliographie

- Aloisi, G., M. Drews, K. Wallmann, et G. Bohrmann (2004a), Fluid Expulsion from the Dvurechenskii Mud Volcano (Black Sea) - Part I. Fluid Sources and Relevance to Li, B, Sr, I and Dissolved Inorganic Nitrogen Cycles, *Earth and Planetary Science Letters*, 225, 347-363.
- Aloisi, G., K. Wallmann, S.M. Bollwerk, A. Derkachev, G. Bohrmann, et E. Suess (2004b), The Effect of Dissolved Barium on Biogeochemical Processes at Cold Seeps, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 1735-1748.
- Averyt, K., et A. Paytan (2003), Empirical Partition Coefficients for Sr and Ca in Marine Barite: Implications for Reconstructing Seawater Sr and Ca Concentrations, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4, 1-14.
- Baker, P.A., J.M. Gieskes, et H. Elderfield (1982), Diagenesis of Carbonates in Deep-Sea Sediments-Evidence from Sr/Ca Ratios and Interstitial Dissolved Sr²⁺ Data, *Sediment. Petrolog.*, 52, 71-82.
- Borowski, W.S., C.K. Paull, et W. Ussler (1996), Marine Pore-Water Sulfate Profiles Indicate in Situ Methane Flux from Underlying Gas Hydrate, *Geology*, 24, 655-658.
- Castellini, D.G., G.R. Dickens, G.T. Snyder, et C.D. Ruppel (2006), Barium Cycling in Shallow Sediment above Active Mud Volcanoes in the Gulf of Mexico, *Chemical Geology*, 226, 1-30.
- Chaduteau, C. (2007), (Thèse) 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. Brest.
- Chan, L.H., et M. Kastner (2000), Lithium Isotopic Compositions of Pore fluids and Sediments in the Costa Rica Subduction Zone: Implications for fluid Processes and Sediment Contribution to the Arc Volcanoes, *Earth and Planetary Science Letters*, 183, 275-290.
- Charlou, J.L., et J.P. Donval (1993), Hydrothermal Methane Venting between 12°n and 26°n Along the Mid-Atlantic Ridge, *Journal of Geophysical Research*, 98, 9625-9642.
- Charlou, J.L., J.P. Donval, Y. Fouquet, H. Ondreas, J. Knoery, P. Cochonat, D. Levache, Y. Poirier, P. Jean-Baptiste, E. Fourre, B. Chazallon, et ZAIROV Leg 2 Sci Party (2004), Physical and Chemical Characterization of Gas Hydrates and Associated Methane Plumes in the Congo-Angola Basin, *Chemical Geology*, 205, 405-425.
- Dählmann, A., et G.J. De Lange (2003), Fluid-Sediment Interactions at Eastern Mediterranean Mud Volcanoes: A Stable Isotope Study from ODP Leg 160, *Earth and Planetary Science Letters*, 212, 377-391.
- Date, A.R., et A.L. Gray (1981), Plasma Source Mass Spectrometry Using an Inductively Coupled Plasma and a High Resolution Quadrupole Mass Filter, *Analyst*, 106, 1255-1126è.
- De Beer, D., E.J. Sauter, H. Niemann, N. Kaul, J.P. Foucher, U. Witte, M. Schlüter, et 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.
- Feseker, T., J.P. Foucher, et F. Harmegnies (2008), Fluid Flow or Mud Eruptions Sediment Temperature Distributions on Hakon Mosby Mud Volcano, Sw Barents Sea Slope, *Marine Geology*, 247, 194-207.
- Freed, R.L., et D.R. Peacor (1989), Variability in Temperature of the Smectite/Illite Reaction in Gulf Coast Sediments, *Clay Mineralogy*, 24, 171-180.
- Giggenbach, W.F. (1988), Geothermal Solute Equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca Geoindicators, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2749-2765.
- Giggenbach, W.F. (1997), The Origin and Evolution of Fluids in Magmatic-Hydrothermal Systems, in *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, H. L. Barnes, pp. 737- 796, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Ginsburg, G.D., A.V. Milkov, V.A. Soloviev, A.V. Egorov, G.A. Cherkashev, P.R. Vogt, K. Crane, T.D. Lorenson, et M.D. Khutorskoy (1999), Gas Hydrate Accumulation at the Hakon Mosby Mud Volcano, *Geo-Marine Letters*, 19, 57-67.
- Godon, A., N. Jendrzewski, M. Castrec-Rouelle, A. Dia, F. Pineau, J. Boulegue, et M. Javoy (2004), Origin and Evolution of fluids from Mud Volcanoes in the Barbados Accretionary Complex, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 2153-2165.
- Haese, R.R., C. Meile, P. Van Cappellen, et G.J. De Lange (2003), Carbon Geochemistry of Cold Seeps: Methane fluxes and Transformation in Sediments from Kazan Mud Volcano, Eastern Mediterranean Sea, *Earth and Planetary Science Letters*, 212, 361-375.
- Haese, R.R., C. Hensen, et G.J. de Lange (2006), Pore Water Geochemistry of Eastern Mediterranean Mud Volcanoes: Implications for Fluid Transport and Fluid Origin, *Marine Geology*, 225, 191-208.
- Heeschen, K., A. Trehu, and R.W. Collier (2003), Distribution and height of methane bubble plumes on the Cascadia Margin characterized by acoustic imaging *Geophysical Research Letters*, 30, 1643.
- Henry, P., X. LePichon, S. Lallemand, S. Lance, J.B. Martin, J.P. Foucher, A. FialaMedioni, F. Rostek, N. Guilhaumou, V. Pranal, et M. Castrec (1996), Fluid Flow in and around a Mud Volcano Field Seaward of the Barbados Accretionary Wedge: Results from Manon Cruise, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 101, 20297-20323.
- Hensen, C., K. Wallmann, M. Schmidt, C.R. Ranero, et E. Suess (2004), Fluid Expulsion Related to Mud Extrusion Off Costa Rica - a Window to the Subducting Slab, *Geology*, 32, 201-204.

- Hensen, C., M. Nuzzo, E. Hornibrook, L.M. Pinheiro, B. Bock, V.H. Magalhaes, et W. Bruckmann (2007), Sources of Mud Volcano Fluids in the Gulf of Cadiz - Indications for Hydrothermal Imprint, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 1232-1248.
- Hovland, M., et H. Svensen (2006), Submarine Pingoos: Indicators of Shallow Gas Hydrates in a Pockmark at Nyegga, Norwegian Sea, *Marine Geology*, 228, 15-23.
- Judd, A., et M. Hovland (2007), *Seabed Fluid Flow, the Impact on Geology, Biology and the Marine Environment*, 475 pp., Cambridge University Press, New York.
- Lammers, S., E. Suess, et M. Hovland (1995), A Large Methane Plume East of Bear Island (Barents Sea)—Implications for the Marine Methane Cycle, *Geol. Rundsch.*, 84 59–66.
- Linke, P., E. Suess, M. Torres, V. Martens, W.D. Rugh, W. Ziebis, et L.D. Kulm (1994), N Situ Measurements of Fluid Flow from Cold Seeps at Active Continental Margins, *Deep Sea Research Part I*, 41 721–739.
- Luff, R., et K. Wallmann (2003), Fluid Flow, Methane Fluxes, Carbonate Precipitation and Biogeochemical Turnover in Gas Hydratebearing Sediments at Hydrate Ridge, Cascadia Margin: Numerical Modeling and Mass Balances, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 3403– 3421.
- Martin, J.B., M. Kastner, P. Henry, X. Le Pichon, et 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*, 101, 20325–20345.
- Mazurenko, L.L., V.A. Soloviev, J.M. Gardner, et M.K. Ivanov (2003), Gas Hydrates in the Ginsburg and Yuma Mud Volcano Sediments (Moroccan Margin): Results of Chemical and Isotopic Studies of Pore Water, *Marine Geology*, 195, 201-210.
- Mazzini, A., H. Svensen, M. Hovland, et S. Planke (2006), Comparison and Implications from Strikingly Different Authigenic Carbonates in a Nyegga Complex Pockmark, G11, Norwegian Sea, *Marine Geology*, 231, 89-102.
- McAuliffe, C. (1971), Gas Chromatographic Determination of Solutes by Multiple Phase Equilibrium, *Chemical technology*, 1, 46-51.
- Merewether, R., M.S. Olsson, and P. Lonsdale (1985), Acoustically detected hydrocarbon plumes rising from 2-km depth in Guaymas Basin, Gulf of California, *Journal of Geophysical Research*, 90, 3075-3085.
- Milkov, A.V., P.R. Vogt, K. Crane, A.Y. Lein, R. Sassen, et G.A. Cherkashev (2004), Geological, Geochemical, and Microbial Processes at the Hydrate-Bearing Hakon Mosby Mud Volcano: A Review, *Chemical Geology*, 205, 347-366.
- Morse, J.W., et F.T. Mackenzie (1990), *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*, Elsevier, Amsterdam.
- 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, et A. Boetius (2006), Novel Microbial Communities of the Hakon Mosby Mud Volcano and Their Role as a Methane Sink, *Nature*, 443, 854-858.
- Paull, C.K., W. Ussler, W.S. Borowski, et F.N. Spiess (1995), Methane-Rich Plumes on the Carolina Continental Rise: Associations with Gas Hydrates, *Geology*, 23, 89– 92.
- Raiswell, R. (1988), Chemical Model for the Origin of Minor Limestone-Shale Cycles by Anaerobic Methane Oxidation, *Geology*, 16, 641-644.
- Sauter, E.J., S.I. Muyakshin, J.L. Charlou, M. Schluter, A. Boetius, K. Jerosch, E. Damm, J.P. Foucher, et M. Klages (2006), Methane Discharge from a Deep-Sea Submarine Volcano into the Upper Column by Gas Hydrate-Coated Methane Bubbles, *Earth and Planetary Science Letters*, 243, 354-365.
- Schmidt, M., C. Hensen, T. Morz, C. Muller, I. Grevemeyer, K. Wallmann, S. Mau, et N. Kaul (2005), Methane Hydrate Accumulation In "Mound 11" Mud Volcano, Costa Rica Forearc, *Marine Geology*, 216, 83-100.
- Sheppard, S.M.F., et H.A. Gilg (1996), Stable Isotope Geochemistry of Clay Minerals, *Clay Mineralogy*, 31, 1–24.
- Sloan, E.D., et C.A. Koh (2008), *Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition*, CRC Press, Boca Raton.
- Suess, E., M. E. Torres, G. Bohrmann, R. W. Collier, J. Greinert, P. Linke, G. Rehder, A. Trehu, K. Wallmann, G. Winckler, et E. Zuleger (1999), Gas Hydrate Destabilization: Enhanced Dewatering, Benthic Material Turnover and Large Methane Plumes at the Cascadia Convergent Margin, *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 1-15.
- Swinnerton, J.W., et V.J. Linnenbom (1967), Determination of the C1 to C4 Hydrocarbons in Seawater by Gas Chromatography, *Journal of Gas Chromatography*, 5, 570-573.
- Topham, D.R. (1984), The formation of gas hydrates on bubbles of hydrocarbons gases rising in seawater, *Chemical Engineering Science*, 39, 821-828.
- Torres, M.E., G. Bohrmann, et E. Suess (1996), Authigenic Barites and Fluxes of Barium Associated with Fluid Seeps in the Peru Subduction Zone, *Earth and Planetary Science Letters*, 144 469–481.
- You, C.F., A.J. Spivack, J.H. Smith, et J.M. Gieskes (1993), Mobilization of Boron in Convergent Margins: Implications for the Boron Geochemical Cycle, *Geology*, 21, 207–210.
- Zhang, L., L. H. Chan, J. M. Gieskes, C. A. , et . (1998), Lithium Isotope Geochemistry of Pore Waters from Ocean Drilling Program Sites 918 and 919, Irminger Basin, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 2437–2450.

Conclusions et perspectives

Les hydrates de gaz naturels font l'objet d'un intérêt scientifique grandissant en raison des réserves énergétiques potentielles qu'ils représentent ou pour le rôle majeur qu'ils peuvent jouer à la fois sur la stabilité des pentes et dans le changement climatique.

Leur présence dans les sédiments des marges continentales est suspectée à partir des données géologiques (présence de pockmarks et volcans de boue), géophysiques (présence de BSR, par exemple), données géochimiques (présence de panaches de méthane, sorties de bulles de gaz sur le fond, anomalies géochimiques dans les eaux interstitielles des sédiments), ou par l'apport des modèles.

Cependant la récupération d'hydrates naturels par carottages sédimentaires, meilleure méthode de prélèvement actuel, permet de confirmer ces prédictions et d'étudier dans le détail les spécimens d'hydrates se présentant sous formes de paillettes, flocons, globules centimétriques et quelquefois blocs massifs.

Si on veut comprendre l'origine, le mode de formation, le degré de stabilité des hydrates de gaz dans le sédiment naturel, la connaissance de leurs propriétés physiques, chimiques et thermodynamiques est nécessaire. Les données obtenues servent de support aux modèles thermodynamiques qui permettent alors de prédire leurs conditions de stabilité et leur distribution dans le milieu naturel, informent sur les risques naturels possibles et contribuent à la réflexion sur les technologies nécessaires à leur future exploitation potentielle.

Le but de cette thèse était donc d'étudier et de caractériser les propriétés physiques, chimiques, le degré de stabilité de spécimens d'hydrates de gaz naturels provenant de quatre environnements géologiques différents : le pockmark Regab sur la marge du Congo-Angola (mission ZaiRov Leg 2-Fluides, 2000), des pockmarks de la marge du Nigéria (mission Neris II, 2004), le volcan de boue Hakon Mosby, au large de la Norvège (mission Vicking, 2006) et le système de failles actives de la mer de Marmara (mission Marnaut, 2007). De plus, associé aux hydrates de gaz, le gaz libre présent dans certains cas (volcan de boue Hakon Mosby et système de faille de la mer de Marmara) sous forme de bulles a été récupéré grâce à un nouveau système de prélèvement développé dans ce but, afin d'évaluer leur composition, leur origine, et d'établir leur lien avec les hydrates de gaz.

L'analyse qualitative, quantitative, isotopique des gaz issus de la décomposition des hydrates de gaz a été réalisé, permettant ainsi de connaître l'origine des hydrates présents dans les divers sites.

Dans la majorité des cas, les échantillons d'hydrates sont essentiellement composés de méthane (gaz majeur dans tous les cas et atteignant souvent 98-99%).

Les échantillons de la marge du Congo-Angola renferment du méthane (~98%) purement biogénique, tandis que les hydrates de la marge du Nigeria contiennent un mélange de méthane biogénique et thermogénique (98,04%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -54,8\text{‰}$). Les hydrates du volcan de boue Hakon Mosby sont, quant à eux, composés d'un mélange de méthane biogénique (99,6%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -63,9\text{‰}$) et d'éthane thermogénique (0,094%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -41,5\text{‰}$).

En Mer de Marmara, les hydrates de la ride «Western High », montrent une quantité plus faible en CH₄ (66,1%), associée à de l'éthane (1,23%), du propane (18,8%) et de l'iso-butane (9,50%) présents donc en quantité non négligeable. Dans ce cas, la signature isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C} = -44,1\text{‰}$) et de l'hydrogène ($\delta^2\text{H} = -219\text{‰}$) du méthane montre clairement une origine thermogénique du gaz. En outre, les bulles de gaz collectées à proximité du lieu d'échantillonnage des hydrates sur « Western High » et sur « Central High » en mer de Marmara sont composées de gaz d'origine thermogénique, alors que celles provenant du bassin « Çınarcık » plus profond ont une composition en gaz et une signature isotopique caractéristique d'un mélange de méthane biogénique et d'éthane thermogénique, observation aussi faite dans le cas des bulles de gaz émises par le volcan Hakon Mosby sur la marge Norvégienne.

Les bulles et les hydrates associés présentent des différences de composition, qu'il s'agisse du volcan de boue Hakon Mosby ou de la mer de Marmara, et confirment un piégeage préférentiel dans la structure hydrate des hydrocarbures (C₂ à C₄) plus lourds que le méthane.

Les bulles de gaz thermogénique prélevées sur « Western High » et « Central High » ont des valeurs de rapport isotopique du carbone du CO₂ élevées (respectivement $\delta\text{C}_{\text{CO}_2} = 29,1\text{‰}$ et $\delta\text{C}_{\text{CO}_2} = 25,4\text{‰}$) par rapport aux bulles de gaz d'origine biogénique ($\delta\text{C}_{\text{CO}_2} = -6,4\text{‰}$). Ces résultats, généralement synonymes d'une biodégradation avancée du réservoir pétrolier, pourront être utilisés pour tenter d'identifier le réservoir d'origine de ces bulles de gaz, et d'établir les processus de migration des fluides dans les sédiments de la mer de Marmara, contrôlés par le système complexe de failles. De nouvelles recherches devraient également porter sur l'étude de l'origine des bulles de gaz observées dans le bassin « Tekirdağ » (non prélevées au moyen du système PEGAZ durant la mission MARNAUT), trouvées enrichies en ³He. Des rapports ³He/⁴He élevés sont généralement associés au processus de serpentinitisation, correspondant à la réaction d'hydratation des minéraux des roches ultrabasiques du manteau et pouvant aboutir à la formation d'importantes quantités de méthane dit alors « abiogénique ». Ce processus de formation d'hydrocarbures abiogéniques existe sur la dorsale lente médio-atlantique, mais la présence de matériel serpentinitisé trouvé dans les sédiments des marges passives et actives suggère une possible production d'hydrocarbures d'origine abiogénique sous la couverture sédimentaire des marges. Outre une origine biogénique et thermogénique, certains gaz circulant dans les sédiments de la mer de Marmara ont donc peut être une origine abiogénique.

La connaissance de la structure moléculaire est importante dans l'évaluation du degré de stabilité des hydrates de gaz. Les études menées par diffraction de rayons X synchrotrons et spectroscopie Raman montrent que les hydrates des marges Africaine et Norvégienne, composés à plus de 98% de CH₄, cristallisent dans une structure type I, alors que la concentration relativement importante en C₃H₈ et *i*-C₄H₁₀ dans les hydrates de la mer de Marmara est responsable de la formation d'une structure de type II, généralement associée aux hydrates d'origine thermogénique.

Les valeurs moyennes des paramètres de maille mesurées par diffraction X synchrotron permettent de différencier les structures de type I et II.

Les légères différences observées entre les paramètres de maille des hydrates naturels de la marge Africaine étudiés au cours de ces travaux, comparés à ceux d'hydrates synthétiques, sont probablement dues à la présence de gaz autre que CH₄ (H₂S par exemple), même en faible quantité, dans les hydrates naturels, ou à l'action possible d'impuretés minérales. Des analyses haute résolution sur des échantillons synthétiques formés à partir de mélange de gaz sont encore nécessaires pour confirmer ces résultats.

La mesure précise des paramètres de maille est importante. Sachant que de légères variations du paramètre de maille peuvent entraîner des variations importantes des conditions d'équilibre des hydrates, la mesure précise de ce paramètre permettra de mieux contraindre le modèle thermodynamique qui définira le domaine de stabilité des hydrates. D'autre part, le travail analytique sur des hydrates synthétiques composés d'hydrocarbures plus lourds que CH₄ doit être poursuivi par spectroscopie Raman, afin de mieux identifier les composés C₂ à C₄ présents à l'état de traces dans les hydrates naturels, surtout dans le cas d'hydrates d'origine thermogénique, comme par exemple dans les hydrates de la Mer de Marmara .

Pour les hydrates de gaz du volcan de boue Hakon Mosby et de la mer de Marmara, les résultats obtenus par modélisation thermodynamique grâce au programme CSMGem permettent de différencier les structures moléculaires et d'évaluer l'épaisseur de la couche d'hydrate dans chaque environnement étudié. Ainsi, ils confirment l'existence d'une structure I pour les hydrates du volcan de boue Hakon Mosby et d'une structure II pour ceux de la mer de Marmara, en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman.

Sur le volcan de boue Hakon Mosby, l'épaisseur de la couche d'hydrates stables est estimée par le calcul à environ 250 m dans les sédiments du fossé entourant le volcan et seulement à quelques mètres dans sa partie centrale. Cette importante variabilité est le résultat de l'activité et de la circulation importante de fluide et de matière dans le conduit central du volcan, et s'explique par les variations de gradients géothermiques qui en résultent. En mer de Marmara, l'épaisseur de la zone de stabilité des hydrates atteint environ 100 mètres sur la ride « Western High », alors que les conditions de température et de pression du bassin « Çınarcık » ne permettent pas la formation d'hydrates à partir de gaz biogénique, composé essentiellement de méthane. Ces résultats montrent donc que seuls des hydrates formés à partir de gaz d'origine thermogénique peuvent se former de manière significative en mer de Marmara.

La dissociation des hydrates naturels échantillonnés a aussi été suivie et contrôlée en laboratoire de manière continue par spectroscopie Raman afin de suivre l'évolution de la structure moléculaire et par chromatographie en phase gazeuse permettant de suivre l'évolution qualitative et quantitative des gaz progressivement libérés. On en tire des enseignements intéressants.

Tout d'abord, pour tous les hydrates étudiés, qu'ils soient d'origine biogénique ou thermogénique, les grandes et petites cages se dissocient de manière simultanée. Ces résultats indiquent qu'il n'existe pas

de dissociation préférentielle entre les grandes et les petites cages des hydrates. Il faut noter que cette décomposition simultanée des deux types de cages contraste avec le processus de formation des hydrates. En effet, il est montré que la formation des grandes cages est le facteur limitant de la cristallisation des hydrates de structure I ou II, en raison de la plus faible stabilité de ces dernières par rapport aux petites cages. Ces résultats, obtenus aux conditions du laboratoire, à P_{atm} et faisant varier la température de $-140^{\circ}C$ à $0^{\circ}C$, doivent être complétés, en considérant des conditions de pression et de température similaires ou proches de celles de l'environnement naturel des hydrates. Une cellule spécialement adaptée à l'étude de formation et de dissociation des hydrates, permettant des essais à haute pression (P_{atm} à 600 bars) et basse température et permettant de contrôler simultanément à l'aide de capteurs appropriés la structure moléculaire (capteur Raman) et la composition des gaz libérés (analyse chromatographique en ligne) a été étudiée et est en développement actuellement au laboratoire.

Ce type d'étude permet de mieux comprendre le comportement des hydrates en réponse à des changements de température ou de pression, changement de température pouvant être lié au réchauffement climatique, par exemple.

Les hydrates de gaz formés dans le sédiment sont le fruit d'une circulation de fluide et de gaz dépendant étroitement du contexte tectonique et géologique. L'ensemble des résultats obtenus dans la colonne d'eau et dans la couche sédimentaire par le contrôle des eaux interstitielles permettent de comprendre le schéma de fonctionnement d'un pockmark ou d'un volcan de boue.

L'activité du volcan de boue Hakon Mosby sur la marge de Norvège, particulièrement étudié durant les campagnes ARK XIX/3b (2003) et Viking (2006), est ainsi prouvée par l'observation directe des fortes émissions de méthane dans la colonne d'eau. Les panaches de méthane, identifiables par échosondeur sur une hauteur d'eau d'environ 800m, sont formés de bulles de gaz (CH_4) recouvertes d'une fine pellicule d'hydrate. La disparition de ces panaches dans la colonne d'eau se produit lorsque la pression et la température de l'eau de mer ne correspondent plus aux conditions de stabilité des hydrates. Néanmoins, les différences d'intensité des dégagements de gaz sous forme de bulles observés entre 2003 et 2006 suggèrent aussi une variabilité temporelle de l'activité du volcan de boue. Cette activité est également confirmée par les études géochimiques menées sur les fluides interstitiels extraits des carottes sédimentaires. Les importants gradients de concentration en éléments majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+) observés dans les premiers centimètres de sédiment sont caractéristiques d'un flux intense de fluides. L'appauvrissement en éléments majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+) et l'enrichissement en lithium, baryum et strontium dans les eaux interstitielles sont une caractéristique générale des volcans de boue, et dérivent de processus géochimiques mis en jeu lors de la formation des fluides au cours des interactions eau-sédiment, comme la transformation de la smectite en illite ou la dissolution/recristallisation de la barite. Cependant, l'absence de carbonates dans les sédiments du volcan Hakon Mosby nous laisse penser que la formation des fluides est plus complexe

Les ratios des isotopes stables ^{35}Cl et ^{37}Cl , ainsi que ^{86}Sr et ^{87}Sr seront utiles et permettront de mieux comprendre les processus de circulation et les sources profondes de fluide du volcan. La détermination des ratios $^{129}\text{I}/\text{I}$, corrélés aux concentrations en éléments halogènes dans les eaux interstitielles associées aux hydrates de gaz pourrait également être utile à la détermination de leur âge potentiel, et apporterait des informations concernant l'origine de la source des fluides associés aux hydrates de gaz présents sur les rebords du conduit central du volcan Hakon Mosby.

Beaucoup reste à faire sur les hydrates de gaz des marges continentales.

A ce jour, les connaissances concernant la présence et la quantité d'hydrates dans les sédiments, provenant d'observations directes et indirectes, sont très incomplètes et limitées, puisque seulement 23 sites ont pu être échantillonnés, et les estimations du volume d'hydrates naturels restent à ce jour difficiles. L'exploration géophysique, basée sur la recherche de BSRs (Bottom Simulating Reflectors) montre que de nombreuses zones potentiellement riches en hydrates existent. Cette technique a actuellement aussi ses limites quand on sait qu'ils peuvent être détectés dans des zones sans hydrates (c'est le cas par exemple au large des côtes indiennes, où un BSR est dû à un dépôt de carbonates et non d'hydrates).

Il faut donc continuer à explorer le domaine des marges, et continuer à étudier la carte de distribution des hydrates de gaz dans les zones actives, à réfléchir à leur récupération et exploitation, en prenant soin d'évaluer les conséquences en terme de risques naturels.

La quantification systématique du volume d'hydrates piégés dans les sédiments dans les zones explorées est donc nécessaire. Les sédiments sont très souvent perturbés par la dissociation des hydrates lorsqu'ils sont échantillonnés par les techniques de carottage classiques, rendant impossible la quantification du volume d'hydrate qu'ils contiennent. La distribution et la quantification des hydrates dans le sédiment pourront être réalisées en utilisant de nouveaux modes de prélèvement (carottiers sous pression, PCS Pressure Core Sampler, HYACINTH Corer) en développement, permettant le maintien des carottes à la pression du fond. Ces techniques permettent une bien meilleure préservation des carottes contenant les hydrates que les systèmes de carottage gravitaire traditionnels, et donc une meilleure quantification du volume d'hydrate présent dans une zone donnée. La quantification précise peut se faire par l'analyse de la quantité totale de gaz issu de la dissociation des hydrates pendant la dépressurisation de la carotte en laboratoire. L'application de l'imagerie par rayons X (computed tomography) pour la caractérisation à bord et/ou en laboratoire des carottes contenant des hydrates est également en pleine essor, et se montre très performante dans l'étude de la distribution des hydrates de gaz dans les sédiments et dans les calculs quantitatifs précis. L'étude par imagerie par rayons X de carottes pressurisées contenant des hydrates peut également permettre de suivre leur dissociation dans leur environnement naturel. Les carottages sédimentaires classiques restent cependant d'actualité, car peu coûteux. Ils donnent des informations essentielles sur la nature des sédiments et la géochimie de l'eau interstitielle. Outre l'indication de la présence d'hydrates dans les carottes, l'analyse de la chlorinité des eaux interstitielles, diluées par l'eau douce issue de la décomposition des hydrates, permet une quantification du volume d'hydrate lorsque la

teneur en chlorures avant leur dissociation peut être évaluée. Enfin, la quantification du volume d'hydrate piégé dans les sédiments des marges ne peut se faire sans l'utilisation de la modélisation, permettant d'estimer la présence et la taille des gisements, ainsi que la teneur en hydrate des sédiments.

La connaissance et l'étude des propriétés physiques, chimiques et thermodynamiques d'hydrates de gaz naturels présentent également un intérêt majeur pour l'industrie pétrolière, souvent confrontée à la présence d'hydrates dans les sédiments marins, où leur déstabilisation représente un risque majeur pour l'implantation d'installations offshore et l'exploitation des champs de gaz et de pétrole. On connaît d'autre part les problèmes de formation d'hydrates de gaz rencontrés dans les pipelines au cours du transport de gaz et de pétrole.

Un nouvel intérêt pour les hydrates de gaz naturels océaniques émerge également de la communauté des astrophysiciens. Les hydrates de gaz existent à l'échelle interplanétaire, et sont par exemple suspectés d'être présents sur d'autres planètes (par exemple enfouis dans les 2000 premiers mètres de la surface de Titan, satellite de Saturne). L'étude des propriétés des hydrates de gaz océaniques in situ et en laboratoire sera utile et peut aussi contribuer au développement de sondes d'exploration et de détection d'hydrates de gaz dans l'espace.

English version

Natural gas hydrates have generated an exponential growth in the number of publications in the twentieth century. Such increasing interest is related both to the very high, but uncertain, estimates of world hydrate volume, which may correspond to more than 50% of the world's recoverable reserve of organic carbon, and the role that they can play as stability slope factor, or accelerator of greenhouse effect.

The occurrence of gas hydrate in sediments of continental margins is inferred from geological data (occurrence of pockmarks or mud volcanoes), geophysical data (e.g. occurrence of BSR), geochemical data (observation of methane plumes, gas vents, geochemical anomalies in pore waters), or modeling.

The recovery of natural gas hydrates by gravity coring is the most irrefutable evidence of their occurrence, and that is necessary to confirm the modeling predictions and to perform a detailed study of natural specimens, occurring as flakes, small bulks or massive blocks.

The knowledge of the physical, chemical as well as thermodynamic or mechanical properties of gas hydrates is essential to understand their origin, their formation processes or their stability field in natural environment. Such data are useful to improve and confirm thermodynamic models, used to predict their stability field and their distribution in natural environment, to prevent geohazards, to anticipate their role in climate change or to develop new processes to take advantage of this energy.

The aim of this work was thus to study and characterize the physical and chemical properties, and the degree of stability of natural gas hydrate specimens recovered from four contrasted geological environments: the giant pockmark Regab on the Congo-Angola margin (ZAIROV Leg 2-Fluides cruise, 2000), pockmarks on the Nigerian margin (NERIS II cruise, 2004), the Hakon Mosby Mud Volcano, on the Norwegian margin (Vicking cruise, 2006), and the active faults system of the sea of Marmara (MARNAUT cruise, 2007). The Hakon Mosby Mud Volcano and the faults system of the sea of Marmara are two very active sites, characterized by free gas bubbles escaping from the seafloor, and sampled using the PEGAZ sampling system. Moreover, free gas bubbles, associated with gas hydrate, have been collected on the Hakon Mosby Mud Volcano and on the faults system of the sea of Marmara thanks to a new sampling tool, in order to determine their composition, their origin and to establish their link with gas hydrates.

The qualitative, quantitative and isotopic analyze of gas issued from the decomposition of gas hydrates has been done, in order to determine the origin of gas hydrates occurring in the different locations.

In most cases, hydrate specimens are mainly composed of methane (generally between 98 and 99%).

Samples from the Congo-Angola margin contain pure biogenic methane (99,1%) whereas hydrates from the Nigerian margin and from the Hakon Mosby Mud Volcano consist of a mixing of biogenic and thermogenic methane (98,04%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -54,8\text{‰}$). Gas hydrates from the Hakon Mosby Mud Volcano are

mainly composed of biogenic methane (99,6%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -63,9\text{‰}$), but slight amount of thermogenic ethane are also detected (0,094%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -41,5\text{‰}$).

In the Sea of Marmara, gas hydrate from the “Western High” ridge shows a lower amount of CH_4 , associated with relatively important concentrations of ethane (1,23%), propane (18,8%) and iso-butane (9,50%). In this case, the isotopic signature of carbon ($\delta^{13}\text{C} = -44,1\text{‰}$) and hydrogen ($\delta^3\text{D} = -219\text{‰}$) of methane is characteristic of a thermogenic origin. Free gas bubbles collected in the vicinity of the gas hydrates collection area on “Western High”, and on “Central High” are composed of thermogenic gas, whereas the molecular and isotopic composition of bubbles from the « Çınarcık » basin corresponds to a mixing of biogenic methane and thermogenic ethane. The same observation was done for gas bubbles collected from the Hakon Mosby Mud Volcano on the Norwegian margin.

Differences of composition between hydrates and gas bubbles, from the Hakon Mosby Mud Volcano and the sea of Marmara, confirm the preferential enclathration of heavier hydrocarbons (C_2 to C_4) compared with methane.

Thermogenic gas bubbles collected from “Western High” and “Central High” are enriched in ^{13}C ($\delta\text{C}_{\text{CO}_2} = 29,1\text{‰}$ et $\delta\text{C}_{\text{CO}_2} = 25,4\text{‰}$ respectively) compared to biogenic gas bubbles from the « Çınarcık » basin ($\delta\text{C}_{\text{CO}_2} = -6,4\text{‰}$). These results, usually synonymous with heavily biodegraded oil, should be used to try to identify the petroleum reservoir of these bubbles, and to establish the processes of fluid migration in the sediments of the sea of Marmara, controlled by the complex fault system. New investigations should also concern the study of the origin of gas bubbles observed in the « Tekirdağ » basin (not collected during the MARNAUT cruise), showing an enrichment in ^3He . High $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios are frequently associated with the serpentinization process. It consists in the hydration of minerals of ultramafic rocks from the mantle, resulting in the formation of large amount of “abiogenic” methane. This process of abiogenic hydrocarbons formation exists on the Mid-Atlantic Ridge, but the occurrence of serpentinized material in the sediments of active and passive margins suggest the production of abiogenic hydrocarbons. In addition to the biogenic and thermogenic origin, some gas circulating in the sediments of the sea of Marmara may have a abiogenic origin.

The characterization of the hydrates molecular structure has been conducted by X ray synchrotron diffraction and Raman spectroscopy. The results show that hydrates from African and Norwegian margins, containing more than 98% of CH_4 , exhibit a type I structure, whereas the relatively high concentration of C_3H_8 and *i*- C_4H_{10} in the samples from the sea of Marmara leads to the formation of type II structure, characteristic of thermogenic hydrates.

The average lattice constant obtained by X-ray synchrotron diffraction can be used to distinguish the type I and II structure

The slight differences of lattice constant between natural hydrates from African and synthetic gas hydrates may arise from the presence of other non methane gases, such as H_2S , or from the action of

minerals impurities. Complementary high resolution laboratory experiments on mixed synthetic gas hydrates are necessary to confirm or this trend.

The accurate measurement of hydrate lattice parameter is important, as small variations of lattice parameter can result in high variations of equilibrium conditions (pressure and temperature) for gas hydrates. The accurate measurement of hydrate lattice parameters is necessary to improve thermodynamic models, used to evaluate the formation and stability field of gas hydrates. On the other hand, analytical work on synthetic gas hydrates, composed of a mixing of methane and heavier hydrocarbons (C_2 to C_4) has to be continued by Raman spectroscopy, in order to have a better identification of compounds C_2 to C_4 , occurring in small amount in thermogenic gas hydrates, such as hydrates from the sea of Marmara.

Thermodynamic modeling, thanks to the CSMGem program, can be used to confirm the hydrate molecular structure and, combined to the thermal gradient of the sediment, to evaluate the thickness of hydrate accumulations in the sediments. The results confirm the formation of type I hydrates in the case of the Hakon Mosby Mud Volcano, and type II hydrates in the case of the sea of Marmara, in agreement with X-ray diffraction and Raman spectroscopy results.

On the Hakon Mosby Mud Volcano, the thickness of hydrate layer is estimated from modeling to be ~250 m in the moat around the mud volcano, and only few meters in vicinity of its active central area. This high variability is a consequence of the high activity of the volcano and the important circulation of fluids and mud in its center, resulting in geographical variations of the geothermal gradients. In the sea of Marmara, the estimated thickness of hydrate layer is about one hundred meters on the Western High ridge, whereas p - T conditions in the Çınarcık Basin correspond to the incipient hydrate stability field. These results indicate that only thermogenic gas hydrates can form in significant amount in the sediments of the sea of Marmara.

The dissociation of natural gas hydrates collected from the Hakon Mosby Mud Volcano and from the sea of Marmara has been followed and controlled in laboratory by Raman spectroscopy, in order to observe the evolution of the molecular structure, and by gas chromatography, to follow the quantitative and qualitative evolution of gas progressively released during the dissociation.

In a first time, for both biogenic type I and thermogenic type II natural gas hydrates, large and small cages dissociate simultaneously. These results indicate that there is no preferential dissociation between large and small cages in natural gas hydrates. The simultaneous decomposition of small and large cages in type I and type II hydrates contrasts with processes observed during their formation, limited by the formation of the large cages. The difference in rate of formation of large and small cages is attributed to the relatively large stability of the small cages compared to the large cages. The results of our study, obtained in laboratory conditions (atmospheric pressure and between -140°C and 0°C) have to be completed with studies at temperature and pressure similar or close to natural environment conditions. For this, a special cell adapted for hydrate formation and dissociation study at high pressure (between 1 and 600 bar) and low

temperature, associated with analytical techniques to follow the evolution of the hydrate structure (Raman spectroscopy) and the composition of gas released (gas chromatography) has been studied and is currently in developed in the laboratory.

These studies can give important information for the understanding of the behavior of natural gas hydrates, in response to pressure and temperature variations, which could be induced for example by climate change.

Gas hydrates in sediments are the fruit of a circulation of fluid and gas, closely dependent on the tectonic and geological context. The geochemical results as a whole obtained in the water column, or in the pore waters extracted from the sediments are useful to understand the mechanisms of pockmarks or mud volcanoes.

The activity of the Hakon Mosby Mud Volcano, intensively studied during the ARK XIX/3b (2003) and the Vicking (2006) cruises, is attested by the observation of intense discharges of methane in the water column. Methane plumes, detectable by echo sounder and extending to at least 800 m into the water column, consist primarily of gas bubbles coated by gas hydrate. The disappearance of gas plumes in the water column occurs when the pressure and temperature conditions in the seawater coincide with the upper limit of gas hydrate stability field. However, the differences of intensity of gas bubbles emissions on the Hakon Mosby Mud Volcano between 2003 and 2006 suggest a temporal variability of its activity. This activity is also confirmed by geochemical studies of pore waters extracted from sediments. The important gradients of concentration for all major elements (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+) observed in the first centimeters of sediments show a high advective flow velocity. The important depletion in major elements (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+) and the enrichment in Li^+ , Ba^{2+} and Sr^{2+} in pore fluids compared to seawater are typical of mud volcanoes, and result from geochemical processes involved in the mud fluid formation, as the transformation of smectite to illite and the barite dissolution/crystallization. However, the lack of carbonate in sediments from HMMV let us think that complementary geochemical processes occur during the formation of fluids migrating in the mud volcano.

Complementary work, using the ratios of stable isotopes ^{35}Cl and ^{37}Cl , and ^{86}Sr and ^{87}Sr for example could provide more information on the main sources of expelled fluids from the Hakon Mosby Mud Volcano. Determination of $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratios, together with the determination of halogen concentrations in pore waters associated with gas hydrates could be also useful to determine their potential ages and to provide more information about the origin of the fluids in the gas hydrate system of the mud volcano.

A lot of work has still to be done on natural gas hydrates.

To date, knowledge of the occurrence and volume of natural gas hydrates, provided by both direct and indirect evidences is very incomplete, as gas hydrates have been recovered from only 23 locations, and accurate estimations are still difficult to establish. Geophysical exploration, based on the observation of BSRs (Bottom Simulating Reflectors) shows that many oceanic areas represent important gas hydrate

accumulations. This technique shows however limits and is not enough to detect and quantify gas hydrates, as they can form without a BSR indication, and inversely, BSR can sometimes exist without hydrate deposits (for example off the west coast of India, where BSR was caused by a carbonate deposit, rather than hydrates).

It is thus necessary to carry on with the exploration of oceanic margin and the evaluation of hydrate distribution, and to focus on a systematic quantification of hydrate volume trapped in natural environment. When they are collected by gravity coring, sediments are generally disturbed by the dissociation of gas hydrates, making their quantification impossible. This quantification requires the development and the use of new sampling tools, as pressurized coring tools (PCS Pressure Core Sampler, HYACINTH Corer tools). The pressurized cores allow the conservation of gas hydrates and the recovery of undisturbed sediment cores. The accurate quantification of gas hydrates can be achieved thanks to the analyze of total gas amount released from the dissociation of gas hydrates during the depressurization of the core in laboratory. Computed tomography, which applies X-ray imaging techniques to hydrate cores at the surface, is evolving into frequent use and seems to be also an efficient tool to evaluate the distribution and content of gas hydrates in sediments of pressurized cores. The study of pressurized cores by computed tomography can also bring interesting information concerning the dissociation process of hydrates in their natural environment. Gravity coring is still useful, as it gives essential information about the nature of sediments and the geochemistry of pore waters. In addition to giving indication about the occurrence of gas hydrates, the chlorinity of pore water, diluted by the decomposition of gas hydrate, can be used to quantify the hydrate volume when the background of chlorinity in pore water can be estimated. In a last time, the volume of hydrate in marine sediments can not be accurately estimated without modeling, useful to estimate the occurrence of gas hydrates, the size of the accumulations and the hydrate content of sediments.

The studies of physical, chemical and thermodynamic properties of natural gas hydrates may also be of interest to the oil and petroleum industry, generally confronted to the occurrence of gas hydrates in marine sediments, where their dissociation may represent a major risk for offshore installations and for gas and petroleum exploitation.

A new interest for oceanic gas hydrates is emerging also from the astrophysics community. Gas hydrates exist on an interplanetary scale, and are suspected to occur in large amount on other planets (they may be buried in the 2000 first meters of the Titan surface for example). The in situ and laboratory studies of the properties of natural oceanic gas hydrates can contribute towards the development and calibration of space probes for exploration and detection of gas hydrates.

Annexes

Annexe I : article publié dans *Geophysical Reserch Letters* (Bourry et al., 2007)

Annexe II : article soumis à *Chemical Geology* (Bourry at al., 2008)

Annexe III : article en préparation (Bourry et al., 2008)

Annexe IV : article publié dans *Chemical Geology* (Chazallon et al., 2007)

Annexe V : article publié dans les *Highlights de l'ESRF* (Chazallon et al., 2007)

Annexe VI : Liste des communications orales

Annexe VII : Liste des posters



X-ray synchrotron diffraction study of natural gas hydrates from African margin

Christophe Bourry,¹ Jean-Luc Charlou,¹ Jean-Pierre Donval,¹ Michela Brunelli,² Cristian Focsa,³ and Bertrand Chazallon³

Received 24 July 2007; revised 18 September 2007; accepted 15 October 2007; published 30 November 2007.

[1] Natural gas hydrates recovered from the Congo-Angola basin and Nigerian margins are analyzed by synchrotron X-ray powder diffraction. Biogenic methane is the most abundant gas trapped in the samples and others minor components (CO₂, H₂S) are co-clathrated in a type I cubic lattice structure. The refinement for the type I structure gives lattice parameters of $a = 11.8646$ (39) Å and $a = 11.8619$ (23) Å for specimens from Congo-Angola and Nigerian margins respectively at 90 K. These values, intermediate between the lattice constant of less pure methane specimens and pure artificial methane hydrates, indicate that lattice constants can be affected by the presence of encaged CO₂, H₂S and other gas molecules, even in small amounts. Thermal expansion is also presented for Congo-Angola hydrate in the temperature range 90–200 K. The coefficients are comparable with values reported for synthetic hydrates at low temperature and tend to approach thermal expansion of ice at higher temperature. **Citation:** Bourry, C., J.-L. Charlou, J.-P. Donval, M. Brunelli, C. Focsa, and B. Chazallon (2007), X-ray synchrotron diffraction study of natural gas hydrates from African margin, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L22303, doi:10.1029/2007GL031285.

1. Introduction

[2] Naturally occurring gas hydrates (clathrate hydrates) are ice-like inclusion solid compounds constituted of water molecules that form cages and enclose molecules of gas. Specific conditions of high pressure and low temperature are necessary to initiate the formation and stabilize the hydrate structure [Kvenvolden, 1995]. As well as they appear attractive for gas industry, natural gas hydrates can have important role in continental slope stability [Dillon et al., 2001; Sulian et al., 2004] or climate change [Jacobsen, 2001; Kennett et al., 2000]. The knowledge of their occurrence in natural environment, their physical, chemical or thermodynamic properties are essential to prevent geohazards, to anticipate their role in climate change or to develop technologies to take advantage of this energetic resource. When intact gas hydrates can not be directly recovered by coring, the knowledge of hydrate occurrence is obtained from indirect geophysical and geochemical methods, i.e. from the quantity and nature of the gaseous decomposition products [Sassen and MacDonald, 1994] or hypothetical models [Hyndman et al.,

1999]. However, natural intact gas hydrates characterizations of their structure and thermal properties are of essential importance to confirm and improve such models. The molecular-scale knowledge is thus fundamental to increase understanding of hydrates at all levels. To date, only 26 sites could be sampled due to the technological difficulties to collect intact natural samples (undecomposed) [Kvenvolden, 1999; Milkov, 2005]. Recent studies have plentifully detailed the molecular and isotopic composition of the main hydrate-bound gases [Milkov, 2005] but only few physical characterizations have been conducted on recovered samples. It concerns hydrates from Gulf of Mexico [Davidson et al., 1986; Yousuf et al., 2004], Black Ridge [Uchida et al., 1999], Mallik [Tulk et al., 2000], Northeast Pacific continental margin off Oregon [Gutt et al., 1999], Cascadia Margin [Yousuf et al., 2004], Okhotsk sea [Takeya et al., 2006], offshore Vancouver Island [Lu et al., 2005] and from the Congo-Angola basin [Charlou et al., 2004]. We focused recently on the physical characterization of samples from the Congo-Angola basin, the Nigerian and the Norwegian margins by detailed Raman analysis [Chazallon et al., 2007]. In the present work, we extend this study on the structural property of the specimens from African margins using synchrotron X-ray diffraction measurements. Gas hydrates from the Congo-Angola margin were collected from a deep isolated pockmark (800–1000 m in diameter) during the ZAI-ROV cruise in December 2000 (ZAIANGO IFREMER/TOTAL-FINA-ELF program). The methane trapped in the hydrate structure originates from microbial CO₂ reduction [Charlou et al., 2004]. Other natural specimens studied were retrieved in sediment cores during the NERIS II cruise (2004) in the deep province of the Niger Delta (Gulf of Guinea, West African margin) characterized by the presence of numerous pockmarks. Previous natural samples recovered by cores in these areas were found in clay-rich sediments and considered as biogenic in nature with some thermogenic contribution [Brooks et al., 1994, 1999; Cunningham and Lindholm, 2000]. Samples collected during NERIS II cruise are shown to be almost pure because there is nearly no thermogenic contribution. Only very weak signals of CO₂ can be detected in NERIS II samples by Raman. Because knowledge of the structure and thermal properties is of practical importance for a better understanding of natural gas hydrates occurrence, we focused this work on an original and detailed structural investigation using synchrotron X-ray diffraction measurements on ZaiAngo and NERIS II hydrate specimens.

2. Methods and Material

[3] Gas hydrates from the Congo-Angola basin (ZaiAngo cruise) were collected at 3160 m water depth in a 12 m long

¹Laboratoire de Géochimie et Métallogénie, Département Géosciences Marines, IFREMER, Centre de Brest, Plouzané, France.

²European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France.

³Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM), Université de Lille 1, UMR CNRS 8523, Villeneuve d'Ascq, France.

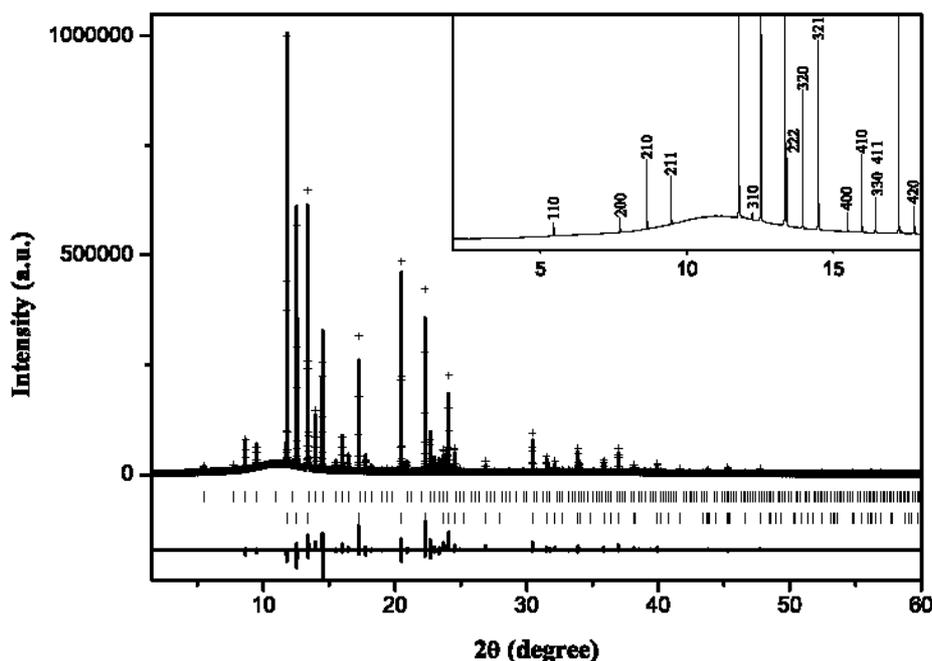


Figure 1. X-ray diffraction profile of ZaiAngo sample collected at 90 K. The lower line corresponds to the difference between observed (plus signs) and calculated profiles. The upper tick marks indicate the reflection positions for the type I hydrate and the lower tick marks indicate the peak positions for hexagonal ice. The insert shows the enlarged portion of profile with Miller index of first diffraction peaks corresponding to type I hydrate.

sediment core [Charlou *et al.*, 2004] whereas specimens from the Nigerian margin (NERIS II cruise) were retrieved between 1147 and 1203 m water depth in a 7 m long core [Bayon *et al.*, 2007]. ZaiAngo specimens originated from deeper sediment sections at higher pressure compared to NERIS II hydrates. The recovered pieces were first stored at 190 K on board before being shipped to France where they are now preserved from decomposition in liquid nitrogen.

[4] The natural gas hydrates are analyzed using synchrotron X-ray high-resolution powder diffraction recorded on beamline ID31 [Fitch, 2004] at the ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble (France). The synchrotron light produced at the ESRF consists largely of very bright and intense X-rays. Incident beam size on the sample at ID31 is typically of 1.5 mm × 1.5 mm. The set-up allows obtaining high quality powder diffraction patterns with high signal/noise ratio, the combination of narrow peaks, accurate positions and intensities. The typical resolution is $\Delta d/d \sim 10^{-4}$. White parcels of gas hydrates are inserted at low temperature in pure silica capillaries tubes suitable for adaptation onto the ID31 diffractometer and maintained at ~ 90 K by a cold nitrogen gas blower. Under such cold temperatures physical (structure) and chemical properties of gas hydrates are preserved and their thermal properties can be studied under controlled conditions. The capillaries containing the samples are mounted horizontally with a spin speed set to ~ 60 Hz. The experiments are conducted at wavelength $\lambda = 0.8002$ Å in the $1^\circ < 2\theta < 80^\circ$ range. Data are collected in continuous motion and rebinned in 2θ step of 0.005° . They are analyzed with the Rietveld

technique [Rietveld, 1969] using GSAS software [Larson and Von Dreele, 1994].

3. Results and Discussion

[5] Figure 1 shows a representative pattern of the ZaiAngo specimen collected from the Congo-Angola margin.

[6] All the reflections are indexed in the full-pattern structure refinement, with two independent phases: ice Ih and type I cubic clathrate lattice. Ice Ih is hexagonal with the space group $P6_3/mmc$. The structure I (with S.G. $Pm\bar{3}n$, sI) is the most common structure adopted by natural gas hydrates [Kvenvolden, 1988; Sloan, 1998; Milkov and Sassen, 2001]. It consists in a body-centered cubic structure containing small gas molecules ($4.2 \text{ \AA} < d < 5.8 \text{ \AA}$). The unit cell consists of 46 water molecules (host) arranged in two pentagonal-dodecahedral D (5^{12} , a 12-faces polyhedron constituted by regular pentagons) and six tetrakaidecahedral T ($5^{12}6^2$, a 14-faces polyhedron having 12 regular pentagons and 2 regular hexagons) cavities. The guest molecules are statistically distributed among the different cages. In the refinement, both D and T cavities have been filled with one CH_4 molecule per cage.

[7] Five samples collected from the Congo-Angola margin and three from the Nigerian margin are investigated at 90 K. Table 1 reports the refined lattice parameter of sI. As observed in previous structural work on natural hydrates [Takeya *et al.*, 2006], ice is found in a relatively large amount in all samples (varying from $\sim 74\%$ to $\sim 98\%$). Similarly, Bohrmann *et al.* [2007] performed a detailed study on the preservation of gas hydrates collected at

Table 1. Lattice Parameters of sI Hydrates for Five ZaiAngo and Three NERIS II Samples Obtained at Atmospheric Pressure and 90 K, Except for ZA_06kin Parameters Obtained at 100 K^a

Location	Samples	$a_{sI \text{ hydrate}}, \text{\AA}$	WRp
ZaiAngo (Congo-Angola basin)	ZA_05	11.860361 (30)	0.0538
	ZA_06kin	11.874836 (44)	0.0589
	ZA_10	11.868950 (47)	0.0486
	ZA_12kin	11.869680 (54)	0.0504
	ZA_16	11.862469 (34)	0.0486
NERIS II (Nigerian margin)	ZA_18	11.861779 (34)	0.0577
	NE_06	11.860048 (203)	0.0488
	NE_09	11.864455 (70)	0.0513
	NE_11	11.861375 (52)	0.0529

^aIn the refinement, the lattice parameters of hexagonal ice are fixed at $a = 4.496385 \text{ \AA}$ and $c = 7.32010 \text{ \AA}$ at 90 K [Röttger *et al.*, 1994]. Errors in parentheses correspond to two estimated standard deviation, as calculated by GSAS.

Hydrate Ridge. The amount of ice Ih in their samples was comparable with values reported in our work and varied between 32 and 98%, with 83% as a nominal average. It is suggested that ice forms during the recovery when the hydrates are outside their p-T stability field. It may also originate from seawater that is generally attached to the gas hydrates and converts in ice when using liquid nitrogen for sample preservation. For these reasons, it is difficult to determine the exact amount of ice present on the original sample.

[8] In Figure 2, the lattice constants (a) of ZaiAngo and NERIS II samples are displayed at 90 K. We can note a dispersion of a at 90 K ($\sim 0.08\%$ of the lattice size) for hydrate specimens from identical location (Table 1 and Figure 2), with an average of $a = 11.8646 (39) \text{ \AA}$ and $a = 11.8619 (23) \text{ \AA}$ for ZaiAngo and NERIS samples respectively. The errors correspond to the standard deviation from the mean values. Our reported lattice constants (a) are comparable with those obtained for sI hydrate from Cascadia margin in Pacific [Yousuf *et al.*, 2004], Okhotsk Sea [Takeya *et al.*, 2006] and synthetic methane hydrates [Kirchner *et al.*, 2004; Ogienko *et al.*, 2006]. The lattice parameters of synthetic pure methane hydrates [Kirchner *et al.*, 2004; Ogienko *et al.*, 2006; Takeya *et al.*, 2006] are typically found within 0.02 \AA of the natural hydrates studied here. Further, the lattice parameters reported for sI hydrate from Cascadia margin at 85 K [Yousuf *et al.*, 2004] are larger than the one found in the present work, whereas those reported from Okhotsk Sea are slightly smaller or equivalent.

[9] All the natural specimens are characterized by the mixing of methane with small amount of H_2S , CO_2 and other non-methane gases. Although not directly measured, the hydrate reported by Yousuf *et al.* [2004] is likely to contain only 97.4% CH_4 mixed with H_2S (2.6%), and traces like CO_2 , C_2H_6 or C_3H_8 , whereas the ZaiAngo specimens contain 99.1% CH_4 and 0.8% CO_2 [Charlou *et al.*, 2004]. The specimens from Okhotsk Sea typically contain predominantly methane, between 1.7% and 3.4% CO_2 and traces of H_2S . Moreover, the variations of a ($\sim 0.01 \text{ \AA}$ and $\sim 0.002 \text{ \AA}$) observed on different areas of the same natural hydrates (ZaiAngo and NERIS II, respectively) have comparatively been reported on natural specimens from Okhotsk Sea collected at different place in the core (S. Takeya, personal

communication, 2006). The reasons for these variations are not clear; however, the slight changes of composition and gas content which occur within each hydrate due to heterogeneity of the samples [Chazallon *et al.*, 2007] may well influence the size of the lattice. Alternatively, we can not completely exclude some imperfections in the powder that may slightly alter the refined lattice parameters from sample to sample.

[10] Our specimens present greater compositional similarities with the specimens recovered from Okhotsk Sea or synthetic CH_4 -hydrates. Takeya *et al.* [2005a] studied the lattice expansion of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ and $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ hydrates as a function of mixed-gas composition. They showed that the lattice constant of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ hydrates are independent of the relative gas composition (CH_4/CO_2 ratio). The situation seems different in $\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$ mixtures. The substantial difference observed by Yousuf *et al.* [2004] in comparison to other natural specimens or synthetic pure methane hydrate may be due to the presence in greater amount of H_2S in their samples. Independently of guest size considerations, specific guest-guest and guest-host interactions in mixed $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ hydrates may well contribute to such effect. This assumption is corroborated by molecular dynamic calculations which suggested that the nature of the guests may play an important role on clathrate lattice dimension [Zelev *et al.*, 1999]. High resolution diffraction work using synthetic mixed hydrates of different $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ ratios will be necessary to confirm clearly this point. The lattice constants of NERIS II samples are less dispersed than those of ZaiAngo samples and they are slightly lower in average. This could corroborate a higher methane purity for NERIS II samples. Furthermore, extra components are found on the diffraction pattern corresponding to NERIS II samples. They can be identified as being due to the presence of quartz, calcite and pyrite. These minerals are typical from sediments hosting the hydrates in these natural environments [Charlou *et al.*, 2004].

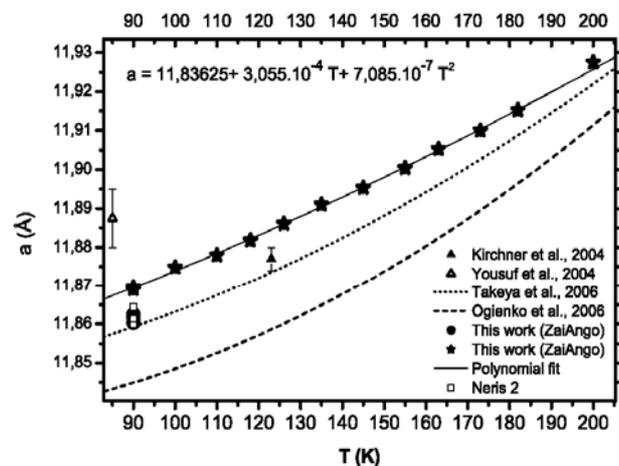


Figure 2. Lattice expansion as a function of temperature for natural hydrates and pure synthetic methane hydrates. Lattice constants of ZaiAngo and NERIS II samples are compared with parameters of natural samples from Cascadia margin [Yousuf *et al.*, 2004], the Sea of Okhotsk [Takeya *et al.*, 2006] and with synthetic hydrates [Kirchner *et al.*, 2004; Ogienko *et al.*, 2006].

Table 2. Coefficient of Thermal Expansion for Gas Hydrates and Ice Ih at 100, 150, and 200 K^a

Source	α	T (K)			
		100	150	200	
CH ₄ -hydrate ZA_06kin	This work	α_a	37.6	43.5	49.4
Synthetic CH ₄ -hydrate	<i>Ogienko et al.</i> [2006]	α_a	32.2	53	73.5
Synthetic CH ₄ -hydrate	<i>Shpakov et al.</i> [1998]	α_a	34.7	49.6	64.5
Pure ice Ih	<i>Röttger et al.</i> [1994]	α_a	11.9	25.0	38.1
	<i>Röttger et al.</i> [1994]	α_c	12.9	25.5	38.2

^aThermal expansion coefficients (in K⁻¹, $\times 10^{-6}$) for natural gas hydrate (this work) are compared with those obtained for synthetic gas hydrates [*Ogienko et al.*, 2006; *Shpakov et al.*, 1998]. Ice Ih from *Röttger et al.* [1994].

[11] In Figure 2 and Table 2, we report measurements of the lattice constant of ZaiAngo hydrates as a function of temperature in the range 90–200 K. It is compared with the thermal evolution of the lattice expansion curves of synthetic CH₄-hydrates [*Ogienko et al.*, 2006], and that of natural hydrates from Okhotsk Sea [*Takeya et al.*, 2006]. The evolution of the lattice constant with temperature $a(T)$ is fitted to the following function from 90 to 200 K:

$$a(T) = 11.83625(17) + 3.055(23) \times 10^{-4}T + 7.085(81) \times 10^{-7}T^2(\text{Å})$$

The correlation coefficient for the fit is 0.99901. From this equation, the experimental coefficients of thermal expansion of ZaiAngo hydrate (Table 2) are calculated from

$$\alpha_a = \frac{1}{a(T)} \frac{da}{dT}$$

[12] They are found in reasonable agreement with those obtained from synthetic pure methane hydrate (see Table 2), especially at low temperature. Thermal expansion values obtained for ZaiAngo specimens are significantly larger than those reported for ice at the corresponding temperatures between 100 K and 200 K. This corroborates the fact that the thermal expansivity of hydrates is dominated by the intermolecular interactions between guest molecules and the water lattice. Further, the differences between ice and natural hydrate expansivities tend to reduce as temperature rises. This view is consistent with a less restricted motion of the guest molecules at temperature close to dissociation (~ 193 K) and a reduction of the intermolecular interactions guest-water. The hydrate thermal expansion is thus largely determined by the vibrations of the water molecules at high temperature and is not very different from ice [*Tse et al.*, 1987]. Additional experimental support for this effect has been reported for synthetic methane hydrates. A reduction of the hydrate lattice expansion takes place above the hydrate decomposition temperature (~ 193 K) [*Shpakov et al.*, 1998]. This phenomenon may be related to a self-preservation effect of the crystalline hydrates beyond the dissociation temperature [*Shpakov et al.*, 1998]. The somewhat larger discrepancies observed at 200 K for expansivities of CH₄-hydrates (Table 2) may reflect a crystallite size effect on the self preservation [*Takeya et al.*, 2005b]. The driving force for the dissociation rate being governed by the

slow diffusion of CH₄ through the ice layers, the decomposition of hydrates will take place at different temperatures under non-equilibrium conditions. This may affect the thermal expansion if equilibrium is not reached in powders containing a grain size distribution.

[13] On the other hand, differences of α_a between natural and synthetic hydrates is much more pronounced at higher temperature. Whether this effect is specific to natural hydrates containing mixed gas components or rather results from uncertainties due to the important dissociation of ZaiAngo hydrate above ~ 190 K, or even a grain size dependent self preservation effect, remains to be clarified.

[14] Inversely, at lower temperature, the amplitude of the methane motions in the sl cages tend to decrease and the interaction with water is increased substantially due to the existence of local minima in the cage [*Tse et al.*, 1987]. This results in a perturbation of the vibrational motions of the water molecules that may experience a large anharmonic potential, and thus a large thermal expansivity [*Tanaka et al.*, 1997]. A further difference from ice would therefore be expected for natural samples containing aspherical guest molecules in high proportion that may contribute to higher anharmonicity in the crystal.

4. Summary

[15] The crystal structure and thermal properties of natural gas hydrates from the African margin were analyzed by synchrotron X-ray powder diffraction. The studied samples, essentially composed of biogenic methane exhibit a type I cubic lattice structure. The average lattice constant of specimens from Congo-Angola basin and Nigerian margin at 90 K are $a = 11.8646$ (39) Å and $a = 11.8619$ (23) Å respectively. The difference between lattice constants for natural hydrates and literature data reported for synthetic hydrates is suggested to arise from the presence of other non methane gases in small proportion.

[16] Thermal expansion coefficients for ZaiAngo specimens are calculated at 100 K, 150 K and 200 K. They are found in good agreement with thermal expansion reported for synthetic gas hydrates, especially at low temperature. Deviation at higher temperature needs further investigations on mixed clathrate system with higher hydrate content or better powder statistics. The values reported in this study confirm that the thermal expansivity of hydrate is significantly larger than that of hexagonal ice. This difference is shown to decrease as the temperature increases, which corroborates a less restricted vibrational motion of the enclathrated guests. The thermal expansivity of hydrate is thus dominated by the water vibrations and tends to approach ice thermal expansivity upon hydrate dissociation. At lower temperature, the hydrate thermal expansion is larger than that of ice due to the anharmonic perturbation experienced by water molecules in interaction with the guests.

[17] **Acknowledgments.** This project is partly funded by IFREMER and the ZaiAngo and NERIS projects were funded by IFREMER and TOTAL. This work was also supported by the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). We would like to thank greatly H. Ondreas (ZaiAngo Leg 2), M. Voisset and G. Floch (NERIS II) and also the scientific parties of the cruises who permitted the gas hydrates recovery. We kindly thank captains, officers and crew on-board of different research vessels.

References

- Bayon, G., C. Pierre, J. Etoubleau, M. Voisset, E. Cauquil, T. Marsset, N. Sultan, E. Le Drezen, and Y. Fouquet (2007), Sr/Ca and Mg/Ca ratios in Niger Delta sediments: implications for authigenic carbonate genesis in cold seep environments, *Mar. Geol.*, *241*, 93–109.
- 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 samples during ODP Leg 204 drilling, *Mar. Geol.*, in press.
- Brooks, J. M., A. L. Anderson, R. Sassen, I. R. MacDonald, M. C. Kennicutt, and N. L. Guinasso (1994), Hydrate occurrences in shallow subsurface cores from continental slope sediments, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, *715*, 318–391.
- Brooks, J. M., W. R. Bryant, B. B. Bernard, and N. R. Cameron (1999), The nature of gas hydrates on the Nigerian continental slope, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, *912*, 76–93.
- Charlou, J. L., et al. (2004), Physical and chemical characterization of gas hydrates and associated methane plumes in the Congo–Angola Basin, *Chem. Geol.*, *205*, 405–425.
- Chazallon, B., C. Focsa, J. L. Charlou, C. Bourry, and J. P. Donval (2007), A comparative Raman spectroscopic study of natural gas hydrates collected at different geological sites, *Chem. Geol.*, *244*, 175–185.
- Cunningham, R., and R. M. Lindholm (2000), Seismic evidence for widespread gas hydrate formation, Offshore West Africa, *AAPG Mem.*, *73*, 93–105.
- Davidson, D. W., S. K. Garg, S. R. Gough, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, and W. F. Lawson (1986), Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *50*, 619–623.
- Dillon, W. P., J. W. Nealon, M. H. Taylor, M. W. Lee, R. M. Drury, and C. H. Anton (2001), Seafloor collapse and methane venting associated with gas hydrate on the Blake Ridge – Causes and implications to seafloor stability and methane release, in *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 124, edited by C. K. Paull and W. P. Dillon, pp. 211–233, AGU, Washington, D. C.
- Fitch, A. N. (2004), The high resolution powder diffraction beam line at ESRF, *J. Res. Natl. Stand. Technol.*, *109*, 133–142.
- Gutt, C., B. Asmussen, W. Press, C. Merkl, H. Casalta, J. Greinert, G. Borhmann, J. S. Tse, and A. Hüller (1999), Quantum rotations in natural methane-clathrates from the Pacific sea-floor, *Europhys. Lett.*, *48*, 269–275.
- Hyndman, R. D., T. Yuan, and K. Moran (1999), The concentration of deep sea gas hydrates from downhole electrical resistivity logs and laboratory data, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *172*, 167–177.
- Jacobsen, S. B. (2001), Gas hydrates and deglaciations, *Nature*, *412*, 691–693.
- Kennett, J. P., K. G. Cannariato, I. L. Hendy, and R. J. Behl (2000), Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during quaternary interstadials, *Science*, *288*, 128–133.
- Kirchner, M. T., R. Boese, W. E. Billups, and L. R. Norman (2004), Gas hydrate single-crystal structure analyses, *J. Am. Chem. Soc.*, *126*, 9407–9412.
- Kvenvolden, K. A. (1988), Methane hydrate—A major reservoir of carbon in the shallow geosphere?, *Chem. Geol.*, *71*, 41–51.
- Kvenvolden, K. A. (1995), A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate, *Org. Geochem.*, *23*, 997–1008.
- Kvenvolden, K. A. (1999), Potential effects of gas hydrate on human welfare, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, *96*, 3420–3426.
- Larson, A. C., and R. B. Von Dreele (1994), General structure analysis system, Los Alamos Natl. Lab., Los Alamos, N. M.
- Lu, H., I. Moudrakovski, M. Riedel, G. Spence, R. Dutrisac, J. Ripmeester, F. Wright, and S. Dallimore (2005), Occurrence and structural characterization of gas hydrates associated with a cold vent field, offshore Vancouver Island, *J. Geophys. Res.*, *110*, B10204, doi:10.1029/2005JB003900.
- Milkov, A. V. (2005), Molecular and stable isotope composition of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings, *Org. Geochem.*, *36*, 681–702.
- Milkov, A. V., and R. Sassen (2001), Estimate of gas hydrate resource, northwestern Gulf of Mexico continental slope, *Mar. Geol.*, *179*, 71–83.
- Ogjenko, A. G., A. V. Kurnosov, A. Y. Manakov, E. G. Larionov, A. I. Ancharov, M. A. Sheromov, and A. N. Nesterov (2006), Gas hydrates of argon and methane synthesized at high pressures: Composition, thermal expansion, and self-preservation, *J. Phys. Chem. B*, *110*, 2840–2846.
- Rietveld, H. M. (1969), A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, *2*, 65–71.
- Röttger, K., A. Endriss, J. Ihringer, S. Doyle, and W. F. Kuhs (1994), Lattice constants and thermal expansion of H₂O and D₂O ice Ih between 10 and 265 K, *Acta Crystallogr. B*, *50*, 644–648.
- Sassen, R., and I. R. MacDonald (1994), Evidence of structure H hydrate, Gulf of Mexico continental slope, *Org. Geochem.*, *22*, 1029–1032.
- Shpakov, V. P., J. S. Tse, C. A. Tulk, B. Kvamme, and V. R. Belosludov (1998), Elastic moduli calculation and instability in structure I methane clathrate hydrate, *Chem. Phys. Lett.*, *282*, 107–114.
- Sloan, E. D. (1998), *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York.
- Sultan, N., P. Cochonat, J. P. Foucher, and J. Mienert (2004), Effect of gas hydrates melting on seafloor slope stability, *Mar. Geol.*, *213*, 379–401.
- Takeya, S., et al. (2005a), Lattice expansion of clathrate hydrates of methane mixtures and natural gas, *Angew. Chem.*, *117*, 7088–7091.
- Takeya, S., T. Uchida, J. Nagao, R. Ohmura, W. Shimada, Y. Kamata, T. Ebinuma, and H. Narita (2005b), Particle size effect of CH₄ hydrate for self preservation, *Chem. Eng. Sci.*, *60*, 1383–1387.
- Takeya, S., et al. (2006), Structure and thermal expansion of natural gas clathrate hydrates, *Chem. Eng. Sci.*, *61*, 2670–2674.
- Tanaka, H., Y. Tamai, and K. Koga (1997), Large thermal expansivity of clathrate hydrates, *J. Phys. Chem. B*, *101*, 6560–6565.
- Tse, J. S., W. R. McKinnon, and M. Marchi (1987), Thermal expansion of structure I ethylene oxide hydrate, *J. Phys. Chem.*, *91*, 4188–4193.
- Tulk, C. A., J. A. Ripmeester, and D. D. Klug (2000), The application of Raman spectroscopy to the study of gas hydrates, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, *912*, 859–872.
- Uchida, T., T. Hirano, T. Ebinuma, H. Narita, K. Gohara, S. Mae, and R. Matsumoto (1999), Raman spectroscopic determination of hydration number of methane hydrates, *Environ. Energy Eng.*, *45*, 2641–2645.
- Yousuf, M., S. B. Qadri, D. L. Knies, K. S. Grabowski, R. B. Coffin, and J. W. Pohlman (2004), Novel results on structural investigations of natural minerals of clathrate hydrates, *Appl. Phys. A*, *78*, 925–939.
- Zelevinsky, S. R., S. Y. Lee, and G. D. Holder (1999), A theory of lattice distortion in gas hydrates, *J. Phys. Chem. B*, *103*, 10250–10257.

C. Bourry, J.-L. Charlou, and J.-P. Donval, Laboratoire de Géochimie et Métallogénie, Département Géosciences Marines, IFREMER, Centre de Brest, 29280 Plouzané, France. (christophe.bourry@ifremer.fr)

M. Brunelli, European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, F-38043 Grenoble cedex, France.

B. Chazallon and C. Focsa, Laboratoire PhLAM, USTL, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France. (chazallon@phlam.univ-lille1.fr)

**Free gas and gas hydrates from the Sea of Marmara
Chemical and structural characterization**

Christophe Bourry^{a,*}, Bertrand Chazallon^b, Jean Luc Charlou^a, Jean Pierre Donval^a, Livio Ruffine^a, Pierre Henry^c, Louis Geli^a, M. Namik Çagatay^d, Myriam Moreau^c and the Marnaut Scientific Party

^a Département Géosciences Marines, IFREMER, centre de Brest, 29280 Plouzané, France

^b Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM), Université Lille 1, UMR CNRS 8523, CERLA, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

^c CEREGE/Collège de France, 13545 Aix en Provence, France

^d Istanbul Technical University, 34469, Istanbul, Turkey

^e Laboratoire de spectrochimie Infra-rouge et Raman, Université Lille 1, UMR CNRS 8516, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

Abstract

Gas hydrates and gas bubbles were collected during the MARNAUT cruise in the Sea of Marmara (May-June 2007) along the North Anatolian Fault system. Gas hydrates were sampled in the western part of the Sea of Marmara (on Western High) and three gas bubble samples were recovered on Western High, on Central High (center part of the Sea of Marmara) and Çınarcık Basin (eastern part of the Sea of Marmara), respectively. Methane is the major component of hydrates (66.1%), but heavier gases such as C₂H₆, C₃H₈, and *i*-C₄H₁₀ are also present in relatively high contain. Hydrate-bond gases C₁/C₂+C₃ ratio of 3.3 and isotopic data ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ of -44.1‰ (PDB) and a $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ of -219‰ (V-SMOW)) clearly indicate a thermogenic origin for methane in hydrates. A similar signature is found for the associated gas bubbles (C₁/C₂+C₃ ratio of 24.4, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ of -44.4‰ (PDB)). These latter have the same composition as the natural gas from the Marmara field, which may migrate trough the faults to reach the hydrate zone on Western High site. Gas bubbles from Central High show also a thermogenic origin (98.86% of CH₄, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ of -44.4‰ (PDB) and $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ of -210‰ (V-SMOW)) whereas those from the Çınarcık Basin have a primarily microbial origin (99.63% of CH₄, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ of -64.1‰ (PDB) and C₁/C₂+C₃ ratio of 16600). UV-Raman spectroscopy reveals a structure II for gas hydrates, with CH₄ trapped in the small (5¹²) and large (5¹²6⁴) cages, and C₂H₆, C₃H₈ and *i*-C₄H₁₀ in the large cages. This is in good agreement with calculations, which confirm the link between the gas hydrate and gas bubbles at Western High and the Marmara offshore gas field located northern Western High site. The hydrate stability zone at Western High and in the Çınarcık Basin has been calculated by using the CSM-GEM computer program.

Keywords : Sea of Marmara, gas hydrate, gas bubbles, thermogenic, isotopes.

1. Introduction

Hydrocarbon gases, mainly methane, originating from the decomposition of organic matter by biochemical and chemical processes are common in marine sediments. Seafloor manifestations of hydrocarbon gas expulsions are observed on continental shelves and slopes worldwide, and are designated as cold seeps (Judd and Hovland, 2007; Juniper and Sibuet, 1987). Cold seeps are often associated with various seabed surface features such as pockmarks, mud volcanoes, mud diapirs (Dimitrov and Woodside, 2003; Judd and Hovland, 2007; Juniper and Sibuet, 1987), or with active faults (Henry et al., 2002; Imren et al., 2001; Trehu et al., 1999). However, when conditions of low temperature and high pressure coexist in sediments, gas and water can form a gas hydrate, a crystalline compound with a well-defined structure that consists of a cage network of water molecules with hydrocarbon guests trapped inside the cages. Such P-T conditions, required to initiate the hydrate formation and to stabilize its structure, are encountered in marine sediments, mainly offshore along continental margins and to a lesser extent in polar regions associated with permafrost (Kvenvolden and Lorenson, 2001; Kvenvolden, 1995).

Natural gas hydrates can crystallize in different structure types depending on the nature and size of the guests involved. Two hydrate structures, I and II have been recognized since about 1952 (Claussen, 1951; Pauling and Marsh, 1952; Von Stackelberg and Müller, 1951), and a third structure, H, has been discovered by Ripmeester et al. (1987). The structure I is the most common structure adopted by natural gas hydrates (Kvenvolden, 1988; Milkov and Sassen, 2001; Sloan, 1998) and consists in a body-centered cubic structure organized in two small cages (SC) (pentagonal dodecahedral) and six large cages (LC) (tetracaidecahedral) (McMullan and Jeffrey, 1965). The cages of the structure I are just large enough to include small hydrocarbons, methane and ethane, and non-hydrocarbons such as N₂, CO₂ or H₂S. The structure II (sII) consists of sixteen small cages (pentagonal dodecahedral) and eight large cages (hexacaidecahedral) (Mak and McMullan, 1965). Not only methane and ethane can be included in this structure but the larger cages can be occupied by hydrocarbons such as propane and isobutane. The structure H (termed sH) is formed by encaging large-size hydrocarbon (such as isopentane) molecules in the presence of a small-size hydrocarbon help-gas molecules (generally methane). The unit cell contains three types of cavities, namely, three regular dodecahedral, two irregular dodecahedral and one regular icosahedral (Ripmeester and Ratcliffe, 1990; Ripmeester et al., 1987).

Since the first discovery of natural gas hydrates in permafrost (Makogon, 1965) and in oceanic sediments (Yefremova and Zhizhchenko, 1974), new gas hydrate sites are discovered regularly. However, to date, only 27 sites could be sampled, partly due to their instability at ambient temperature and to the technological difficulties to recover natural solid samples at high depth. Massive gas hydrates occur for example in the Gulf of Mexico (Sassen et al., 2001a), offshore northern California (Brooks et al., 1991), in the Black Sea (Ginsburg et al., 1990), the Caspian Sea (Ginsburg et al., 1992), the Okhotsk Sea (Ginsburg

et al., 1993), on Hydrate Ridge along the Cascadia Margin (Suess et al., 2001), or on Hakon Mosby Mud Volcano in the Norwegian Sea (Ginsburg et al., 1999; Milkov et al., 2004). When natural gas hydrates do not survive core recovery procedures, their presence is inferred from regional or local geophysical, geochemical or geological evidences (Hesse and Harrison, 1981; Hyndman et al., 1999).

The main driving force in gas hydrate research is the common assumption that the global gas hydrate distribution contains a considerable methane volume, and could be a factor of two larger than the methane equivalent of the total of all fossil fuel deposits (Kvenvolden, 1999). However the global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments vary by several orders of magnitude and are thought to be highly uncertain (Klauda and Sandler, 2005; Kvenvolden, 1999; Milkov, 2004). Despite these uncertainties, natural gas hydrates are very attractive for the gas industry which starts to provide possible future approaches to their exploitation. In contrast to the attractive energy resource they may represent, gas hydrates may be a significant player in the global climate change due to the potentially enormous greenhouse feedback effect of methane (Jacobsen, 2001; Kennett et al., 2000), or in geohazards and slope instability (Dillon et al., 2001; Sultan et al., 2004).

The structural and compositional data of natural gas hydrates are important for developing technologies to extract this energy resource from the sea floor and to establish their formation/dissociation rates and stability field. We focused recently on the chemical and physical characterization of samples from the Congo-Angola basin, the Nigerian margin and the Norwegian margin (Bourry et al., 2007; Charlou et al., 2004) and on the spectroscopic comparison of these natural minerals with synthetic ones (Chazallon et al., 2007).

One of the purpose of the interdisciplinary MARNAUT cruise (RV *L'Atalante*) was the study of the relationships between active faults, fluid emission and landslides through *Nautilie* submersible explorations. During this cruise, gas hydrates and vent gas associated with high fluid outflow issued from active faults were sampled by sediment coring for hydrates and using the *Nautilie* submersible for vent gas. We report the gas composition and the isotopic signature of gas hydrate and gas bubbles, and the molecular structure of gas hydrates. These results are compared to thermodynamic model prediction, in order to document the origin, formation and stability of gas hydrates in the Sea of Marmara.

2. Geological settings

The Marmara Sea is an inland sea, separating the peninsulas Thrace and Anatolian and connects the Black Sea and Mediterranean Sea through the Turkish Strait System (Bosphorus and Dardanelles). It consists of a very complex morphology including shelves, slopes, basins, sub-basins and ridges, with an area of about 11 110 km². The Sea of Marmara is located on the northern branch of the North Anatolian Fault. This major system takes up about 20-25 mm/yr of strike-slip motion, representing most of the motion between the Anatolian and Eurasian plates (Armijo et al., 2002; Imren et al., 2001; McClusky et al., 2000; Meade et al., 2002). The physiography of the Sea of Marmara consists of two distinct areas: a wide

southern shelf and a northern area where stretches out a series of E-W trending basins (Tekirdağ Basin, Central Basin, Kumbergaz Basin, Çınarcık Basin) separated by NNE-SSW trending ridges (Western High, Central High). Cold seeps are often associated with active faults (Henry et al., 2002; Imren et al., 2001; Trehu et al., 1999) but although they are frequently associated with compression, strike-slip faults such as the North Anatolian Fault can appear favorable for the expulsion of deep fluids (Chamot-Rooke et al., 2005; Orange et al., 1999; Zitter et al., 2006). An increase of gas bubbles released into the water column was observed in the Gulf of Izmit after the Kocaeli earthquake (1999) (Alpar, 1999; Kuscu et al., 2005) and gas bubbles escaping from black patches were observed in small sediment cores recovered during the MARMARASCARPS (2002) (Armijo et al., 2005). Seafloor manifestations of fluid seepages were also described during the MARMARA-VT cruise (2004). Active seeps were detected along the main fault scarp on the southern side of the basin in the Tekirdağ Basin and along additional fault branching from the Central High and Western High strike-slip faults in the Central Basin (Zitter et al., 2008). In the active areas, seafloor exhibits carbonate crust pavement or chimneys which are common at cold seeps sites and are considered to be by-products of the oxidation of hydrocarbons (Aloisi et al., 2000; Kulm and Suess, 1990; Kulm et al., 1986). Black patches, and brown and white bacterial mats are also regularly associated with active seeps areas (Zitter et al., 2008). The black patches are supposed to result from the accumulation of iron sulfides, sometimes combined with organic matter and are attributed to sulfate-oxidizing bacteria (Sassen et al., 1993).

3. Sampling and analytical methods

Gas hydrates from the Marmara Sea were collected on Western High in three gravity cores (MNTKS 25, MNTKS 27, MNTKS 33) in the vicinity of the main fault (Fig. 1). Gas hydrates have a yellow appearance (Fig. 2). Some specimens, up to 10 cm in diameter, were extracted from the upper part of the 7.15 m long MNTKS 25 core (667 m water depth, 14.5°C), in the lower part of the 7.10 m long MNTKS 27 (669 m water depth, 14.5°C) core and in the totality of the 10 m long MNTKS 33 core (658 m water depth, 14.5°C). The recovered pieces were first stored at -80°C in a freezer on board before being quickly shipped to France. The samples were placed in liquid nitrogen at -196°C to avoid decomposition before further laboratory analysis.

Free gas naturally venting from the seafloor was collected (PG-1659, PG-1662, PG-1664) (Fig. 1) using the PEGAZ sampler (Charlou et al., 2007) manipulated by the arm of the research submersible *Nautilus*, allowing the gas flow to displace ambient seawater in gas-tight high pressure sampling cells within ~1 m of the seafloor. One gas bubbles sample (PG-1662, 666 m water depth) was collected in the vicinity of the gas hydrates collection area on the Western High and this intimate association suggests that the vent gas is representative of the hydrocarbon pool from which the gas hydrate crystallized. Other samples of gas bubbles were collected from active seepages on the Central High (PG-1664, 329 m water depth) and on the

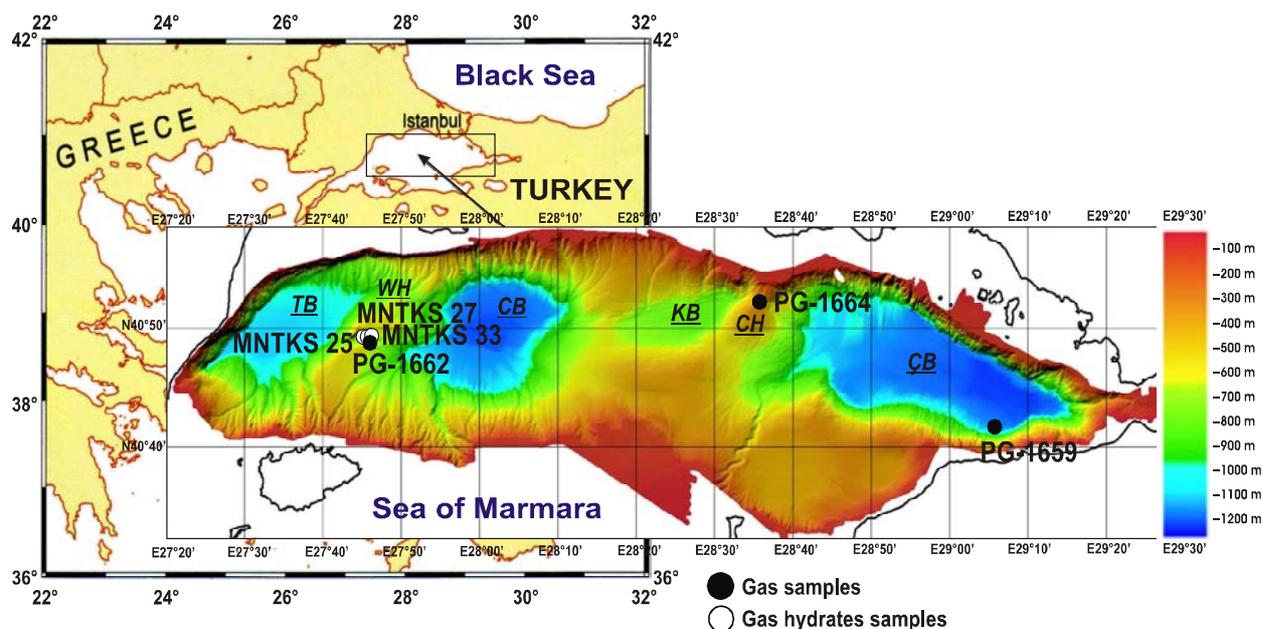


Fig. 1. Bathymetric map of the Sea of Marmara showing the sampling locations of gas hydrates and gas bubbles. Abbreviations: TB, Tekirdağ Basin; CB, Central Basin; KB, Kumbergaz Basin; ÇB, çınarcık Basin; WH, Western High; CH, Central High (after Rangin et al., 2000).

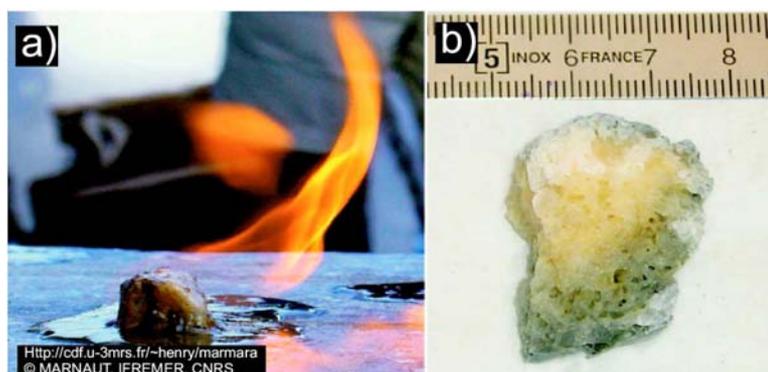


Fig. 2. (a) Photograph of a nearly pure solid sample of gas hydrate burning on the deck (from the cruise report of the MARNAUT cruise available at <http://cdf.u-3mrs.fr/~henry/marmara>), (b) Photograph of a gas hydrate piece embedded in thin layer of grayish sediments recovered from a gravity core on the Western High.

southern side of the Çınarcık Basin (PG-1659, 1248 m water depth) but no gas hydrates were recovered in these areas. The analytical work was performed onshore at the laboratory Géochimie-Métallogénie at IFREMER-Brest one month after the cruise. Each cell containing the gas at pressure depth was connected to an extraction line permitting gas transfer in glass tubes at an appropriate pressure for gas composition and isotopic analyses. Gas hydrate specimens were also insert in a high pressure sampling cell for gas and isotopes measurements after gas hydrate decomposition.

The composition of gas bubbles and of gas issued from the hydrate decomposition is obtained by gas chromatography. Isotopic measurements are performed at Isolab laboratory (The Netherlands) by gas chromatography–isotope ratio–mass spectrometry (GC-IR-MS). The $\delta^{13}\text{C}$ values are reported as parts per thousand (‰) relative to the PeeDee Belemnite standard (PDB), and the δD values are reported as ‰ relative to the standard mean ocean water (SMOW) standard.

The natural gas hydrates are analyzed by Raman spectroscopy using a LabRam HR 800 UV (Jobin-Yvon) equipped with a back-illuminated CCD detector in Lille. The gas hydrates are crushed in liquid nitrogen and loaded into a pre-cooled dedicated LINKAM stage mounted onto a BX 41 Olympus microscope. The temperature in the stage is set to 133 K to avoid the decomposition of the samples. The excitation line at 266 nm is produced by a MBD-266 Laser source (Coherent) which is focused to a spot size of about 1.7 μm using a $\times 15$ LMU OFR objective (N.A. 0.38, working distance of 8.5 mm). The laser power at the sample is ~ 10 mW, thus avoiding sample damage. The acquisition time is set to 300 s/spectra. The obtained spectra are then baseline corrected and analyzed with a least-square fitting protocol (PeakFit4) using Voigt area profiles. This procedure allows a precise determination of the integrated band intensities collected with a high signal to noise ratio.

4. Results and discussion

4.1. Gas and isotopic composition: origin of gas hydrates and gas bubbles

Gas and isotopic composition data for gas hydrate MNTKS 27 and gas bubbles PG-1659, PG-1662 and PG-1664 are reported in the table 1. Gas hydrate MNTKS 27, collected on Western High, is composed mainly of CH_4 (66.1%), but C_2H_6 , C_3H_8 and *i*- C_4H_{10} are present in relatively high content (1.23%, 18.8% and 9.5%, respectively). CO_2 (4%) and traces of heavier hydrocarbons are also co-clathrated. Carbon and hydrogen isotope ratios in methane are well known for identifying the specific origin of methane (Coleman et al., 1996; Schoell, 1988; Whiticar, 1999). Methane in natural gases may be formed via biological processes of carbon dioxide reduction, the more common process in marine sediments, or via acetate fermentation (biogenic methane) (Coleman et al., 1996; Whiticar, 1999; Whiticar et al., 1986). The methane can also be the result of thermal degradation of kerogen and oil (thermogenic methane) (Schoell, 1988). Microbial hydrocarbon gases form in shallow sediments below the sulfate-reduction zone and are composed mainly of CH_4 depleted in ^{13}C (isotopically lighter, commonly $\delta^{13}\text{C} < -55\text{‰ PDB}$), with traces of C_2H_6 and C_3H_8 , and thus have increased $\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$ ratios (commonly $> 10\ 000$) (Claypool and Kvenvolden, 1983). In contrast, thermogenic methane is enriched in ^{13}C compared to biogenic methane, with $\delta^{13}\text{C} > -55\text{‰ PDB}$ and thermogenic gases are relatively enriched in C_{2+} , with low $\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$ ratios (< 1000). Tacking in account these isotopic criteria, the stable carbon isotope of hydrate-bound methane (-44.1‰ PDB) and $\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$ ratio of gas hydrate MNTK 27 from Western High plot in the “thermal” domain of the graph modified from Bernard et al. (1978) (Fig. 3a). This indicates that the gas hydrate deposit was formed by gas sourced from petroleum reservoir or rocks that contain thermally mature organic matter. Furthermore, the thermal origin of methane can also be suggested by the correlation of $\delta\text{D CH}_4$ (-219‰ SMOW) and $\delta^{13}\text{C CH}_4$ values. Typical values of δD and $\delta^{13}\text{C}$ for thermogenic methane range between

–100‰ and –300‰ SMOW, and –20‰ and –50‰ PDB respectively (Schoell, 1988). $\delta^{13}\text{C}$ and δD values for CH_4 in MNTKS 27 gas hydrates are comparable to $\delta^{13}\text{C}$ values ranging from –42.2‰ to –49.9‰ PDB and δD values from –161‰ to –203‰ SMOW, respectively, derived from thermogenic gas hydrates from the Gulf of Mexico (Sassen et al., 2001a; Sassen et al., 2001b). Comparable $\delta^{13}\text{C}$ values for methane ranging from –42.6‰ to –43.4‰ PDB and δD values from –138‰ to –143‰ SMOW were also reported for hydrates from the northern Cascadia margin (Canyon Barkley, offshore Vancouver Island) (Pohlman et al., 2005), or for hydrates off Costa Rica ($\delta^{13}\text{C}$ values of –44‰ PDB and δD values of –137‰ SMOW) (Hensen et al., 2004). Other thermogenic gas hydrates were also recovered from the Middle America Trench during the DSDP Leg 84 ($\delta^{13}\text{C}$ values of –41.9‰ PDB) (Kvenvolden and McDonald, 1985) and from the Caspian Sea ($\delta^{13}\text{C}$ values of –44.8‰ PDB) (Ginsburg et al., 1992; Ginsburg and Soloviev, 1998).

Gas bubbles PG-1659, collected on the southern side of the Çınarcık Basin, are mainly composed of methane (99.63%), whereas CO_2 (0.1%) and heavier hydrocarbons (<0.005%) occur in trace amount. The plot of hydrocarbons concentration versus stable carbon isotope (Fig. 3a) clearly indicates that methane leaking from the seafloor on the southern side of the Çınarcık Basin has a biogenic signature. In addition, the value of –64‰ (PDB) for $\delta^{13}\text{C}$ (CO_2) strongly indicates that the methane of these bubbles is mainly produced by microbial CO_2 reduction, and not via bacterial acetate fermentation process (Whiticar, 1999). The ethane, on the other hand, has apparently a thermogenic origin as indicated by its higher $\delta^{13}\text{C}$ values (Fig. 3b), suggesting that a small amount of thermogenic gases, associated with deep oil field can mix with the microbial methane issued from the CO_2 reduction in the Çınarcık Basin. Such mixing of biogenic methane and thermogenic ethane in hydrates was previously observed in various oceanic environments such as the Black Sea (Blinova et al.,

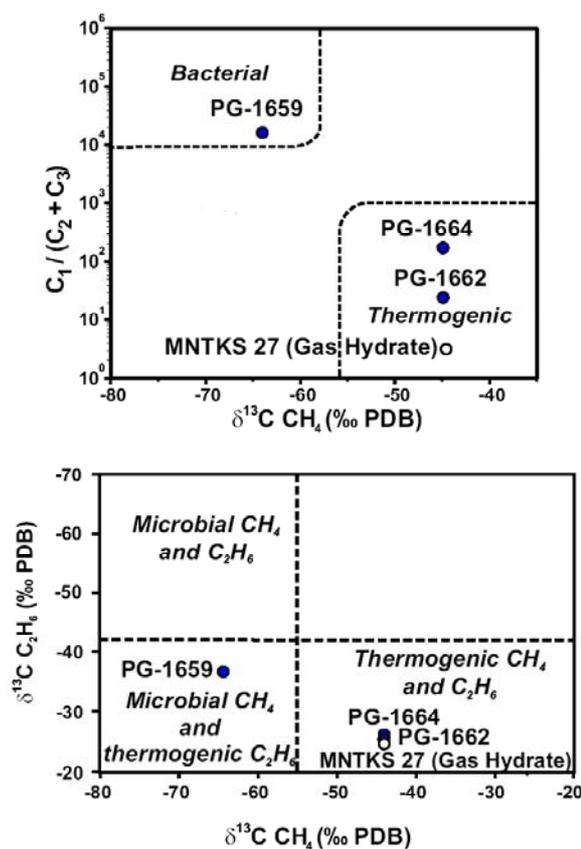


Fig. 3. Determination of the origin of hydrate-bond and bubble gases. a) Relationship between the stable carbon isotope composition of CH_4 ($\delta^{13}\text{C}$) and the $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ ratio. Bacterial CH_4 , as found in the bubbles PG-1659 is characterized by a depletion in ^{13}C and a high $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ ratio compared to thermogenic CH_4 (bubbles PG-1662, PG-1664 and gas hydrate MNTKS 27) (modified from Whiticar (1999)). b) Relationship between the stable carbon isotope composition ($\delta^{13}\text{C}$) of CH_4 and C_2H_6 in bubbles and hydrate-bond gases. Bubbles PG-1659 contain bacterial CH_4 , but C_2H_6 has a thermogenic origin, compared to bubbles PG-1662, PG-1664 and gas hydrate MNTKS 27 which contain both thermogenic CH_4 and C_2H_6 (modified from Milkov (2005)).

2003), Hydrate Ridge (Milkov et al., 2005), offshore Northern California (Eel River) (Brooks et al., 1991), all characterized by a high free gas flux.

Gas bubbles PG-1664 from Central High also contain high amount of CH₄ (98.86%) but C₂H₆, C₃H₈ and CO₂ are present at higher concentration (0.48%, 0.24% and 0.36% respectively) relative to PG-1659 bubbles, and unlike the origin of the fluid escaping from the Çınarcık Basin, methane from Central High has a thermogenic origin (Fig. 3a and 3b). Finally, PG-1662 bubbles were sampled in the vicinity of the gas hydrate area, on the Western High. This intimate association suggests that the gas hydrates are assumed to have crystallized from this associated vent gas. Bubbles from the Western High contain 90.90% CH₄, but relatively large amounts of C₂H₆ (1.23%), C₃H₈ (2.50%), i-C₄H₁₀ (0.93%), n-C₄H₁₀ (0.15%), i-C₅H₁₂ (0.31%) and CO₂ (3.90%) were as well detected. The composition of vent gas from the Western High has high similarities with the *K.Marmara-af* natural gas field located on the shelf, in the north of the Central Basin (Gürgey et al., 2005). We can thus think that the composition of gas bubbles is influenced by the migration of natural gas from one of the Thrace Basin fields through the sediments. At Western High, $\delta^{13}\text{C}$ of methane and heavier hydrocarbons are similar in bubbles and gas hydrates. In addition, the C₁/C₂+C₃ ratio is consistent with a thermogenic origin of the gas (Fig. 3a). Relative to vent gas, methane in gas hydrate occurs in lower percentage (66.1%) and C₃H₈ and i-C₄H₁₀ are present in higher percentage. This difference of composition between hydrate-bond gases and associated vent gas is characteristic of molecular fractionation involved during the solid gas hydrate formation, and confirms that the preferential enclathration in the hydrate cages is CH₄ < C₂H₆ < C₃H₈ < i-C₄H₁₀ (Sassen et al., 1999; Sloan, 1998; Uchida et al., 2007), whereas meaningful carbon or hydrogen isotopic fractionation of the hydrocarbons does not occur during gas hydrate crystallization (Brooks et al., 1986; Claypool et al., 1985; Sassen and McDonald, 1997).

The stable carbon isotope composition of C₁-C₅ hydrocarbons gases from Western High and Central High are consistent with a thermogenic origin, whereas the ¹³C-depleted methane escaping from the Çınarcık Basin provides a realistic indicator of a microbial origin. The substantial differences of stable carbon isotope composition of carbon dioxide observed among hydrate, gas bubbles from the Çınarcık Basin, Western High and Central High are also interesting. CO₂ of hydrate and gas bubbles from Western High and Central High is enriched in ¹³C by as much as 38 ‰ relative to bacterial vent gas from the Çınarcık Basin (Table 1), and ranges from +25.6 ‰ to +29.1 ‰ PDB. Such high values, generally up to +15 to +20 ‰ PDB, are consistent with heavily biodegraded oil (Jones et al., 2008; Masterson et al., 2001; Pallaser, 2000). Biodegradation of crude oil in subsurface petroleum reservoirs is dominated by anaerobic hydrocarbon degradation, including methanogenesis (Larter and di Primio, 2005) which is the likeliest fate of most carbon dioxide produced as the terminal oxidation product during biodegradation (Head et al., 2003; Jones et al., 2008). Jones et al. (2008) suggest that methanogenic hydrocarbon degradation occurs predominately via syntrophic oxidation of alkanes to acetate and hydrogen, and the produced carbon dioxide is reduced in methane during hydrogenotrophic methanogenesis. With increasing hydrocarbon

Table 1. Gas and isotopic composition of PG-1659, PG-1662 and PG-1664 gas bubbles, and MNTKS 27 gas hydrate

	Gas bubbles									Gas hydrate		
	PG-1659 <i>Çınarcık Basin</i>			PG-1662 <i>Western High</i>			PG-1664 <i>Central High</i>			MNTKS 27 <i>Western High</i>		
	<i>Composition</i> (%)	$\delta^{13}C$ (‰ PDB)	δD (‰ SMOW)	<i>Composition</i> (%)	$\delta^{13}C$ (‰ PDB)	δD (‰ SMOW)	<i>Composition</i> (%)	$\delta^{13}C$ (‰ PDB)	δD (‰ SMOW)	<i>Composition</i> (%)	$\delta^{13}C$ (‰ PDB)	δD (‰ SMOW)
CH ₄	99.63	-64.1	-	90.90	-44.4	-	98.86	-44.4	-210	66.10	-44.1	-219
C ₂ H ₆	0.0048	-37.6	-	1.23	-25.7	-	0.48	-22.8	-119	1.23	-23.4	-116
C ₃ H ₈	0.0012	-30.9	-	2.50	-21.1	-	0.24	-9.8	-132	18.8	-21.8	-151
i-C ₄ H ₁₀	0.00030	-30.2	-	0.93	-28	-	0.0039	-19.4	-132	9.50	-27.6	-155
n-C ₄ H ₁₀	0.00030	-27.8	-	0.15	-20.1	-	0.001	-8.9	-	0.19	-22.9	-
neo-C ₅ H ₁₂	0	-	-	0.0034	-	-	0.003	-24.7	-	0.041	-25.6	-
i-C ₅ H ₁₂	0.00020	-28.3	-	0.31	-25.3	-	0.0007	-16.6	-	0.048	-25.7	-
n-C ₅ H ₁₂	0	-	-	0.010	-18.9	-	0.0003	-20.1	-	0.0002	-	-
C ₆ +	0.0007	-	-	0.0017	-	-	0.007	-	-	0.041	-	-
N ₂	0.26	-	-	0	-	-	0.26	-	-	0	-	-
CO ₂	0.10	-6.4	-	3.90	29.1	-	0.36	25.4	-	4.0	25.6	-
C ₁ /(C ₂ +C ₃)	16600	-	-	24.4	-	-	137	-	-	3.3	-	-

conversion, carbon dioxide becomes ^{13}C enriched (Jones et al., 2008). Thus, the isotopically heavy carbon dioxide in vent gas and hydrate from the Sea of Marmara, with $\delta^{13}\text{C}$ CO_2 values up to +25.6 ‰, is the signature of heavily degraded oil reservoirs.

4.2. Molecular structure discrimination

As previously carried out on the gas hydrates collected in the Congo-Angola basin, in the Nigerian margin and in the Norwegian-Svalbard continental slope (Charlou et al., 2004; Chazallon et al., 2007), the samples collected in the Sea of Marmara were first investigated by micro-Raman spectroscopy using the excitation line at 514.5 nm produced by an Ar^+ laser. However, this proves to be unsuccessful due to the high degree of background interference caused by fluorescence effects generated by the inherent presence of sediments at the sample surface. This difficulty has been encountered by Hester et al. (2007) that could not analyze the “yellow” hydrates from the Barkley Canyon spectroscopically. To solve this analytical problem, the natural samples from the Marmara Sea are here analyzed using a UV excitation line at 266 nm.

The Fig. 4 shows typical Raman spectra of natural gas hydrate recorded at atmospheric pressure and 133 K in the 2800-3800 cm^{-1} spectral range. The spectral region ranging from 2800 to 3000 cm^{-1} (Fig. 4b) corresponds to the C-H stretching of hydrocarbons. Two bands can be observed at ~ 2903 and ~ 2913 cm^{-1} . They correspond to the C-H stretching (ν_1 mode) of methane in hydrate structure. The integrated intensities ratio of the methane peaks ($2903:2913$ cm^{-1}) being 0.3 indicates that this hydrate crystallizes in a

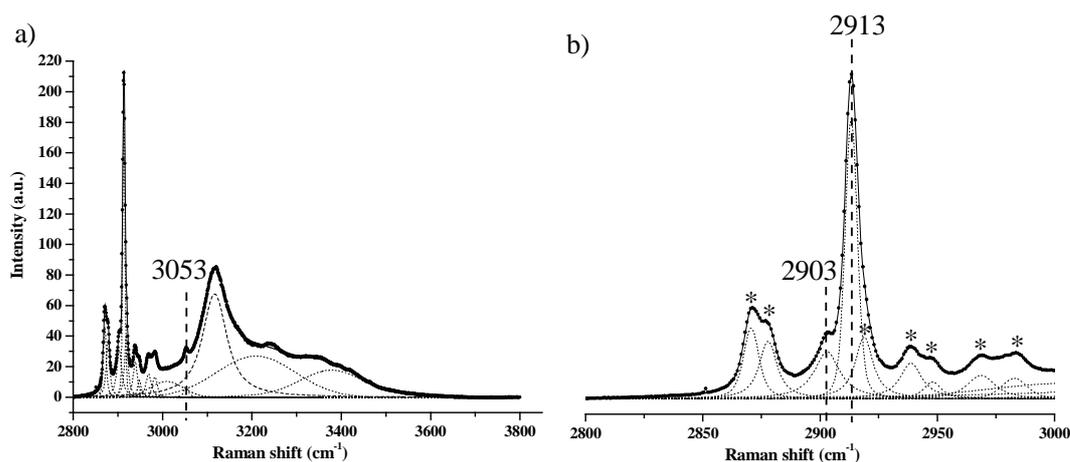


Fig. 4. Typical Raman spectra of natural gas hydrate recorded at atmospheric pressure and 133 K. Connected points correspond to the raw spectrum data. Dotted lines represent the deconvoluted Raman peaks by fitting with a Voigt model. a) C-H stretching spectral regions of hydrocarbons is observed between 2800 and 3000 cm^{-1} . The spectral region at ~ 3100 cm^{-1} corresponds to the O-H spectral region of water. The weak band at ~ 3053 cm^{-1} characterizes the presence of hydrates and is assigned to an overtone of methane. b) Enlarged view of the C-H stretching spectral regions of hydrocarbons. The twin bands at ~ 2903 and ~ 2913 cm^{-1} are attributed to CH_4 trapped in the large cages ($5^{12}6^4$) and small cages (5^{12}) of the type II structure. Asterisks marked the bands attributed to C-H stretching modes of C_2H_6 , C_3H_8 and *i*- C_4H_{10} .

type II structure. Indeed, for methane-rich mixtures with hydrate guests which don't fit in the small cages (such as C_2H_6 , C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$), the intensities ratio of methane in the sII large and small cages should be less than 0.5 (there is twice more small cages than large cages in the type II structure). This is because, in such mixtures, methane will occupy most of the small cages of sII and the larger guests will occupy at least some of the sII large cages, along with methane (Hester et al., 2007). The peak at $\sim 2903\text{ cm}^{-1}$ can thus be assigned to the C-H stretching of CH_4 within the large cages ($5^{12}6^4$) and the peak at $\sim 2913\text{ cm}^{-1}$ to the C-H stretching of CH_4 within the small cages (5^{12}) (Sum et al., 1997). In comparison, only a single band corresponding to ν_1 is observed for methane in free gas at $\sim 2916\text{ cm}^{-1}$ (Chazallon et al., 2007). The splitting of the ν_1 band in hydrate can be attributed to a perturbation of the local electrostatic fields produced by water molecules forming cages of different types (Tulk et al., 2000). The methane in the large cages has a more negative frequency shift, relative to the gas phase, than methane in the small cages (Subramanian and Sloan, 2002). Structure II gas hydrate is oil-related and has been identified from sediments of the Gulf of Mexico (Brooks et al., 1986; Brooks et al., 1984) or from the Caspian Sea (Ginsburg and Soloviev, 1998). Asterisks on the Fig. 4b marked the smaller bands attributed to C-H stretching modes of C_2H_6 , C_3H_8 and $i-C_4H_{10}$ (Hester et al., 2007; Uchida et al., 2007). The spectral region at $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 4a) corresponds to the O-H spectral region of water. The weak band at $\sim 3053\text{ cm}^{-1}$ characterizes the presence of hydrates and is assigned to an overtone of the doubly degenerate vibration ν_2 of methane (Chazallon et al., 2007).

We reported on the Fig. 5a the spectral region ranging from 750 to 1050 cm^{-1} corresponding to the C-C stretching of hydrocarbons. The bands at ~ 812 and $\sim 876\text{ cm}^{-1}$ can be respectively assigned to the ν_7 symmetric C-C stretching vibration of $i-C_4H_{10}$ (Hester et al., 2007; Uchida et al., 2007) and to the ν_8 C-C

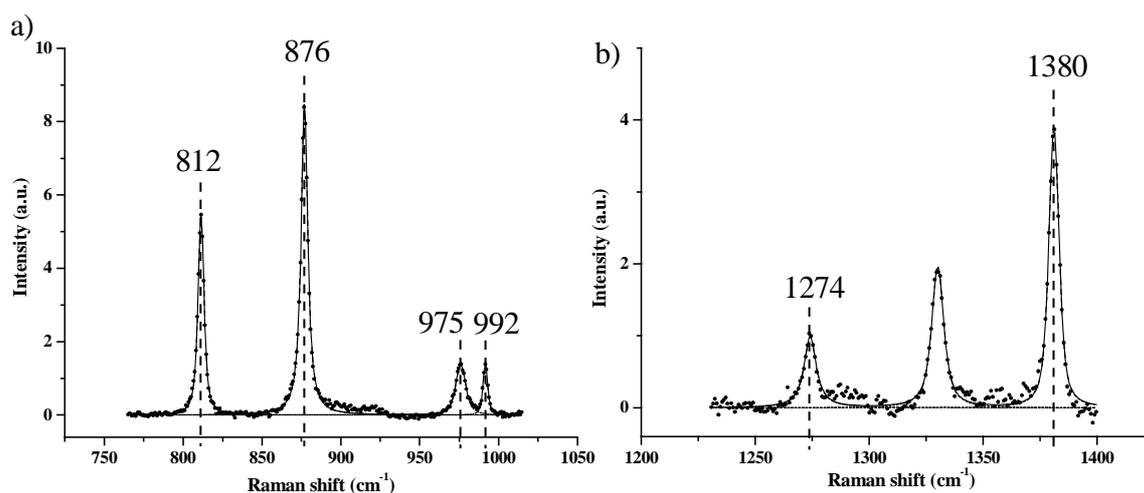


Fig. 5. a) C-C stretching spectral region of hydrocarbons (between 750 and 1050 cm^{-1}). The bands at $\sim 812\text{ cm}^{-1}$, $\sim 876\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 992\text{ cm}^{-1}$ are attributed to the C-C stretching of $i-C_4H_{10}$, C_3H_8 and C_2H_6 , respectively, in the large cages ($5^{12}6^4$) of the type II structure. The band at $\sim 975\text{ cm}^{-1}$ has not yet been assigned. b) C-O stretching spectral region (between 1250 and 1400 cm^{-1}). The bands at $\sim 1274\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ can reasonably be attributed to the ν_1 (symmetric stretching C-O-C) and $2\nu_2$ (overtone of the bending mode) of the CO_2 molecules in a type II structure, whereas the band at $\sim 1328\text{ cm}^{-1}$ has not yet been assigned.

stretching of C_3H_8 (Hester et al., 2007; Kawamura et al., 2006) in the large $5^{12}6^4$ cavities of sII structure. The unknown peak at $\sim 975\text{ cm}^{-1}$, which was also reported by Uchida et al. (2007) has not yet been assigned. Lastly the C_2H_6 ν_3 symmetric C-C stretching in the $5^{12}6^4$ cages can be clearly seen at $\sim 992\text{ cm}^{-1}$ (Hester et al., 2007; Uchida et al., 2002), while the corresponding peak for ethane in the large cage of sI hydrate at 1001 cm^{-1} is absent, confirming the presence of a sII dominated hydrate. These results confirm that C_2H_6 , C_3H_8 , and $i-C_4H_{10}$ molecules are encaged only into the $5^{12}6^4$ cages of the sII structure. The bands at $\sim 1274\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ on spectral region ranging from 1250 to 1400 cm^{-1} (Fig. 5b) can be assigned to the CO_2 vibration, whereas the band at $\sim 1328\text{ cm}^{-1}$ has not yet been attributed. Comparatively, the characteristic signature of CO_2 in sI natural hydrates from the Congo-Angola Basin was reported by Charlou et al. (2004) with two bands at ~ 1274 and $\sim 1377\text{ cm}^{-1}$.

4.3. Chemistry and modeling: origin of the gas forming the hydrate and hydrate stability field

The analyses of the gas bubbling through the sediment show a difference in composition versus the sampling location (table 1). The gas bubbles PG-1659, collected on the southern side of the Çınarcık Basin contain nearly 99.6 % methane while the gas bubbles PG-1662, sampled on the Western High, show a lower content ($\sim 91\%$). Associated gas hydrate has been found for only the latter which contains a significant amount of hydrocarbons heavier the methane; especially ethane, propane, iso-butane and iso-pentane. A first flash calculation shows that depending on the conditions, the mixture PG-1662 could give rise to structure II and even structure H hydrate due to its composition (Sloan and Koh, 2008), while the mixture PG-1659 can form only structure I. The Raman signature of the associated gas hydrate has suggested the presence of structure II. Carbon and hydrogen Isotopic measurements show a thermogenic origin for PG-1662 sample and biogenic for PG-1659 sample.

Furthermore, the locations of ours samplings are within the Thrace Basin, well-known gas-producing province in Turkey (Gürgey et al., 2005). One could think that the sampled gas bubbles are the result of a deep migration of natural gas from one of the Thrace Basin fields through the sediments. During its migration, this gas could be mixed up with pore water, and then formed hydrate at appropriate T and P conditions within the sediments.

Here, chemical real data are compared to data obtained by thermodynamics modeling in order to get insight into the origin and stability of the hydrate associated with the bubbles of PG-1662, and also to understand the absence of hydrate for PG-1659. The CSM-GEM computer hydrate program (Sloan and Koh, 2008) has been used for the modelling. This program incorporates the Van der Waals and Platteeuw model (Van der Waals and Platteeuw, 1959) along with performing a Gibb's energy minimization to evaluate the stable phases in equilibrium and determine their composition. Because the program performs constant volume flash calculations, the approach proposed by Hester et al. (2007) has been followed. Thus, each flash calculation is based on the conversion of 1 mol of liquid water to hydrate, in contact with 100 mol of natural gas.

Hypothesis on the origin of the PG-1662 gas bubbles

The first step towards finding a link between the *K.Marmara-af* natural gas field and the sampled gas bubbles is to determine the ability of the former to form hydrate at temperature and pressure of the sediment. The next step consists of comparing the stable structure and the composition if hydrate formation is possible. In this work, flash calculations have been done for both the *K.Marmara-af* natural gas and the sampled gas bubbles. Based on the seafloor conditions, the flash was calculated at 6.66 MPa and 287.58 K for both mixtures. The calculated hydrate composition using PG-1662 gas bubbles composition is presented in table 2 ($X_{i,hyd,calc}$) and compared to the experimental data obtained by gas chromatography for natural gas hydrate from Western High ($X_{i,exp}$). The calculated hydrate composition is similar to the analyzed one and confirm that gas hydrate has crystallized from the associated vent gas (PG-1662 gas bubbles sample). As can be seen, the composition of the *K.Marmara-af* natural gas field is very close to the sampled gas bubbles. For both systems, the flash calculation successfully predicted the structure II as the more stable structure at the seafloor conditions. This is in agreement with the Raman spectroscopic investigations described in §4.2 on the sampled gas hydrate. The calculated hydrate composition is also similar to the analyzed one, strengthening our assumption of a direct migration of gas from the *K.Marmara-af* natural gas field to the Western High. The flash calculations done for the *K.Marmara-af* natural gas and the sampled gas bubbles PG-1662 confirm that the preferential enclathration in the hydrate cages is $CH_4 < C_2H_6 < C_3H_8 < i-C_4H_{10}$.

Table 2: Molar composition of the hydrate and gas phases : comparison between experiments ($X_{i,exp}$) and modeling ($X_{i,hyd,calc}$ and $Y_{i,gas assoc,calc}$).

Components	$X_{i,exp}$ ^a	Gas bubbles			<i>K.Marmara-af</i> natural gas field ^d	$X_{i,hyd,calc}$ ^b	$Y_{i,gas assoc,calc}$ ^c
		PG-1662	$X_{i,hyd,calc}$ ^b	$Y_{i,gas assoc,calc}$ ^c			
CH ₄	0.6610	0.9090	0.6521	0.9137	0.9100	0.6653	0.9141
C ₂ H ₆	0.0123	0.0123	0.0110	0.0123	0.0220	0.0181	0.0221
C ₃ H ₈	0.1880	0.0250	0.1823	0.0224	0.0300	0.1994	0.0272
n-C ₄ H ₁₀	0.0019	0.0015	0.0025	0.0015	0.0110	0.0150	0.0109
i-C ₄ H ₁₀	0.0950	0.0093	0.1272	0.0075	0.0080	0.0959	0.0065
n-C ₅ H ₁₂	2.000E-06	0.0001	0.00E+00	0.0001	0.0040	0.0000	0.0041
i-C ₅ H ₁₂	0.0005	0.0031	0.0004	0.0032	0.0050	0.0005	0.0051
neo-C ₅ H ₁₂	4.10E-04	3.40E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
n-C ₆ H ₁₄	4.10E-04	1.70E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
N ₂	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
CO ₂	0.0400	0.0390	0.0245	0.0393	0.0100	0.0058	0.0101

^a $X_{i,exp}$ = experimental hydrate molar fraction of component "i"

^b $X_{i,hyd,calc}$ = calculated hydrate molar fraction of component "i"

^c $Y_{i,gas assoc,calc}$ = calculated gas molar fraction of component "i"

^dData from Gürgey et al. (2005)

Hydrate stability zone of the gas bubbles from PG-1659 and PG-1662

The depth of the water column over the Marmara Sea investigation's area is very contrasted (Andre, 2008) and the gas bubbles sampled are also very different in composition as shown in table 1. The

CSM-GEM computer hydrate program has been used in attempts to describe the hydrate stability zone of the gas bubbles of both samples PG-1662 and PG-1659. Measurements of the thermal gradient of the sediments have been done for this area during the same MARNAUT cruise (Andre, 2008).

Fig. 6 and 7 show the hydrate depth-temperature phase diagram for PG-1662 and PG-1659 respectively. In the case of PG-1662 area, for which gas hydrate is associated, the temperature at the seafloor is 287.58 K for a pressure of 6.66 MPa. As evident from Fig. 6 and confirmed by our discovery, gas hydrates are stable at such a temperature and pressure condition. Moreover, this diagram could be used as a valuable tool to estimate the thickness of the hydrate layer in the sediment. In fact, if one drill through the sediment from the seafloor, namely 287.58 K and 6.66 MPa, one could find gas hydrate over about one hundred meters depth, corresponding to temperature and pressure of 292 K and 7.84 MPa respectively.

From Fig. 7, one can see for PG-1659 area that the gas bubbling through the sediment cannot form hydrate at 287.15 K and 12 MPa, which is the seafloor condition. That condition corresponds actually to the incipient hydrate stability field. Accordingly, hydrate could in theory be formed from such a mixture. However, no hydrate associated with the PG-1659 gas bubbles can be recovered at 1200 m water depth. This may be attributed to the fact that the stable hydrates formed close to their boundary conditions are sensitive to slight variations of pressure and temperature. Important variations generally occur during the recovery process and may result in a complete dissociation of the hydrate.

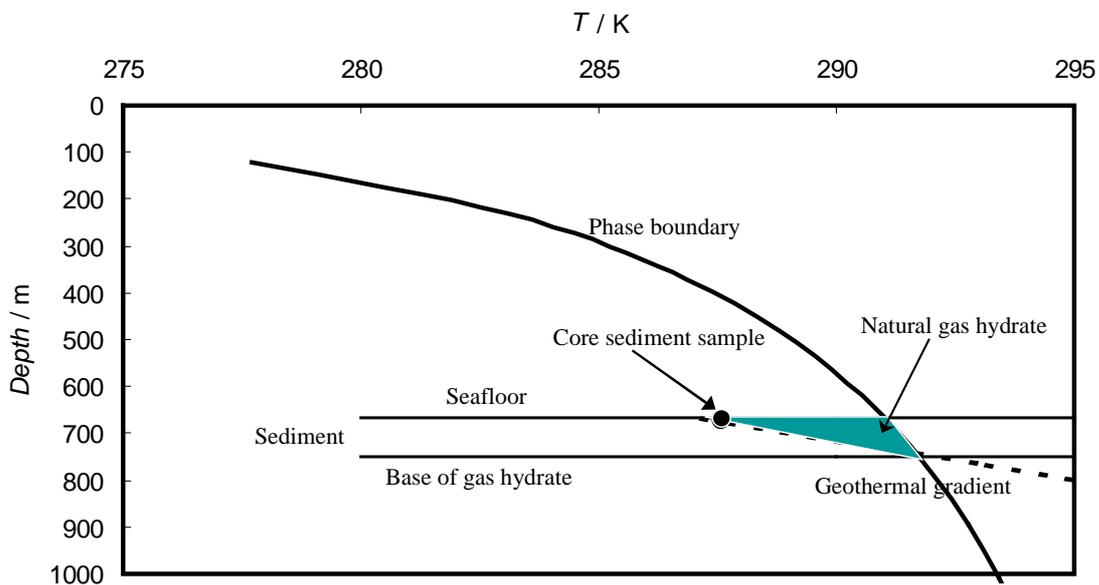


Fig. 6. Stability field of natural gas hydrate from bubbles PG-1662. The temperature and pressure conditions at the seafloor are respectively 287.58 K and 6.66 MPa. Gas hydrates are stable at such temperature and pressure conditions and the thickness of the hydrate layer in the sediment can reach about one hundred meters depth, with a maximum temperature and pressure of 292 K and 7.84 MPa respectively.

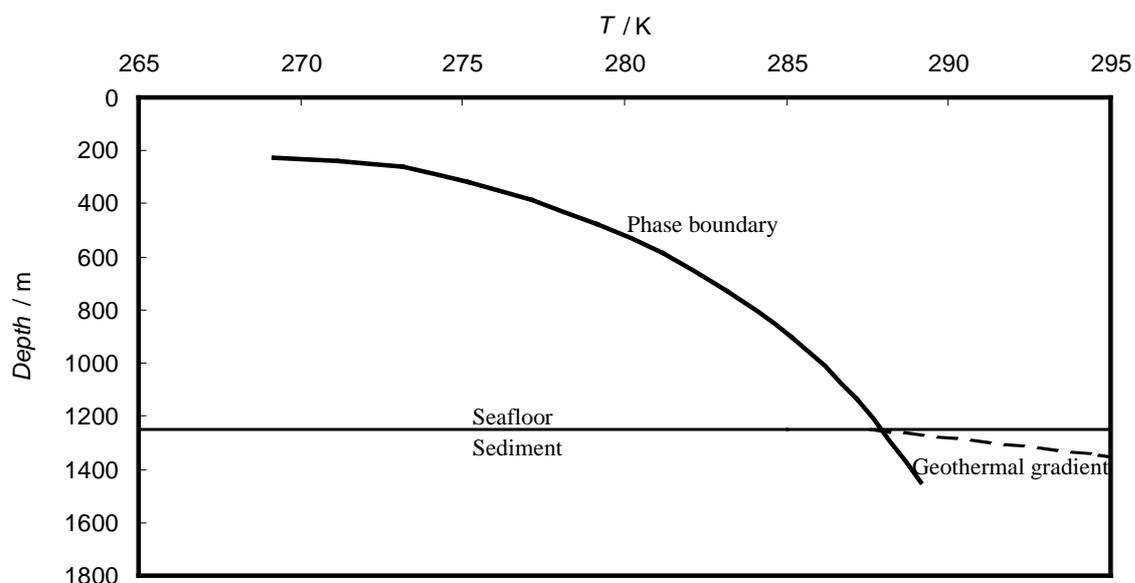


Fig. 7. Stability field of natural gas hydrate from bubbles PG-1659. The temperature and pressure conditions at the seafloor are respectively 287.58 K and 12 MPa. These conditions correspond actually to the incipient hydrate stability field. Accordingly, hydrates could in theory be formed from such a gas mixture but the thickness of the hydrate layer in the sediment would be very thin compared to the bubbles PG-1662.

5. Conclusion

This paper documents the chemical and physical characteristics of natural gas hydrates collected on the active North Anatolian Fault in the Marmara Sea. Gas hydrates were collected in the first meters of sediment, along the main fault on Western High, and gas bubbles naturally venting from the seafloor were collected at three sites: Western High, Central High and the southern side of the Çınarcık Basin.

Gas hydrate specimens contain mainly methane, but ethane, propane and iso-butane are found in relatively high content. Carbon and hydrogen isotopes, as well as the C_1/C_2+C_3 ratio attest a thermogenic origin. Gas hydrate on Western High are suggested to have crystallized from an associated vent in the vicinity where thermogenic PG-1662 gas bubbles have been collected. The hydrocarbon composition of this vent gas is very similar to the *K.Marmara-af* natural gas field, located in the north of the Central Basin. This suggests that fluids issued from Western High result from the migration of natural gas from this field. Gas bubbles from Central High also show a thermogenic origin whereas gas bubbles sampled on the Çınarcık Basin are composed of biogenic methane, mixed with a small amount of thermogenic ethane.

Gas hydrate specimens have been analyzed by UV-Raman spectroscopy. The two bands observed at ~ 2903 and ~ 2913 cm^{-1} , characteristic of methane vibration, and the integrated ratio of these peaks ($2903:2913$ cm^{-1}) being 0.3 show that hydrate crystallizes in a type II structure. C_2H_6 , C_3H_{10} , *i*- C_4H_{10} and CO_2 are found to be co-clathrated with methane and confirm the type II structure.

Results obtained from modeling using the CSM-GEM computer hydrate program confirm the type II structure, in agreement with Raman spectroscopy data. In addition, the comparison between experimental

results and modeling corroborates our assumption on the existence of a link between the gas hydrates, the gas bubbles on Western High and the *K.Marmara-af* natural gas field. At Western High, the estimated thickness of hydrate layer is about one hundred meters, whereas P-T conditions in the Çınarcık Basin correspond to the incipient hydrate stability field, but no gas hydrates were collected on this area during MARNAUT cruise.

Acknowledgements

The MARNAUT cruise (2007) and ship time were supported by IFREMER, ITU (Istanbul Technical University) and MTA (Maden Tetkik ve Arama, Ankara). We kindly thank captains, officers and crew on-board of the RV *Atalante* and the Nautille staff who permitted the gas hydrates recovery and gas bubbles collection. We are grateful to L. Bignon who devoted his undivided attention to the sampling and conservation of gas hydrates and gas bubbles for laboratory analysis.

References:

- Aloisi, G., Pierre, C., Rouchy, J.-M., Foucher, J.P. and Woodside, J., 2000. Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea Mud Volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilisation. *Earth and Planetary Science Letters*, 184, 321-338.
- Alpar, B., 1999. Underwater signatures of the Kocaeli earthquake of 17 August 1999 in Turkey. *Turkish Journal of Marine Sciences*, 5, 111–130.
- Andre, C., 2008. Analysis of heat flux data collected during MARNAUT campaign. Internal communication, IFREMER.
- Armijo, R., Meyer, B., Navarro, S. and King, G., 2002. Symetric slip partitioning in the Sea of Marmara pull-apart: a clue to propagation processes of the North Anatolian Fault? *Terra Nova*, 13, 80-86.
- Armijo, R. et al., 2005. Submarine fault scarps in the Sea of Marmara pull-apart (North Anatolian Fault): Implications for seismic hazard in Istanbul. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 6, Q06009.
- Bernard, B.B., Brooks, J.M. and Sackett, W.M., 1978. Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. *Journal of Geophysical Research*, 83, 4053- 4061.
- Blinova, V.N., Ivanov, M.K. and Bohrmann, G., 2003. Hydrocarbon gases in deposits from mud volcanoes in the Sorokin Trough, north-eastern Black Sea. *Geo-Marine Letters*, 23, 250-257.
- Bourry, C. et al., 2007. X-ray synchrotron diffraction study of natural gas hydrates from African margin. *Geophysical Research Letters*, 34, L22303.
- Brooks, J.M. et al., 1986. Association of gas hydrates and oil seepage in the Gulf of Mexico. *Organic Geochemistry*, 10, 221-234.
- Brooks, J.M., Field, M.E. and Kennicutt, M.C., 1991. Observations of Gas Hydrates in Marine-Sediments, Offshore Northern California. *Marine Geology*, 96, 103-109.
- Brooks, J.M., Kennicutt, M.C., Fay, R.R., McDonald, T.J. and Sassen, R., 1984. Thermogenic Gas Hydrates in the Gulf of Mexico. *Science*, 225, 409-411.
- Chamot-Rooke, N., Rabaute, A. and Kreemer, C., 2005. Western Mediterranean ridge mud belt correlates with active shear strain at the prism-backstop geological contact. *Geology* 33, 861-864.
- Charlou, J.L. et al., 2007. Gas bubbles and gas hydrates sampling from Hakon Mosby Mud Volcano - Preliminary results - VICKING cruise (2006), European Geosciences Union, General Assembly, Vienna.
- Charlou, J.L. et al., 2004. Physical and chemical characterization of gas hydrates and associated methane plumes in the Congo-Angola Basin. *Chemical Geology*, 205, 405-425.

- Chazallon, B., Focsa, C., Charlou, J.-L., Bourry, C. and Donval, J.-P., 2007. A comparative Raman spectroscopic study of natural gas hydrates collected at different geological sites. *Chemical Geology*, 244, 175-185.
- Claussen, W.F., 1951. A Second Water Structure for Inert Gas Hydrates. *Journal of Chemical Physics*, 19, 1425.
- Claypool, G.E. and Kvenvolden, K., 1983. Methane and other Hydrocarbon Gases in Marine Sediment. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 11, 299-327.
- Claypool, G.W., Threlkeld, C.N., Mankewicz, P.N., Arthur, M.A. and Anderson, T.A., 1985. Isotopic composition of interstitial fluids and origin of methane in slope sediment of the Middle America Trench, Deep Sea Drilling Project Leg 84. In: R. von Heune, J. Aubouin et al. (Editors), *Initial Reports, Deep Sea Drilling Project 84*. Government Printing Office, Washington, DC, pp. 683-691.
- Coleman, D.D., Chao-Li, L., Hackley, K.C. and Pelfhrey, S.R., 1995. Isotopic identification of landfill methane. *Environmental Geosciences*, 2, 95-103.
- Dillon, W.P. et al., 2001. Seafloor collapse and methane venting associated with gas hydrate on the Blake Ridge - Causes and implications to seafloor stability and methane release. In: C.K. Paull and W.P. Dillon (Editors), *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*, Geophysical Monograph Series, AGU, Washington D.C., pp. 211-233.
- Dimitrov, L. and Woodside, J., 2003. Deep Sea pockmark environments in the Eastern Mediterranean. *Marine Geology*, 195, 263-276.
- Ginsburg, G.D. et al., 1992. Gas hydrates of the southern Caspian. *International Geology Review*, 43, 765-782.
- Ginsburg, G.D. et al., 1990. Filtrogenic gas hydrates in the Black Sea. *Soviet Geology and Geophysics*, 31, 8-16.
- Ginsburg, G.D. et al., 1999. Gas hydrate accumulation at the Hakon Mosby Mud Volcano. *Geo-Marine Letters*, 19, 57-67.
- Ginsburg, G.D. and Soloviev, V.A., 1998. Submarine gas hydrates. *VNII Okeangeologia*, St. Petersburg (Ru), 216 pp.
- Ginsburg, G.D., Soloviev, V.A., Cranston, R.E., Lorenson, T.D. and Kvenvolden, K.A., 1993. Gas hydrates from the continental slope, offshore Sakhalin Island, Okhotsk Sea. *Geo-Marine Letters*, 13, 41-48.
- Gürgey, K., Philip, R.P., Clayton, C., Emiroglu, H. and Siyako, M., 2005. Geochemical and isotopic approach to maturity / source / mixing estimation for natural gas and associated condensates in the Thrace Basin, NW Turkey. *Applied Geochemistry*, 20, 2017-2037.
- Head, I.M., Jones, D.M. and Larter, S.R., 2003. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. *Nature*, 426, 344-352.
- Henry, P. et al., 2002. Surface expression of fluid venting at the toe of the Nankai Wedge and implications for flow paths. *Marine Geology*, 187, 119-143.
- Hensen, C., Wallmann, K., Schmidt, M., Ranero, C.R. and Suess, E., 2004. Fluid expulsion related to mud extrusion off Costa Rica - A window to the subducting slab. *Geology*, 32, 201-204.
- Hesse, R. and Harrison, W.E., 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.
- Hester, K.C. et al., 2007. Direct measurements of multi-component hydrates on the seafloor: Pathways to growth. *Fluid Phase Equilibria*, 261, 396-406.
- Hyndman, R.D., Yuan, T. and Moran, K., 1999. The concentration of deep sea gas hydrates from downhole electrical resistivity logs and laboratory data. *Earth and Planetary Science Letters*, 172, 167-177.
- Imren, C. et al., 2001. The North Anatolian Fault within the Sea of Marmara: a new interpretation based on multi-channel seismic and multi-beam bathymetry data. *Earth and Planetary Science Letters*, 186, 143-158.
- Jacobsen, S.B., 2001. Earth science - Gas hydrates and deglaciations. *Nature*, 412, 691-693.
- Jones, D.M. et al., 2008. Crude-oil biodegradation via methanogenesis in subsurface petroleum reservoirs. *Nature*, 451, 176-181.
- Judd, A. and Hovland, M., 2007. *Seabed Fluid Flow, the impact on geology, biology and the marine environment*. Cambridge University Press, New York, 475 pp.

- Juniper, S.K. and Sibuet, M., 1987. Cold seep Benthic communities in Japan subduction zones-spatial-organization, trophic strategies and evidence for temporal evolution. *Marine Ecology-Progress Series* 40, 115-126.
- Kawamura, T. et al., 2006. Dissociation behavior of pellet shaped mixed gas hydrate samples that contain propane as a guest. *Energy Conversion and Management*, 47, 2491-2498.
- Kennett, J.P., Cannariato, K.G., Hendy, I.L. and Behl, R.J., 2000. Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during quaternary interstadials. *Science*, 288, 128-133.
- Klauda, J.B. and Sandler, S.I., 2005. Global distribution of methane hydrate in ocean sediment. *Energy & Fuels*, 19, 459-470.
- Kulm, L.D. and Suess, E., 1990. Relationship between Carbonate Deposits and Fluid Venting - Oregon Accretionary Prism. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 95, 8899-8915.
- Kulm, L.D. et al., 1986. Oregon subduction zone-venting, fauna, and carbonates. *Science*, 231, 561-566.
- Kuscu, I. et al., 2005. Seafloor gas seeps and sediment failures triggered by the August 17, 1999 earthquake in the eastern part of the Gulf of Izmit, Sea of Marmara, NW, Turkey. *Marine Geology*, 215, 193-214.
- Kvenvolden, K. and Lorenson, T.D., 2001. The global occurrence of natural gas hydrates. In: C.K. Paull and W.P. Dillion (Editors), *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*, Geophysical Monograph Series, AGU, Washington D.C., pp. 3-18.
- Kvenvolden, K.A., 1988. Methane hydrate - A major reservoir of carbon in the shallow geosphere? *Chemical Geology*, 71, 41-51.
- Kvenvolden, K.A., 1995. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate. *Organic Geochemistry*, 23, 997-1008.
- Kvenvolden, K.A., 1999. Potential effects of gas hydrate on human welfare. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96, 3420-3426.
- Kvenvolden, K.A. and McDonald, T.J., 1985. Gas hydrates in the Middle America Trench, Deep Sea Drilling Project Leg 84. In: R. Von Huene, J. Aubouin et al. (Editors), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 84*. U.S Government Printing Office, pp. 667-682.
- Larter, S. and di Primio, R., 2005. Effects of biodegradation on oil and gas field PVT properties and the origin of oil rimmed gas accumulations. *Organic Geochemistry*, 36, 299-310.
- Mak, T.W. and McMullan, R.K., 1965. Polyhedral clathrate hydrates: X. Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide. *Journal of Chemical Physics*, 42, 2732-2737.
- Makogon, Y.F., 1965. A gas hydrate formation in the gas saturated layers under low temperature *Gas Industry*, 5, 14-15.
- Masterson, W.D., Dzou, L.I.P., Holba, A.G., Fincannon, A.L. and Ellis, L., 2001. Evidence for biodegradation and evaporative fractionation in West Sak, Kuparuk and Prudhoe Bay field areas, North Slope, Alaska. *Organic Geochemistry*, 32, 411-441.
- McClusky, S. et al., 2000. Global Positioning System constraints on plate kinematics and dynamics in the eastern Mediterranean and Caucasus. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 105, 5695-5719.
- McMullan, R.K. and Jeffrey, G.A., 1965. Polyhedral Clathrate Hydrates. IX. Structure of Ethylene Oxide Hydrate. *The Journal of Chemical Physics*, 42, 2725-2732.
- Meade, B.J. et al., 2002. Estimates of seismic potential in the Marmara Sea region from block models of secular deformation constrained by global positioning system measurements. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 92, 208-215.
- Milkov, A.V., 2004. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? *Earth-Science Reviews*, 66, 183-197.
- 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.
- Milkov, A.V., Claypool, G.E., Lee, Y.J. and Sassen, R., 2005. Gas hydrate systems at Hydrate Ridge offshore Oregon inferred from molecular and isotopic properties of hydrate-bound and void gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 1007-1026.
- Milkov, A.V. and Sassen, R., 2001. Estimate of gas hydrate resource, northwestern Gulf of Mexico continental slope. *Marine Geology*, 179, 71-83.
- Milkov, A.V. et al., 2004. Geological, geochemical, and microbial processes at the hydrate-bearing Hakon Mosby mud volcano: a review. *Chemical Geology*, 205, 347-366.

- Orange, D.L. et al., 1999. Widespread fluid expulsion on a translational continental margin: Mud Volcanoes, Fault Zones, Headless Canyons, and Organic-Rich Substrate in Monterey Bay, California. *Geological Society of America Bulletin*, 111, 992-1009.
- Pallaser, R.J., 2000. Recognising biodegradation in gas/oil accumulations through the $\delta^{13}\text{C}$ composition of gas components. *Organic Geochemistry*, 31, 1363-1373.
- Pauling, L. and Marsh, R.E., 1952. The Structure of Chlorine Hydrate. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 38, 112-118.
- Pohlman, J.W. et al., 2005. The origin of thermogenic gas hydrates on the northern Cascadia Margin as inferred from isotopic (C-13/C-12 and D/H) and molecular composition of hydrate and vent gas. *Organic Geochemistry*, 36, 703-716.
- Rangin, C. et al., 2000. Marine Atlas of the Sea of Marmara (Turkey). IFREMER, Brest.
- Ripmeester, J.A. and Ratcliffe, C.I., 1990. Xenon-129 NMR studies of clathrate hydrates: new guests for structure II and structure H. *The Journal of Physical Chemistry*, 94, 8773-8776.
- Ripmeester, J.A., Tse, J.S., Ratcliffe, C.I. and Powell, B.M., 1987. A New Clathrate Hydrate Structure. *Nature*, 325, 135-136.
- Sassen, R. et al., 1999. Thermogenic gas hydrates and hydrocarbon gases in complex chemosynthetic communities, Gulf of Mexico continental slope. *Organic Geochemistry*, 30, 485-497.
- Sassen, R. et al., 2001a. Massive vein-filling gas hydrate: relation to ongoing gas migration from the deep subsurface in the Gulf of Mexico. *Marine and Petroleum Geology*, 18, 551-560.
- Sassen, R. and McDonald, I.R., 1997. Hydrocarbons of experimental and natural gas hydrates, Gulf of Mexico continental slope. *Organic Geochemistry*, 26, 289-293.
- Sassen, R. et al., 1993. Chemosynthetic bacterial mats at Cold Hydrocarbon Seeps, Gulf of Mexico Continental-Slope. *Organic Geochemistry*, 20, 77-89.
- Sassen, R., Sweet, S.T., Milkov, A.V., DeFreitas, D.A. and Kennicutt, M.C., 2001b. Thermogenic vent gas and gas hydrate in the Gulf of Mexico slope: Is gas hydrate decomposition significant? *Geology*, 29, 107-110.
- Schoell, M., 1988. Multiple Origins of Methane in the Earth. *Chemical Geology*, 71, 1-10.
- Sloan, E.D., 1998. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Second Edition, Revised and Expanded. Marcel Dekker, New York.
- Sloan, E.D. and Koh, C.A., 2008. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Third Edition. Chemical Industries, 119. CRC Press, Boca Raton.
- Subramanian, S. and Sloan, E.D., 2002. Trends in vibrational frequencies of guests trapped in clathrate hydrate cages. *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 4348-4355.
- Suess, E. et al., 2001. Seafloor methane hydrates at Hydrate Ridge, Cascadia Margin. In: C.K. Paull and W.P. Dillon (Editors), *Natural gas hydrates: Occurrence, Distribution and Detection*. Geophysical Monograph Series. AGU, Washington, pp. 87-98.
- Sultan, N. et al., 2004. Dynamics of gas hydrate: case of the Congo continental slope. *Marine Geology*, 206, 1-18.
- Sum, A.K., Burruss, R.C. and Sloan, E.D., 1997. Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 7371-7377.
- Trehu, A.M., Torres, M.E., Moore, G.F., Suess, E. and Bohrmann, G., 1999. Temporal and spatial evolution of a gas hydrate-bearing accretionary ridge on the Oregon continental margin. *Geology*, 27, 939-942.
- Tulk, C.A., Ripmeester, J.A. and Klug, D.D., 2000. The application of Raman spectroscopy to the study of gas hydrates. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912, 859-872.
- Uchida, T. et al., 2002. Spectroscopic observations and thermodynamic calculations on clathrate hydrates of mixed gas containing methane and ethane: Determination of structure, composition and cage occupancy. *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 12426-12431.
- Uchida, T., Takeya, S., Kamata, Y., Ohmura, R. and Narita, H., 2007. Spectroscopic measurements on binary, ternary, and quaternary mixed-gas molecules in clathrate structures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 5080-5087.
- Van der Waals, J.H. and Platteeuw, J.C., 1959. Clathrate Solutions. *Advances in Chemical Physics*, 2.
- Von Stackelberg, M. and Müller, H.R., 1951. *Naturwiss*, 38, 456.
- Whiticar, M.J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 161, 291-314.

- Whiticar, M.J., Faber, E. and Schoell, M., 1986. Biogenic Methane Formation in Marine and Fresh-Water Environments - CO₂ Reduction vs Acetate Fermentation Isotope Evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 693-709.
- Yefremova, A.G. and Zhizhchenko, B.P., 1974. Occurrence of crystal hydrates of gas in sediments of modern marine basins. *Doklady Akad Nauk SSSR*, 214, 1179-1181.
- Zitter, T.A.C. et al., 2008. Cold seeps along the main Marmara Fault in the Sea of Marmara (Turkey). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55, 552-570.
- Zitter, T.A.C., Huguen, C., ten Veen, J. and Woodside, J.M., 2006. Tectonic control on Mud Volcanism in the Anaximander Mountains. In: Y. Dilek and S. Pavlides (Editors), *Post Collisional Tectonics and Magmatism in the Eastern Mediterranean Region*. Geological Society of America, Special Paper, pp. 615-631.

**Methane plumes, gas hydrates and geochemical processes on Hakon Mosby Mud Volcano.
Results from the Vicking cruise (2006).**

C. Bourry¹, J.L. Charlou¹, J.P. Donval¹, C. Chaduteau¹, J.P. Foucher¹, H. Nouzé¹, C. Bassoulet²,
B. Chazallon³, the Vicking Scientific team

¹ Département Géosciences Marines, IFREMER, centre de Brest, 29280 Plouzané, France

² UMR 6538 Domaines Océaniques, IUEM, place N.Copernic, 29280 Plouzané, France

³ Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM), Université de Lille 1, UMR CNRS 8523, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

Abstract

The Vicking cruise (IFREMER/European HERMES program), conducted on the Norwegian margin in 2006, permitted the collection of new geochemical data documenting the continuous activity of the Hakon Mosby Mud Volcano. Intense methane emission to the ocean is confirmed by elevated methane concentrations in the seawater column, reaching more than 4.9 ml/l above the center of the volcano, and by methane plumes observed by echo-sounder, extending to at least 800 m into the water column. However, the lower gas seepage intensity observed in 2006 compared to observations from previous cruises seems to indicate temporal variations of the volcanic activity. Shallow near-surface concentration gradients for SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ and Ca^{2+} in sediments show a high advective flow velocity, limiting the diffuse exchange between volcano fluids and deep seawater to the upper centimeters. The important depletion of major elements and the enrichment in Li^+ , Ba^{2+} and Sr^{2+} in pore fluids compared to seawater are the result of geochemical processes involved in the mud fluid formation. The transformation of smectite to illite and the barite dissolution/crystallization are the main processes occurring in mud volcanoes sediments, but the lack of carbonate in sediments from HMMV let us think that complementary geochemical processes occur during the formation of fluids migrating in the mud volcano. Gas hydrate from HMMV, recovered from gravity sediment cores, are mainly composed of methane and have the same isotopic signature ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ of -63.9‰ (PDB), $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ of -229‰ (V-SMOW)) than associated free gas bubbles escaping from the seafloor ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ of -63.5‰ (PDB), $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ of -226‰ (V-SMOW)). However, slight differences of composition between gas hydrate (99.5% CH_4 , 0.102% C_2H_6 , 0.41% CO_2) and gas bubbles (99.6% CH_4 , 0.094% C_2H_6 , 0.30% CO_2) confirm the molecular fractionation process occurring during gas hydrate crystallization. The dissociation of natural gas hydrate particles is studied using Raman spectroscopy. The dissociation is dominated by the diffusion of methane through the ice layer coating the hydrate particles, but, in contrast

with the formation process, there is no preferential dissociation of hydrate cavities and the whole unit cell decomposes progressively when the temperature increases.

Key words : Hakon Mosby Mud Volcano, methane plume, major and trace elements, gas hydrate dissociation

1. Introduction

Mud volcanoes associated with methane-rich sediments and gas hydrate occur worldwide onshore and offshore, on active and passive continental margins [Milkov, 2000; Milkov *et al.*, 2003]. Expulsions of sedimentary fluids associated with several thousands of mud volcanoes may play a significant role for global fluids and elements budgets at continental margins [Aloisi *et al.*, 2004a]. Mud volcanoes are considered to be a significant source of fossil methane in the ocean and atmosphere [Dimitrov, 2002], although they are not included in the modern models of atmospheric methane source/sinks [Crutzen and Lelieveld, 2001]. Milkov *et al.* [2003] estimate that the global gas flux from mud volcanoes may be as much as 33 Tg/year. Despite the oxidation of the majority of the global gas flux in the water column, 6 Tg/year of gas (primarily methane) may escape from mud volcanoes directly to the atmosphere. Other researchers [Dimitrov, 2002; Etiope and Klusman, 2002] also suggest that onshore and shallow offshore mud volcanoes may emit 2-20 Tg/year of gas directly to the atmosphere. Deep water mud volcanoes are also generally associated with gas hydrate accumulations, considered as a potential energy resource [Hovland, 2000]. Gas hydrate, found mainly offshore in outer continental margin sediment and, to a lesser extent in polar regions, represents the largest accumulations of natural gas on Earth, where the required p - T conditions for their formation are encountered [Kvenvolden, 1995]. It is well-known that gas hydrate occur worldwide, and considerable amount of natural gases, such as methane, are expected to be tapped as clathrates in deep water regions. These compounds, which may represent more than 50% of the world's recoverable reserve of organic carbon [Lee and Holder, 2001] appear attractive for gas industry. However, natural gas hydrates can play an important role in continental slope stability [Dillon *et al.*, 2001] or climate change [Kennett *et al.*, 2000]. To date, only 26 sites could be sampled, due to the technological difficulties to collect intact samples [Milkov, 2005]. Massive gas hydrates have been recovered for example from the Gulf of Mexico [Sassen *et al.*, 2001], offshore northern California [Brooks *et al.*, 1991], Black Sea [Ginsburg *et al.*, 1990], Caspian Sea [Ginsburg *et al.*, 1992], Okhotsk sea [Ginsburg *et al.*, 1993], or on Hydrate Ridge, along the Cascadia Margin [Suess *et al.*, 2001].

The Hakon Mosby Mud Volcano (HMMV) is an Arctic ($\sim 72^{\circ}00.3'$ N and $\sim 14^{\circ}44.0'$ E) active cold vent on the Norwegian margin, and has been intensively studied since its discovery in 1989-1990 [Crane *et al.*, 1995]. One of the purpose of the Vicking cruise (May-June 2006, European HERMES program) was to study the methane emission, the gas hydrates and the geochemical processes controlling the fluid circulation in HMMV. The objectives of the cruise were to assess the impact of these fluid escape features on methane release to the atmosphere, to determine their relevance to slope stability and their influence on the development of

benthic ecosystems. Methane plumes, gas hydrates and associated gas bubbles issued from the Hakon Mosby Mud Volcano are discussed in this work.

2. Geological setting

HMMV is located on the SW Barents Sea slope, between Norway and Svalbard (Figure 1). The SW Barents Sea margin separates the oceanic Eocene–Early Oligocene oceanic crust in the Lofoten Basin from the continental crust in the Barents Sea. The sedimentary section in the HMMV area is ~6.1 km thick and is underlain by oceanic crust formed ~34–37 Ma [Faleide *et al.*, 1996]. The initial breakup and seafloor spreading in early Eocene time (53.7 Ma) followed by a rotation of the opening direction in Oligocene time (35 Ma), led to the widening of the northern Norwegian–Greenland Sea [Lundin and Doré, 2002]. Sediment accumulated at the continental margin since the beginning of the breakup as a result of erosion and redeposition from the Barents Sea shelf and Svalbard [Fiedler and Faleide, 1996]. Based on regional seismic studies, the Cenozoic sedimentary section is divided into preglacial (Eocene-Late Miocene-Pliocene) and glacial (Plio-Pleistocene) units [Faleide *et al.*, 1996]. Several large fans occur along the SW Barents Sea margin. The HMMV is located near the depocenter of the large Bear Island Trough Mouth Fan [Hjelstuen *et al.*, 1999; Laberg and Vorren,

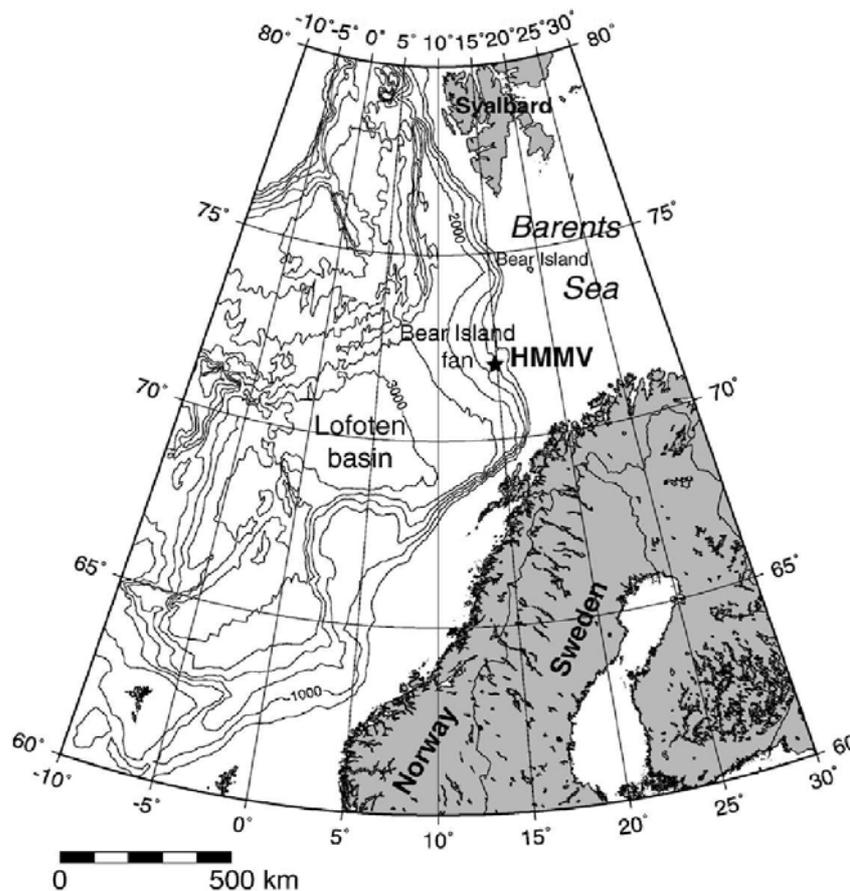


Figure 1: the Hakon Mosby Mud Volcano (HMMV) is located on the SW Barents Sea slope, between Norway and Svalbard (modified from Beyer *et al.*, 2005)

1993] that extends from the Barents Sea shelf to ~3000 m water depth in the Lofoten Basin. Rapid sedimentation is characteristic of the Bear Island Fan, with an average sedimentation rate estimated to have been 2.2 cm/ka prior to Late Pliocene time, and up to 172 cm/ka during Late Pliocene–Pleistocene time [Fiedler and Faleide, 1996]. The HMMV is within the scar of a large Late Pleistocene Bjørnøyrenna Slide, which may have failed between 313 and 194 ka [Laberg and Vorren, 1993]. The deep structure of the HMMV, imaged by seismoacoustic methods, is typical of other mud volcanoes and diapirs [Langseth *et al.*, 1988] and is caused by the presence of gas in mobilized and fluidized sediments in the migration conduit of the HMMV. The disturbed seismic reflectors are observed as deep as ~3,1 km, suggesting that the “roots” of the HMMV may be located within the sediments of the glacial unit.

HMMV is a dome-like feature, ~1.4 km in diameter, and ~1.2 km² in area (including the surrounding moat and excluding distal mud flows). It has ~7-15 m relief and four major morphological elements are defined within the HMMV: the crater, the hummocky periphery, the mud flows, and the surrounding moat.

3. Sampling and analytical methods

Four hydrocasts were carried out using a SBE 9/11⁺ Seabird conductivity–temperature–depth (CTD) sensor with a rosette equipped with 24 bottles of 12 l capacity. The sampling stations are reported on the Figure 2a. In addition, ROV surveys were undertaken across the mud volcano, including spatially distributed water sampling near the bottom with a 19-bottles minisampler to explore and map the gas escapes. Aliquots of 125 ml were immediately collected in glass bulbs and analyzed on board using a chromatographic purge/trap technique [Charlou and Donval, 1993; Charlou *et al.*, 1998]. Sediments were recovered by gravity cores (KSVKG-03, KSFVKG-03, -04, -05, -08, -12, -13 and -14) and by multitube corer (MTBVKG-08) on HMMV (Figure 2.a), and pore water was extracted from sediment by centrifuging.

Free gas naturally venting from the seafloor was collected using the PEGAZ sampler [Charlou *et al.*, 2007] manipulated by the arm of the research ROV VICTOR, allowing the gas flow to displace ambient seawater in gas-tight high pressure sampling cells within ~1 m above the seafloor. The cell containing the gas at pressure depth was connected to an extraction line, permitting gas transfer in glass tubes at an appropriate pressure for gas composition and isotopic analyses. Gas hydrate samples (Figure 2b) were recovered from sediment in five gravity cores (Figure 2a) and were immediately stored in liquid nitrogen at –196°C to avoid decomposition before further laboratory analysis. The composition of gas bubbles and of gas issued from the hydrate decomposition was obtained by gas chromatography. Isotopic measurements were performed at Isolab laboratory (The Netherlands) by gas chromatography–isotope ratio–mass spectrometry (GC-IR-MS). The $\delta^{13}\text{C}$ values are reported as parts per thousand (‰) relative to the PeeDee Belemnite standard (PDB), and the δD values are reported as ‰ relative to the standard mean ocean water (SMOW) standard.

Major and trace elements in pore water and residual hydrate water were analyzed respectively by ion chromatography and inductively coupled plasma / mass spectroscopy (ICP/MS) techniques, after appropriate dilutions. Methane in sediment was also analyzed by headspace chromatography technique.

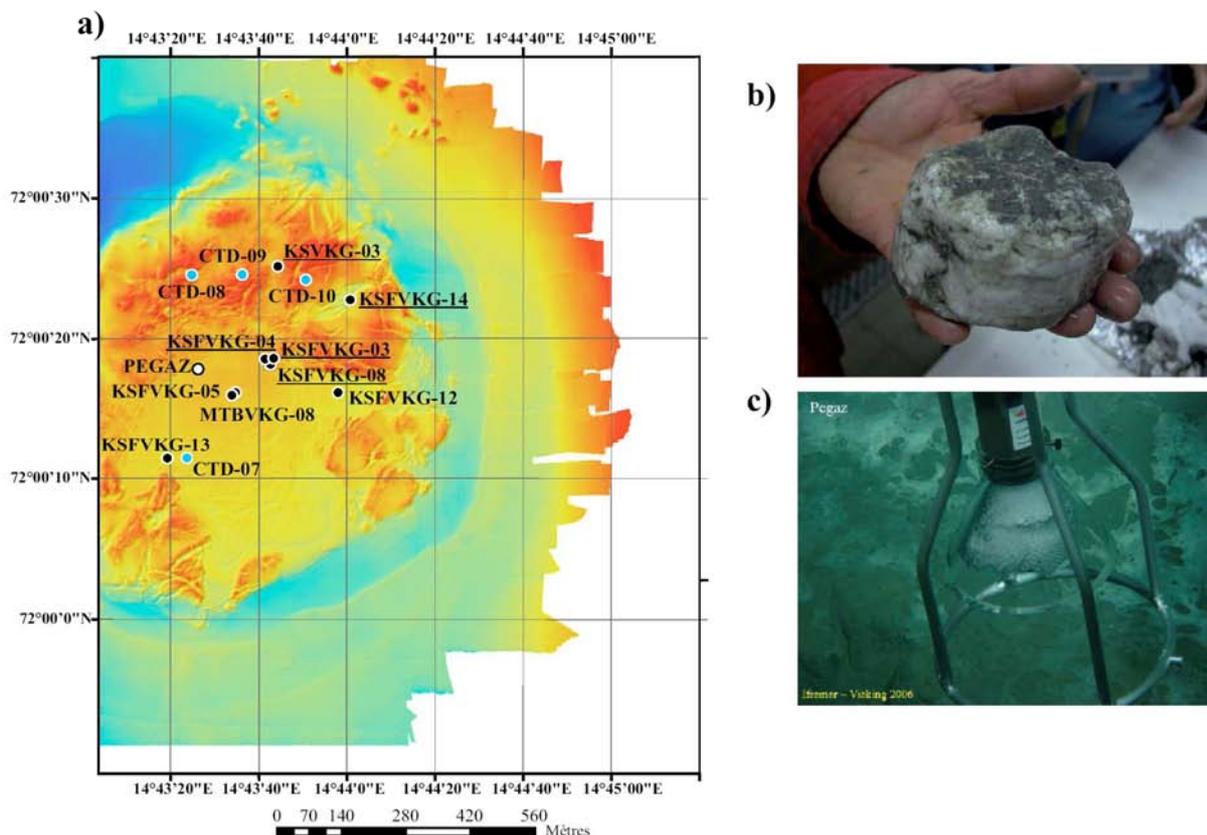


Figure 2: a) Bathymetric map of the HMMV showing the sampling locations of seawater by CTD (blue circles), sediments (black circles) and gas bubbles using the PEGAZ sampler (white circle). Underlined cores numbers correspond to hydrate-bearing sediments, b) Photography of a solid sample of gas hydrate recovered in the tube of the corer, c) Photography of the PEGAZ sampler filled with hydrate-coated gas bubbles.

The dissociation process of gas hydrate pieces was studied in laboratory, by using a T64000 (Jobin-Yvon) Raman spectrometer equipped with a CCD detector. The gas hydrates are crushed in liquid nitrogen, sieved, separated into particle sizes of 37–74, 74–149, 149–900 and 900–1700 μm and loaded into a pre-cooled dedicated LINKAM stage. The analyzed area corresponds to a circular beam spot size of 2 to 5 μm in diameter using a ULWD \times 50 Olympus objective. Typical spectral resolutions of 1 cm^{-1} are chosen by adjusting the entrance slit width at 100 μm . The laser power at the sample is $\sim 5\text{ mW}$, thus avoiding sample damage under the laser irradiation. For each sample, measurements began at 133 K and the temperature is increased at a rate of 1.0K/min until total dissociation of the sample. The acquisition time is set to 300 s/spectra with one acquisition every 150 s. The obtained spectra are then baseline corrected and analyzed with a least-square fitting protocol (PeakFit4) using Voigt area profiles. This procedure allows a precise determination of the integrated band intensities collected with a high signal to noise ratio.

4. Results and discussion

4.1. Methane plumes above HMMV

Plots of CH_4 versus depth are very similar for the four CTD casts (CTD-07, CTD-08, CTD-09 and CTD-10, Figure 3a). The plots show a systematic increase of methane concentration in the first meters above the mud volcano.

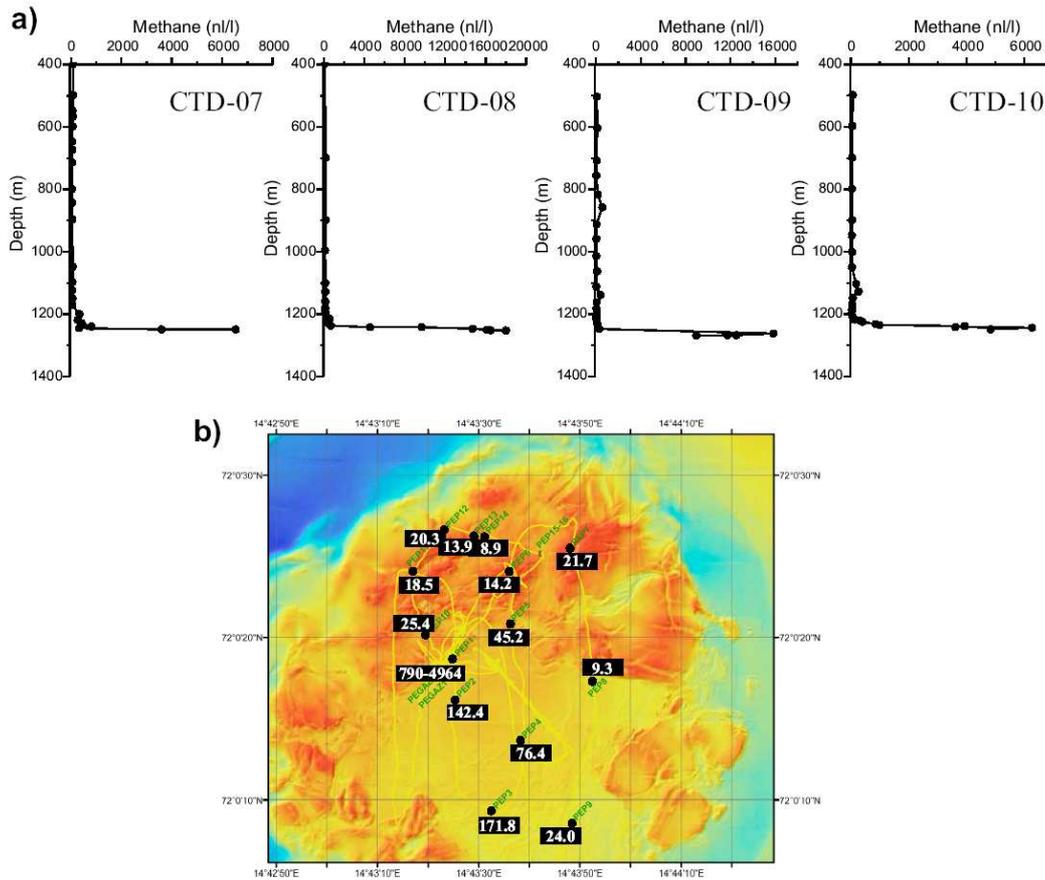


Figure 3: a) Methane vs. depth at CTD-07, CTD-08, CTD-09 and CTD-10 hydrocast stations, b) Dives surveys across HMMV showing high discharge of methane (concentration are given in $\mu\text{l/l}$) along the tracks conducted 1-2 meters above the seafloor.

At CTD-07, CTD-08, CTD-09 and CTD-10 stations, the CH_4 concentrations are variable between 6,2 and 18 $\mu\text{l/l}$, which is 150-450 times the seawater background in this area. Explorations conducted by the ROV VICTOR, 1-2 m above the seafloor, permitted the collection of CH_4 -rich samples at many sites. Methane concentrations in these deep-water samples are elevated everywhere and extremely variable, as shown in the samples collected during the PL-06 and PL-08 dives (Figure 3b). The methane concentration reaches more than 4,9 ml/l in the center part of the volcano, indicative of strong gas venting. However, the large variability of methane concentrations indicates a geographical variability of methane discharges on HMMV. The widespread methane anomalies in the water column above the mud volcano confirm that gas expulsion occurs on a large scale on HMMV. These results confirm the observations by [Sauter *et al.*, 2006] and are also consistent with observations reported by Vogt *et al.* [1997] et Milkov *et al.* [2004]. Similar methane anomalies were observed on passive margins, such as the Cascadia Margin [Suess *et al.*, 1999], Barents Sea [Lammers *et al.*, 1995], Blake Ridge [Paull *et al.*, 1995] and the Congo-Angola basin [Charlou *et al.*, 2004]. Several locations with very active gas bubble seepage were video recorded during the ARK XIX/3b expedition in 2003 [Sauter *et al.*, 2006] during ROV VICTOR surveys. Although the high methane concentration in seawater confirmed the activity of the volcano in 2006 (Vicking cruise), only small gas seepage have been video recorded during the ROV explorations. Methane discharges form huge methane plumes, detected by fishery echo-sounder, extending from the seabed in ~ 1250 m depth up to ~ 800 m high into the water column (Figure 4). These acoustic anomalies are

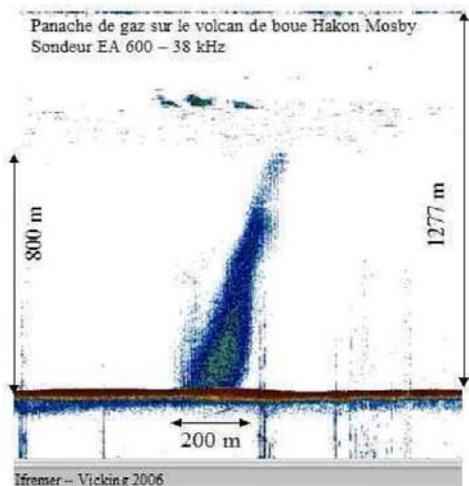


Figure 4: Acoustic image of methane plume in the water column. Echogram was obtained by means of a EA 600 fishery echo-sounder onboard RV "Pourquoi Pas" during the Vicking cruise.

interpreted as a plume structure consisting primarily of gas bubbles which are coated by gas hydrate [Topham, 1984], as their survival in the water column coincides with the temperature-depth of gas hydrate stability at the ambient seawater temperature [Peltzer and Brewer, 2000]. Such plume structures have been previously observed in the Gulf of California [Merewether et al., 1985], on Blake Ridge [Paull et al., 1995] or on the Cascadia margin [Heeschen et al., 2003] for example. Sauter et al. [2006] reported also acoustic images of methane plumes, extending to at least 750 m into the water column, above HMMV from the ARK XVIII/1b (2002) and ARK XIX/3b (2003) expeditions. The plumes observed in 2002 and 2003 are larger (~200 m in diameter [Sauter et al., 2006]) than the plumes detected during the Vicking cruise (2006) (~100 m in diameter). This difference of plume size is in agreement with the difference of gas bubbles emissions observed

between the 2003 and 2006 ROV surveys. These contrasted observations suggest a temporal variability of the mud volcano activity, also showed by temperature variations in shallow sediments between 2003 and 2006 [Feseker et al., 2008].

4.3. Pore water geochemistry

The concentration profiles of SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Li^+ , Ba^{2+} and Sr^{2+} in pore fluids of sediments, bottom seawater and residual hydrate water are reported versus the depth on the Figure 5. We observe that all elements are depleted in residual hydrate waters compared to pore waters. This trend is in accordance with the ion exclusion effect which occurs during gas hydrate crystallization. Pore waters in sediments from HMMV are characterized a by high depletion in major ions (SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}) compared to seawater, whereas fluids show higher concentrations of Li^+ , Ba^{2+} and Sr^{2+} . Shallow near-surface concentration gradients for all major solutes are explained by an active vertical migration of fluids in the mud volcano, limiting the admixing of seawater in the first centimeters of sediment. This trend seems to be a typical feature of cold vents [Haese et al., 2006; Henry et al., 1996; Hensen et al., 2007; Schmidt et al., 2005]. Microbiological studies showed that advective flow velocity of deep fluids is relatively important on HMMV, and can reach 3 to 6 m/y in the central part of the volcano [De Beer et al., 2006; Niemann et al., 2006]. These values are similar to results based on temperature profiles, presented by Feseker et al [2008], who calculated an advective flow velocity of more than 4 m/y in the vicinity of the "warm eye" of the volcano. Due to this elevated advective flow velocity, the mixing zone between seawater and mud fluids is very thin in the sediments from HMMV and can only be observed in the multitube core MTBVKG-08. Luff and Wallmann [2003] showed that the effective diffuse exchange of mineral elements between volcano fluids and bottom seawater is limited to the

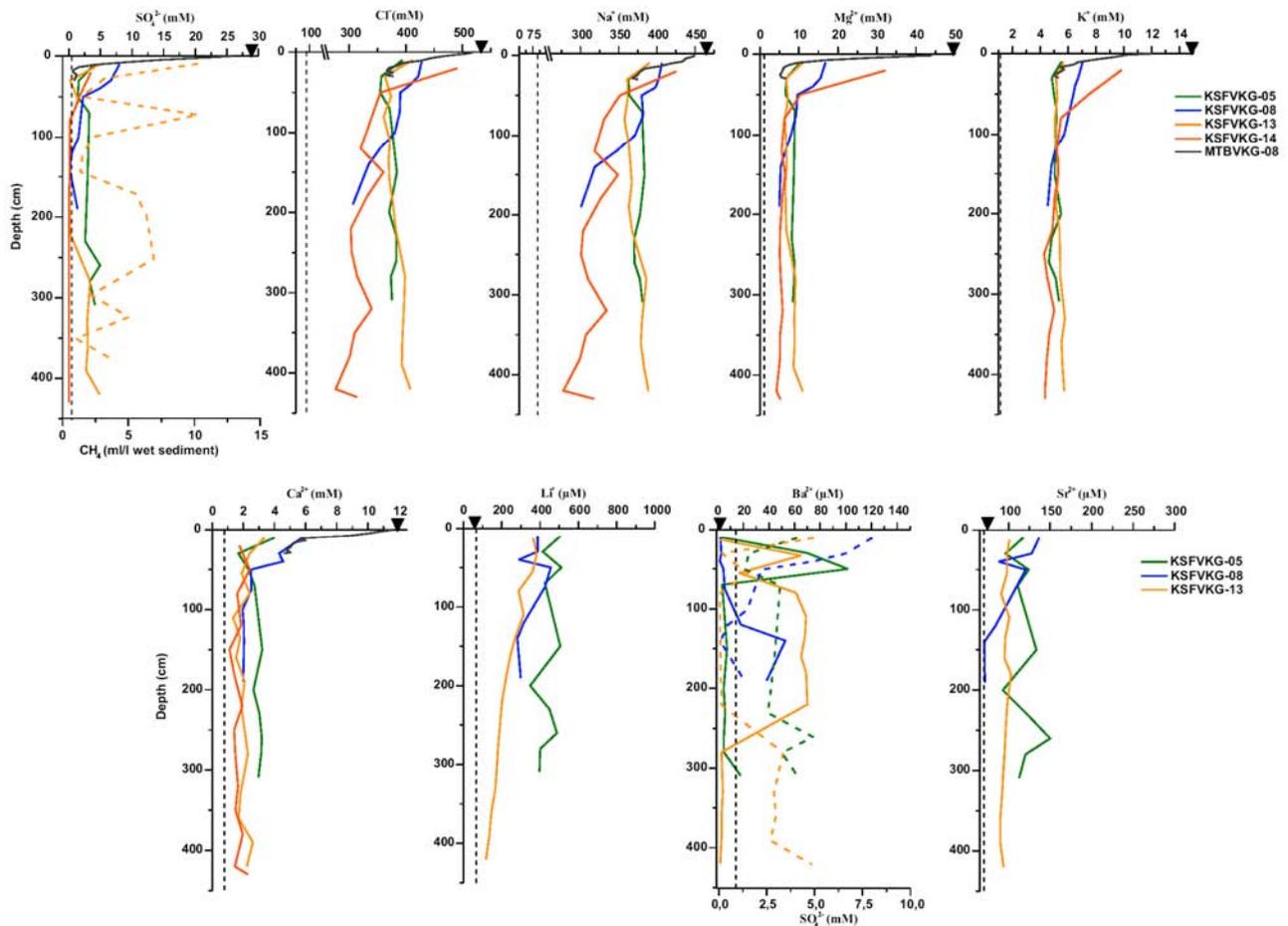


Figure 5: Chemical composition of pore fluids from gravity cores KSFVKG-05, -08, -13, -14 and from multitube corer MTBVKG-08. Black triangles indicate the composition of sea bottom water and dashed lines the composition of residual hydrate water.

upper centimeters of sediments when the flow rates exceed a threshold of few centimeters per year. In the case of HMMV, important advective flow of fluids, enriched in CH_4 (>10 ml/l of wet sediment in the first centimeters of the KSFVKG-13 core (Figure 5)), limits the diffusive flow of sulfates in sediments, and results in the occurrence of the anaerobic oxidation of methane only in the first centimeters.

A general decrease in Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} in HMMV sediments has been previously reported by Ginsburg *et al.* [1999], and has also been observed in sediments from mud volcanoes from the Gulf of Cadiz [Hensen *et al.*, 2007]. Such a low concentration in major ions in sediments associated with cold seeps is generally attributed to the dehydration of clay minerals during rapid sedimentation, most likely the transformation of smectite to illite [Dählmann and De Lange, 2003; Sheppard and Gilg, 1996]. This process has been observed mud volcanoes from Mediterranean Ridge [Dählmann and De Lange, 2003] and in the Gulf of Cadiz [Hensen *et al.*, 2007; Mazurenko *et al.*, 2003].

In principle, the release of mineral-bound water results in a general freshening of pore fluids, reflected by depletion of Na^+ and Cl^- , and other major solutes in pore water. Such a dilution trend is depicted on the Figure 6. However, deviations of major elements concentrations from the mixing line, corresponding to the dilution of seawater, suggest the occurrence of additional processes leading to the characteristic fluids composition. Whereas Na^+ is relatively enriched with respect to Cl^- , other elements as Mg^{2+} , K^+ and Ca^{2+} are considerably depleted. Similar observations have been reported from different mud volcano sites around the

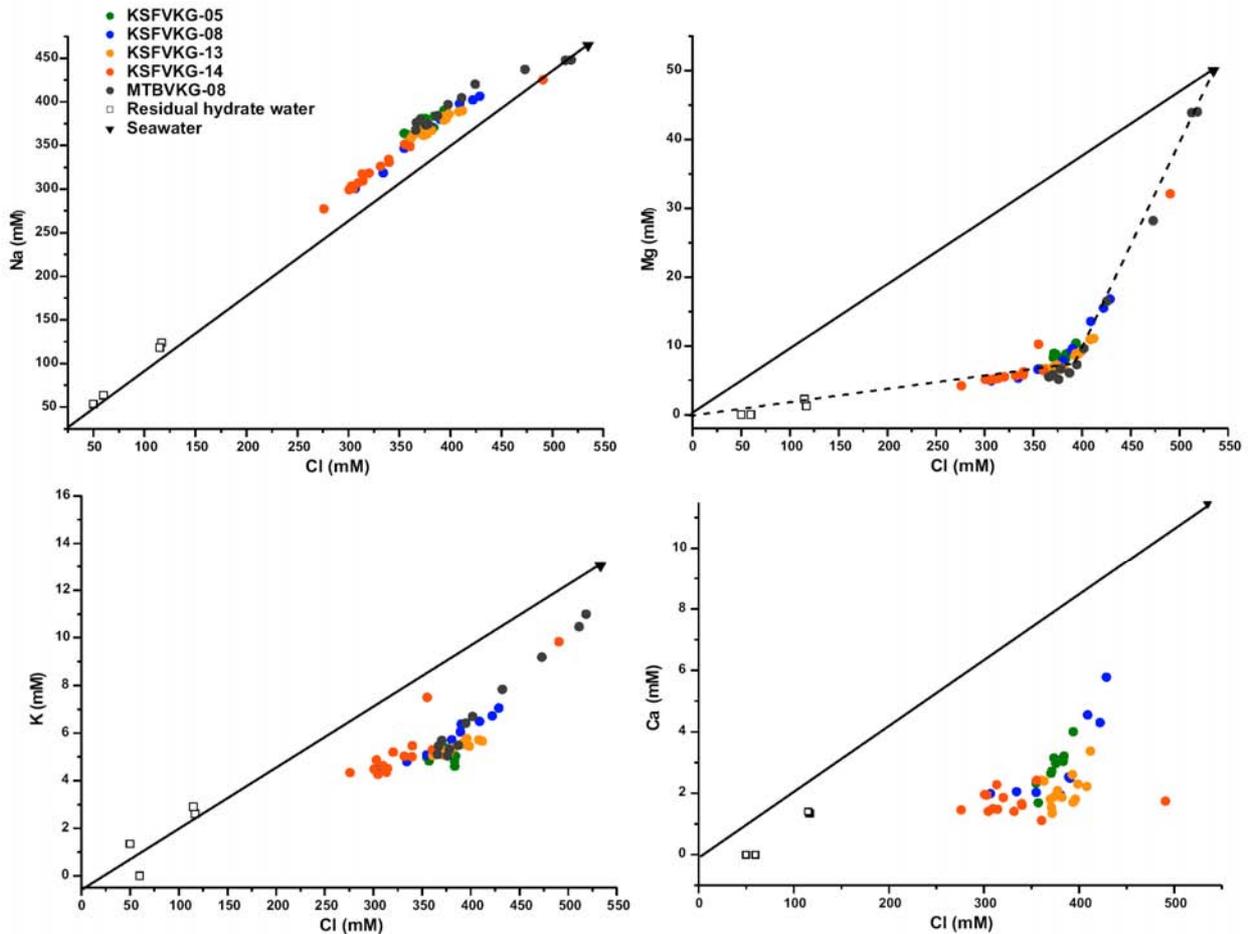


Figure 6: Plots of Cl^- vs. Na^+ , Mg^{2+} , K^+ and Ca^{2+} in pore fluids, residual hydrate water and bottom seawater on HMMV. The solid lines indicate freshening (dilution) of seawater with constant element ratio.

world [Aloisi *et al.*, 2004a; Godon *et al.*, 2004; Martin *et al.*, 1996]. Relative Na^+ enrichments over Cl^- are thought to be a direct consequence of the transformation of smectite to illite, as Na^+ is released into solution during this process. As for the K^+ depletion in mud volcanoes fluids, the most likely explanation for this trend is its integration into illite during clay mineral transformation [Aloisi *et al.*, 2004a; Godon *et al.*, 2004; Martin *et al.*, 1996]. Mg^+/Cl^- plot clearly indicates that fluids from HMMV are a mixing between three end members: seawater, pure mud volcano fluid, and fresh water issued from hydrate dissociation. The depletion in Mg and Ca in mud volcano fluids is generally ascribed to carbonate precipitation, most likely Mg-calcite and dolomite [Hensen *et al.*, 2007]. However, the lack of Mg-calcite and dolomite in sediments from HMMV [Milkov *et al.*, 2004] let us think that complementary processes, resulting in the important depletion of Mg^{2+} and Ca^{2+} may occur during the fluids circulation on HMMV.

Concerning the profiles of Li^+ , Ba^{2+} and Sr^{2+} (Figure 5), they show enrichments of these elements in pore fluids compared to deep seawater. Li-enriched fluids are well-known from numerous locations along active continental margins worldwide [Aloisi *et al.*, 2004a; Chan and Kastner, 2000; Haese *et al.*, 2003; Martin *et al.*, 1996]. Li^{2+} may be primarily released during clay minerals dehydration/transformation processes [Chan and Kastner, 2000]. As for strontium, it can substitute effectively for Ca in carbonates, or Ba in barite [Averyt and

Paytan, 2003; Baker et al., 1982]. Sr-enriched fluids are also considered to result from carbonate recrystallization, which may reduce the Sr content of carbonate minerals by as much as an order of magnitude [Morse and Mackenzie, 1990]. However, the lack of carbonates in sediments from HMMV may indicate that Sr-enrichments are characteristic of the Ba substitution in barite. Barite in sediments from HMMV is shown by the Ba²⁺ variations. Barium dissolved in cold seep fluids is thought to originate from the dissolution of barite below the depth of sulfate depletion of marine sediments [Aloisi et al., 2004b; Torres et al., 1996]. Whereas above the sulfate-methane transition (located in the upper centimeters of HMMV sediment) Ba²⁺ concentration is very low, it increases when sulfates are absent in sediments. The close inverse correlation between Ba²⁺ and SO₄²⁻ (Figure 4) clearly indicates that barite crystallizes when sulfates are available, and that the enrichment in Ba²⁺ results from the dissolution of barite which occurs in SO₄²⁻-depleted sediments. However, the substitution of Ba by Sr in the barite is not enough to explain the Sr²⁺ profile, as the dissolution of the barite should result in a simultaneous increase of the Sr²⁺ and Ba²⁺ concentrations, whereas we observe an inverse correlation between Sr²⁺ and Ba²⁺ in the KSFVKG-08 core, as Sr²⁺ concentration decreases when Ba²⁺ concentration increases.

4.3. Gas hydrates and associated gas bubbles on HMMV

4.3.1. Gas composition and isotopic data: origin of gas hydrates and associated gas bubbles

Gas hydrate samples were recovered from sediment in five cores on HMMV on the northern hummocky peripheral zone and in the northern part of the center, whereas no gas hydrate was recovered in the KSF-05 core, close to the geologically most active area of the mud volcano, where recently extruded sediment, high geothermal gradients (locally perhaps as high as 40°C/m [Feseker et al., 2008]). Free gas naturally venting from the seafloor was collected using the PEGAZ sampler [Charlou et al., 2007] in the vicinity of the center. Gas hydrate has been persistently recovered at the HMMV since the first coring cruise in 1995 [Bogdanov et al., 1999; Ginsburg et al., 1999; Milkov et al., 2004; Vogt et al., 1997], and estimations based on pore-water chlorinity analysis suggest that the maximum gas hydrate content is 25% of the volume of sediments [Ginsburg et al., 1999]. The HMMV gas hydrate accumulation is typical of structural accumulations associated with mud volcanoes [Milkov and Sassen, 2002]. Gas hydrates are observed in sediments largely as white and grayish-white vein-fillings (as much as 4 cm long, and 2 mm in thickness). Gas and isotopic composition data for gas hydrate and gas bubbles recovered from HMMV are reported in the table 1. Gas hydrate is composed mainly of CH₄ (99.5%), but traces of C₂H₆ and CO₂ (0.1 and 0.4% respectively) are also co-clathrated. This composition is slightly different from composition of samples recovered in 1996 enriched in methane (99.8-99.97 %) [Ginsburg et al., 1999], but are similar to results reported by Coffin et al. [2000] (99.35% CH₄, 0.24% C₂H₆, 0.40% CO₂). Gas bubbles associated with gas hydrates are also mainly composed of CH₄ (99.6%), but C₂H₆ and CO₂ are slightly less abundant than in hydrates, whereas heavier hydrocarbons seem to be enriched. These results indicate that a molecular fractionation occurs during gas hydrate crystallization, when gas in marine sediments is enriched in C₂₊ components. C₂H₆ and CO₂ are preferentially enclathrated in hydrate structure compared to CH₄ as they stabilize the hydrate structure more efficiently [Sloan, 1998].

	Gas hydrate			Gas bubbles		
	Composition (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	δD (‰ SMOW)	Composition (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	δD (‰ SMOW)
CH_4	99.50	-63.9	-229	99.60	-63.5	-226
C_2H_6	0.102	-41.5	-	0.094	-41.5	-228
C_3H_8	0.0009	-31.9	-	0.0072	-34.2	-223
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	0.0002	-30.0	-	0.0032	-30.4	-209
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	0.0001	-	-	0.0007	-29.7	-
$i\text{-C}_5\text{H}_{12}$	-	-	-	0.0004	-29.0	-
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	-	-	-	0.0001	-28.0	-
CO_2	0.41	-4.6	-	0.30	-2.7	-
$\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$	967	-	-	984	-	-

Table 1: Gas and isotopic composition of gas hydrate and gas bubbles collected from HMMV.

Carbon and hydrogen isotope ratios in CH_4 are well known to be effective for identifying the specific origin of CH_4 (microbial vs. thermogenic) [Schoell, 1988; Whiticar, 1999]. Microorganisms (methanogens) generate CH_4 either via reduction of CO_2 , or via acetate fermentation [Whiticar *et al.*, 1986; Whiticar, 1999]. Fermentation processes are usually more important in recent freshwater sediments, whereas CH_4 formed by CO_2 reduction is more common in marine sediments [Whiticar *et al.*, 1986; Whiticar, 1999]. In either case, biological gas is dominantly composed of methane, which is depleted in ^{13}C (isotopically lighter) relative to thermogenic methane, and other hydrocarbon gases ($\text{C}_2\text{--}\text{C}_3$) are typically absent or in low abundance. In gas hydrates from HMMV, the CH_4 has $\delta^{13}\text{C}$ of -63.9‰ (PDB) and δD of -229‰ (SMOW), and gas bubbles show similar isotopic composition ($\delta^{13}\text{C} = -63.5\text{‰}$ (PDB) and $\delta\text{D} = -226\text{‰}$ (SMOW)). The plot $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ versus $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ (Figure 7a) clearly indicates that CH_4 in hydrates and bubbles leaking from the seafloor on HMMV has a biogenic signature. This methane is mainly produced by microbial CO_2 reduction, and not via bacterial acetate fermentation process [Whiticar, 1999]. This process is the dominant methanogenic pathway in

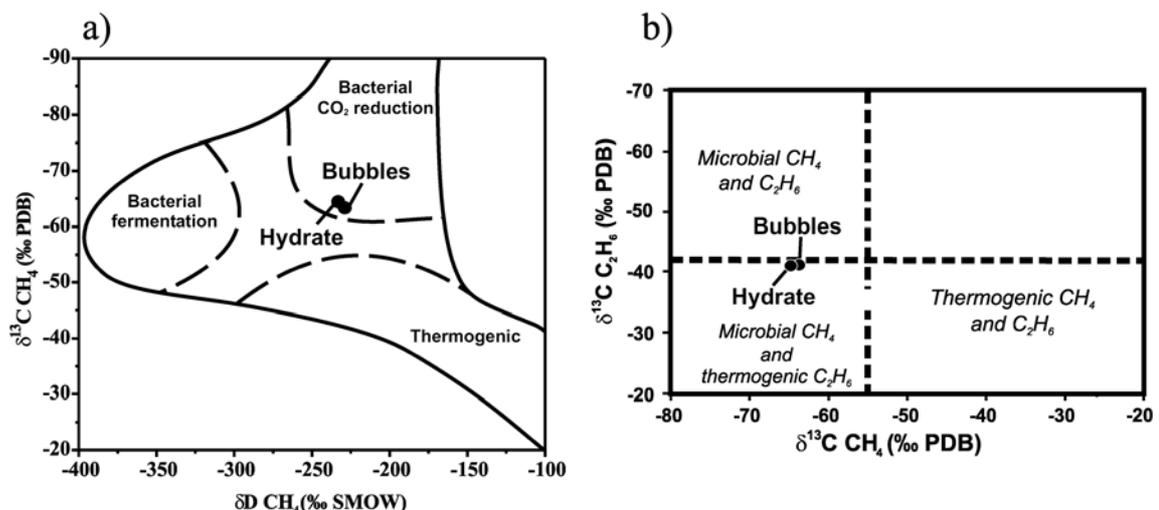


Figure 7: a) Plot of hydrogen and carbon isotope compositions in gas hydrate and gas bubbles recovered from HMMV indicating a microbial origin of methane (diagram modified after Schoell, 1988), b) Relationship between the stable carbon isotope composition ($\delta^{13}\text{C}$) of CH_4 and C_2H_6 in bubbles and hydrate-bonded gases. Hydrate and bubbles contain bacterial CH_4 , but C_2H_6 has a thermogenic origin (diagram modified from Milkov, 2005).

marine sedimentary environments hosting gas hydrates, such as at Blake Ridge [Dickens *et al.*, 1997], Hydrate Ridge [Suess *et al.*, 1999; Trehu *et al.*, 1999], Nankai Trough [Takahashi *et al.*, 2001], Black Sea [Ginsburg *et al.*, 1990], Sea of Okhotsk [Ginsburg *et al.*, 1993], Congo-Angola basin [Charlou *et al.*, 2004]. C₂H₆ in hydrate and bubbles, on the other hand, has apparently a thermogenic origin as indicated by its higher $\delta^{13}\text{C}$ values (Figure 7b), suggesting that a small amount of thermogenic gases, associated with deep oil field can mix with the microbial CH₄ issued from the CO₂ reduction. Such mixing of biogenic methane and thermogenic ethane in hydrates from HMMV was previously observed by Lein *et al.* [1999], and has been reported for various oceanic environments, such as the Black Sea [Blinova *et al.*, 2003], Hydrate Ridge [Milkov *et al.*, 2005], offshore Northern California (Eel River) [Brooks *et al.*, 1991], all characterized by a high free gas flux.

4.3.2. Dissociation in laboratory of gas hydrates from HMMV studied by Raman spectroscopy

The dissociation of gas hydrates on HMMV may be a consequence of the mud eruption and temperature variations on HMMV, and may contribute to the methane emission in the water column. The size of gas hydrate particles may have an influence on the speed of dissociation. The dissociation process of small gas hydrate particles pieces (37–74, 74–149, 149–900 and 900–1700 μm) is studied here, using Raman spectrometry.

Figure 8a shows the evolution of Raman spectra as temperature is increased at a rate of 1.0K/min. They are obtained at atmospheric pressure for hydrate particles of 74–149 μm in diameter, in the 2875-2950 cm^{-1} spectral range. The bands of integrated intensities I_L and I_s observed respectively at ~ 2902 and ~ 2914 cm^{-1} , correspond to the C–H stretching of methane trapped respectively in the large cages (LC) and small cages (SC) of a type I hydrate structure hydrate [Sum *et al.*, 1997]. This structure for gas hydrates from HMMV has been reported previously by Coffin *et al.* [2000] and Chazallon *et al.* [2007] and is in agreement with the molecular

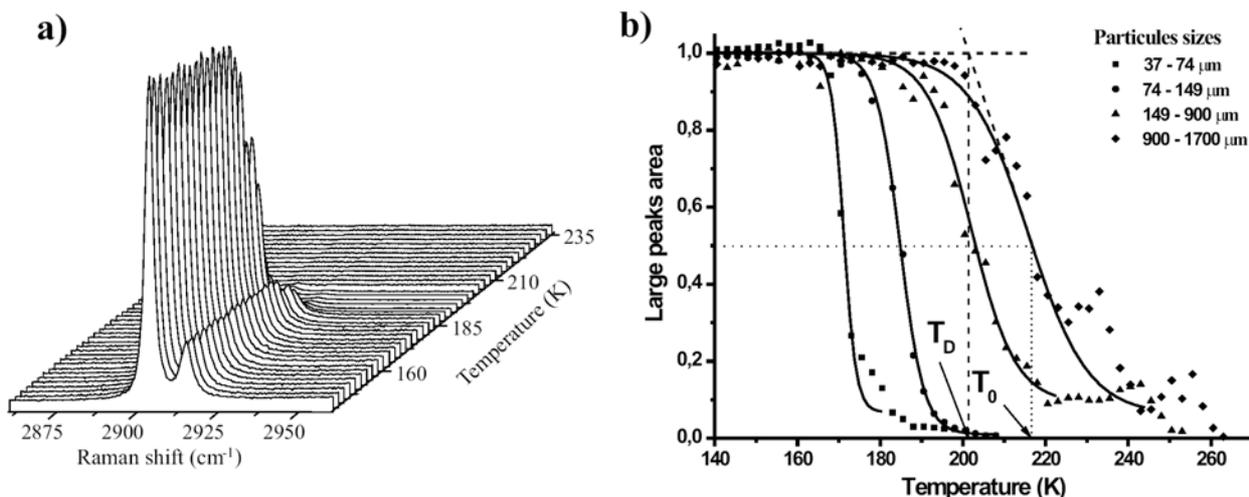


Figure 8: a) Evolution of the Raman spectra in the 2875-2950 cm^{-1} spectral range during dissociation of the hydrate. The annealing rate is set to 1K/min. The bands observed at ~ 2902 and ~ 2914 cm^{-1} correspond to the C–H stretching of methane trapped respectively in the large and small cages of a type I hydrate structure hydrate, b) Integrated area of the large peaks, proportional to the hydrate volume. Solid lines represent the Boltzmann fitting curves

and isotopic composition of hydrate-bond gas. The area of methane peaks, proportional to the hydrate volume, decreases as the temperature increases in the stage, indicating decomposition of solid hydrate producing free gas and hexagonal ice. The normalized area of the intense peak, attributed to the methane vibrations in the large cages of gas hydrates, versus temperature is reported in the figure 8b for the different particle sizes. It appears that the dissociation temperature increases as the particle size increases. A similar trend was previously reported by *Takeya et al.* [2005] for synthetic methane hydrate. However, the dissociation of the largest hydrate particles (from 900 to 1700 μm) is peculiar, with a rising of the Raman signals observed between 210 and 220 K, 230 and 240 K and between 250 and 260 K (Figure 8b). *Takeya et al.* [2001] demonstrated by X-ray diffraction that hydrate dissociation is controlled by the diffusion of methane through the ice layer coating the hydrate particle. In the present situation, this ice layer seems to break under the pressure rising produced by gas released from hydrate cages dissociation. In such a case, uncoated, and fresh hydrate surface is exposed to the laser beam, resulting in an increase of the Raman signal. As the hydrate particles go on dissociating, a new ice layer recovers the hydrate particle, inducing a new decrease of the Raman signal.

To fit the data of the figure 8b and determine the dissociation temperature for the different particle sizes, we used a Boltzmann function :

$$y = \frac{1 - V}{1 + e^{(T - T_0)/dT}} + V$$

In this equation, V is the relative volume of hydrate, T the temperature and T_0 the temperature at which 50% of the hydrate was dissociated (Figure 8b). At high temperature, $y = V$, which corresponds to the final relative volume of hydrate. To establish the dissociation temperature T_D , we used the intersection point of the line $y = 1$ and the tangent line at $T = T_0$ (Figure 8b) as reported by *Takeya et al.* [2005]. Results are reported in the Table 2. The results indicate that the dissociation temperature is a function of the particle size. The dissociation temperature for natural gas hydrates is estimated between 168 K for the smallest particles and 201 K for the particles with a size between 900 and 1700 μm . These data are consistent with values reported by *Takeya et al.* [2005] for synthetic methane hydrates. These author found that synthetic methane hydrate particles with diameter between 1000-1400 μm start to decompose at 188 K, whereas *Sloan* [1998] estimated the dissociation temperature of bulk methane hydrate under atmospheric pressure of CH_4 gas to be about 193 K.

The rate of temperature raise is constant at 1.0 K/min. The temperature axis in the figure 8b can also be considered to be time axis. For each particle size family, the variation between the dissociation temperature and T_0 , (T_0 is the temperature at which half of the hydrate volume dissociated), is correlated with the rate of hydrate

Particles diameter (μm)	V	dT	T_0 (K)	T_{de} (K)
37 – 74	0,06	1	171,2	168,2
74 – 149	0	1	184,9	179,0
149 – 900	0,018	1	202,4	191,4
900 - 1700	0,07	1	216,2	201,3

Table 2: Fitting parameters of the Boltzmann fitting curves in Figure 7b.

dissociation. In this way, we can conclude that the smallest hydrate particles dissociate approximately 5 times faster than the 900-1700 μm particles. This observation is consistent with the dissociation model developed by *Takeya et al.* [2001], who demonstrated that the dissociation of spherical methane hydrate particles is limited by the diffusion of methane through the ice layer coating the hydrate particle, and that these hydrate particles dissociate from the outside surface inward and retain the same radius; that is, a given spherical shell of hydrate transforms into the same radius of ice. This model can thus explain the differences of dissociation rate observed between different particle sizes: small hydrate particles dissociate faster than larger ones due to their higher surface-to-volume ratio [*Takeya et al.*, 2005].

Raman spectroscopy is also an efficient tool to measure the distribution of methane in the large and small cages of the hydrate structure, given that peak areas at ~ 2902 and ~ 2914 cm^{-1} are proportional to the volume of methane in the large and small cages, respectively. Both areas of large and small peaks decrease as the temperature increases, indicative of both large and small cages dissociation (figure 8a). The figure 9 represents the normalized area of the large peak versus the normalized area of the small peak. The arrow indicates the evolution of the temperature. Data points plot on a line indicating that both small and large cages dissociate at the same rate. Similar results were obtained on synthetic methane hydrates [*Gupta et al.*, 2007]. The simultaneous decomposition of small and large cages in methane sI hydrate is in contrast to results observed during hydrate formation. Various studies have shown that the hydrate cavities form at different rates during hydrate crystallization of sI and sII hydrates. For example, the rate of formation of the $5^{12}6^2$ cage is limited in sI hydrate formation as confirmed by both Raman and NMR spectroscopy [*Moudrakovski et al.*, 2001; *Subramanian and Sloan*, 1999].

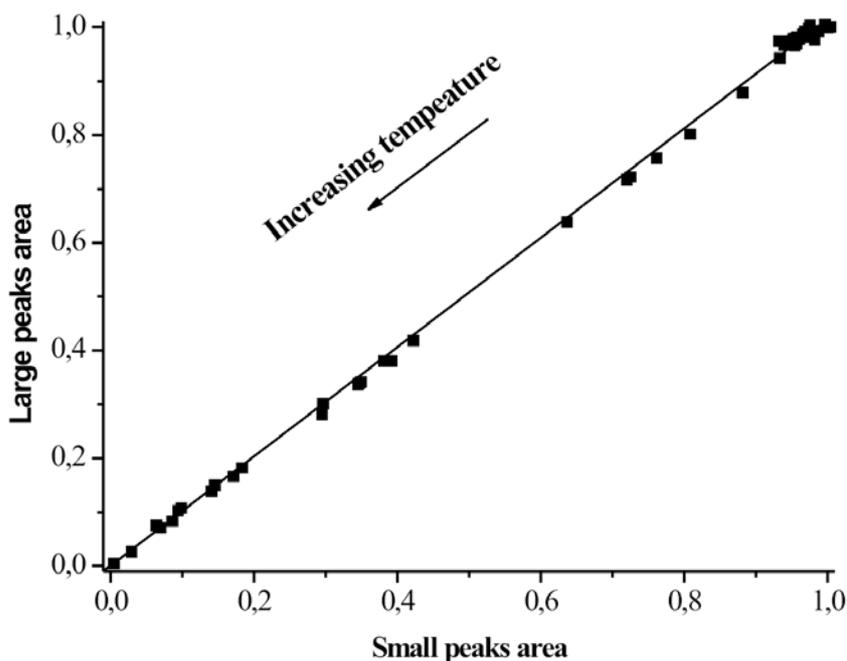


Figure 8: Normalized area of large cages versus normalized area of small cages. The arrow indicates the evolution of the temperature. Aligned data points suggest that large and small cages dissociate simultaneously.

The integrated intensity ratio I_S/I_L , useful to discriminate between the different clathrate structure types, is representative of the cage occupancy ratio. In a type I structure there are three times as many large cages as small cages and the theoretical cage occupancy ratio θ_{SC}/θ_{LC} is thus obtained by $3I_S/I_L$, where θ_{SC} and θ_{LC} are the fractional occupancies of the small cage and large cage, respectively [Sum *et al.*, 1997]. As large and small cages dissociate simultaneously, the occupancy ratio found for the gas hydrates from the Vicking cruise studied here, is assumed to be constant during the dissociation, and an experimental θ_{SC}/θ_{LC} ratio of 0.83 ± 0.03 is measured. This value is in agreement with ratios previously measured by Chazallon *et al.* [2007] for various gas hydrates ($\theta_{SC}/\theta_{LC} = 0.80$ to 0.86 ± 0.03), and for synthetic methane hydrate ($\theta_{SC}/\theta_{LC} = 0.78 \pm 0.02$). The slightly higher ratio obtained for hydrate from the Hakon Mosby Mud Volcano compared to synthetic hydrate may reflect the presence of carbon dioxide and ethane, preferentially occupying the large cages, thus reducing the population of methane in the large cages.

5. Conclusion

The activity of the Hakon Mosby Mud Volcano is clearly showed by high discharge of gas, essentially methane, in the water column. Methane discharges form huge methane plumes, consisting primarily of gas bubbles coated by gas hydrate, detected by echo sounder. Temporal variability of the mud volcano activity is showed, considering the CH_4 plumes and gas bubbles emissions detected in 2003 and 2006.

The activity of HMMV is also showed by the shallow near-surface concentration gradients of all major solutes in sediments. The depletion in major ions and the enrichment in lithium, barium or strontium are the result of geochemical processes associated with the formation of mud fluids, such as the transformation of smectite to illite or the barite dissolution/crystallization. However, the lack of carbonates in sediments from HMMV let us think that complementary processes occur during the formation of fluids.

Gas hydrate specimens recovered from HMMV are mainly composed of CH_4 , but slight amount of C_2H_6 and CO_2 are also trapped in their structure. Hydrate-bond gas have the same isotopic signature than associated gas bubbles, suggesting a biogenic origin, with a slight mixing of thermogenic gas. However, the slight differences of gas composition between gas hydrate and gas bubbles confirm the molecular fractionation during gas hydrate crystallization.

Natural gas hydrate dissociation data show that the decomposition temperature is a function of the hydrate particles size, and that small hydrate particles dissociate faster than larger ones, as the dissociation of hydrate is limited by the diffusion of gas through the ice layer coating the hydrate particle. These data also suggest that there is no preferential decomposition between large and small cages in sI natural hydrate, that is, hydrate cage occupancy ratio θ_{SC}/θ_{LC} remained constant during dissociation. This cage occupancy ratio obtained for hydrate from the HMMV is slightly higher compared to synthetic hydrates, indicating that the CO_2 and C_2H_6 inclusion in the large cages reduces the population of CH_4 in the large cages.

Acknowledgements

The Vicking cruise (2006) and ship time were supported by IFREMER and these studies are funded by the European HERMES program. We would like to thank greatly the chief scientist H. Nouzé, the captain, officers and crew of the R /V. *Pourquoi Pas?* and the VICTOR-6000 team for their splendid support at sea.

References

- Aloisi, G., M. Drews, K. Wallmann, and G. Bohrmann (2004a), Fluid expulsion from the Dvurechenskii mud volcano (Black Sea) - Part I. Fluid sources and relevance to Li, B, Sr, I and dissolved inorganic nitrogen cycles, *Earth and Planetary Science Letters*, 225(3-4), 347-363.
- Aloisi, G., K. Wallmann, S.M. Bollwerk, A. Derkachev, G. Bohrmann, and E. Suess (2004b), The effect of dissolved barium on biogeochemical processes at cold seeps, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (8), 1735-1748.
- Averyt, K., and A. Paytan (2003), Empirical partition coefficients for Sr and Ca in marine barite: implications for reconstructing seawater Sr and Ca concentrations, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4(5), 1 -14.
- Baker, P.A., J.M. Gieskes, and H. Elderfield (1982), Diagenesis of carbonates in deep-sea sediments- evidence from Sr/Ca ratios and interstitial dissolved Sr²⁺ data, *Sediment. Petrolog.*, 52, 71-82.
- Beyer, A., Rathlau, R., Schenke, H., 2005. Multibeam Bathymetry of the Håkon Mosby Mud Volcano, *Marine Geophysical Research*, 26 (1), 61-75.
- Blinova, V.N., M.K. Ivanov, and G. Bohrmann (2003), Hydrocarbon gases in deposits from mud volcanoes in the Sorokin Trough, north-eastern Black Sea, *Geo-Marine Letters*, 23(3-4), 250-257.
- Bogdanov, Y.A., A.M. Sagalevitch, P.R. Vogt, Y. Mienert, E. Sundvor, K. Krane, A.Y. Lein, A.V. Egorov, V.I. Pepesyppkin, G.A. Cherkashev, A.V. Gebruk, G.D. Ginsburg, and D.T. Voitov (1999), The Haakon Mosby mud volcano in the Norwegian Sea: Results of multidisciplinary studies with manned submersibles, *Oceanology*, 39, 374-380.
- Brooks, J.M., M.E. Field, and M.C. Kennicutt (1991), Observations of Gas Hydrates in Marine-Sediments, Offshore Northern California, *Marine Geology*, 96(1-2), 103-109.
- Castellini, D.G., G.R. Dickens, G.T. Snyder, and C.D. Ruppel (2006), Barium cycling in shallow sediment above active mud volcanoes in the Gulf of Mexico, *Chemical Geology*, 226(1-2), 1-30.
- Chan, L.H., and M. Kastner (2000), Lithium isotopic compositions of pore fluids and sediments in the Costa Rica subduction zone: implications for fluid processes and sediment contribution to the arc volcanoes, *Earth and Planetary Science Letters*, 183, 275-290.
- 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., Y. Fouquet, H. Bougault, J.P. Donval, J. Etoubleau, P. Jean-Baptiste, A. Dapigny, P. Appriou, and P.A. Rona (1998), Intense CH₄ 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., J.P. Donval, Y. Fouquet, H. Ondreas, J. Knoery, P. Cochonat, D. Levache, Y. Poirier, P. Jean-Baptiste, E. Fourre, B. Chazallon, and ZAIROV Leg 2 Sci Party (2004), Physical and chemical characterization of gas hydrates and associated methane plumes in the Congo-Angola Basin, *Chemical Geology*, 205(3-4), 405-425.
- Charlou, J.L., J.P. Donval, C. Bourry, C. Chaduteau, N. Lanteri, L. Bignon, J.P. Foucher, H. Nouzé, and the Vicking Scientific team (2007), Gas bubbles and gas hydrates sampling from Hakon Mosby Mud Volcano - Preliminary results - VICKING cruise (2006), paper presented at European Geosciences Union, General Assembly, 2007, Vienna.
- Chazallon, B., C. Focsa, J.L. Charlou, C. Bourry, and J.P. Donval (2007), A comparative Raman spectroscopic study of natural gas hydrates collected at different geological sites, *Chemical Geology*, 244(1-2), 175-185.

- Coffin, R.B., K.S. Grabowski, J.A. Linton, V. Thieu, Y. Halpern, P.A. Montano, and R.D. Doctor (2000), Variation in methane hydrate structure and composition, paper presented at Offshore Technology Conference 1, OTC.
- Crane, K., P.R. Vogt, E. Sundvor, A. Shor, T. Reed IV (1995), SeaMARC II investigations in the northern Norwegian-Greenland Sea. *Meddelelser Norsk. Polarinstitut*, vol. 137, pp. 32–140.
- Crutzen, P.J., and J. Lelieveld (2001), Human impacts on atmospheric chemistry, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 29, 17- 45.
- Dählmann, A., and G.J. De Lange (2003), Fluid-sediment interactions at Eastern Mediterranean mud volcanoes: a stable isotope study from ODP Leg 160, *Earth and Planetary Science Letters*, 212, 377–391.
- De Beer, D., E.J. 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.
- Dickens, G.R., C.K. Paull, and P. Wallace (1997), Direct measurement of in situ methane quantities in a large gas-hydrate reservoir, *Nature*, 385(6615), 426-428.
- Dillon, W.P., J.W. Nealon, M.H. Taylor, M.W. Lee, R.M. Drury, and C.H. Anton (2001), Seafloor collapse and methane venting associated with gas hydrate on the Blake Ridge - Causes and implications to seafloor stability and methane release, in *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection, Geophysical Monograph Series*, vol. 124, edited by C. K. Paull and W. P. Dillon, pp. 211-233, AGU, Washington D.C.
- Dimitrov, L.I. (2002), Mud volcanoes - the most important pathway for degassing deeply buried sediments, *Earth-Science Reviews*, 59, 49-76.
- Etioppe, G., and R.W. Klusman (2002), Geologic emissions of methane to the atmosphere, *Chemosphere* 49, 777- 789.
- Faleide, J.I., A. Solheim, A. Fiedler, B.O. Hjelstuen, E.S. Andersen, and K. Vanneste (1996), Late Cenozoic evolution of the western Barents Sea – Svalbard continental margin, *Global and Planetary Change*, 12, 53–74.
- Feseker, T., J.P. Foucher, and F. Harmegnies (2008), Fluid flow or mud eruptions Sediment temperature distributions on Hakon Mosby mud volcano, SW Barents Sea slope, *Marine Geology*, 247(3-4), 194-207.
- 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 Mineralogy*, 24, 171-180.
- Ginsburg, G.D., A.N. Kremlev, M.N. Grigor'ev, G.V. Larkin, A.D. Pavlenkin, and N.A. Saltykova (1990), Filtrogenic gas hydrates in the Black sea, *Soviet Geology and Geophysics*, 31, 8 -16.
- Ginsburg, G.D., R.A. Guseynov, A.A. Dadashev, G.A. Ivanova, S.A. Kazantsev, V.A. Soloviev, E.V. Telepnev, P.Y. Askeri-Nasirov, A.A. Yesikov, V.I. Mal'tseva, G.Y. Mashirov, and I.Y. Shabayeva (1992), Gas hydrates of the southern Caspian sea, *International Geology Review*, 43, 765-782.
- Ginsburg, G.D., V.A. Soloviev, R.E. Cranston, T.D. Lorenson, and K.A. Kvenvolden (1993), Gas hydrates from the continental slope, offshore Sakhalin Island, Okhotsk Sea, *Geo-Marine Letters*, 13(1), 41-48.
- 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(1-2), 57-67.
- Godon, A., N. Jendrzejewski, M. Castrec-Rouelle, A. Dia, F. Pineau, J. Boulegue, and M. Javoy (2004), Origin and evolution of fluids from mud volcanoes in the Barbados accretionary complex, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (9), 2153–2165.
- Haese, R.R., C. Meile, P. Van Cappellen, and G.J. De Lange (2003), Carbon geochemistry of cold seeps: methane fluxes and transformation in sediments from Kazan mud volcano, eastern Mediterranean Sea, *Earth and Planetary Science Letters*, 212, 361-375.
- Haese, R.R., C. Hensen, and G.J. de Lange (2006), Pore water geochemistry of eastern Mediterranean mud volcanoes: Implications for fluid transport and fluid origin, *Marine Geology*, 225(1-4), 191-208.
- Heeschen, K., A. Trehu, and R. W. Collier (2003), Distribution and height of methane bubble plumes on the Cascadia Margin characterized by acoustic imaging *Geophysical Research Letters*, 30, 1643.

- Henry, P., X. LePichon, S. Lallemand, S. Lance, J. B. Martin, J.P. Foucher, A. FialaMedioni, F. Rostek, N. Guilhaumou, V. Pranal, and M. Castrec (1996), Fluid flow in and around a mud volcano field seaward of the Barbados accretionary wedge: Results from Manon cruise, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 101(B9), 20297-20323.
- 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(5), 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.
- Hovland, M. (2000), Are there commercial deposits of marine hydrates in ocean sediments?, *Energy Exploration & Exploitation*, 18, 339–347.
- Kennett, J.P., K.G. Cannariato, I.L. Hendy, and R.J. Behl (2000), Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during quaternary interstadials, *Science*, 288(5463), 128-133.
- Kvenvolden, K.A. (1995), A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate, *Organic Geochemistry*, 23(11-12), 997-1008.
- 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.
- Lammers, S., E. Suess, and M. Hovland (1995), A large methane plume east of Bear Island (Barents Sea)—implications for the marine methane cycle, *Geol. Rundsch.*, 84 (1), 59–66.
- Langseth, M.G., G.K. Westbrook, and A. Hobart (1988), Geophysical survey of mud volcano seaward of the Barbados Ridge Complex, *Journal of Geophysical Research*, 93, 1049– 1061.
- Lee, H., and G. Holder (2001), Methane hydrates potential as energy resource, *Fuel Processing Technology*, 71, 181-186.
- Lein, A., P. Vogt, K. Crane, A. Egorov, and M. Ivanov (1999), Chemical and isotopic evidence for the nature of the fluid in CH₄-containing sediments of the Hakon Mosby Mud Volcano, *Geo-Marine Letters*, 19(1-2), 76-83.
- Luff, R., and K. Wallmann (2003), Fluid flow, methane fluxes, carbonate precipitation and biogeochemical turnover in gas hydratebearing sediments at Hydrate Ridge, Cascadia Margin: numerical modeling and mass balances, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 3403– 3421.
- Lundin, E., and A.G. Doré (2002), Mid-Cenozoic post-breakup deformation in the ‘passive’ margins bordering the Norwegian - Greenland Sea, *Marine and Petroleum Geology*, 19, 79–93.
- Martin, J.B., M. Kastner, P. Henry, X. Le Pichon, and S. Lallemand (1996), Chemical and isotopic evidence for sources of fluids in a mud volcano field seaward of the Barbados accretionary wedge, *Journal of Geophysical Research*, 101(B9), 20325–20345.
- Mazurenko, L.L., V.A. Soloviev, J.M. Gardner, and M.K. Ivanov (2003), Gas hydrates in the Ginsburg and Yuma mud volcano sediments (Moroccan Margin): results of chemical and isotopic studies of pore water, *Marine Geology*, 195(1-4), 201-210.
- Merewether, R., M.S. Olsson, and P. Lonsdale (1985), Acoustically detected hydrocarbon plumes rising from 2-km depth in Guaymas Basin, Gulf of California, *Journal of Geophysical Research*, 90, 3075-3085.
- Milkov, A.V. (2000), Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates, *Marine Geology*, 167(1-2), 29-42.
- Milkov, A.V., and R. Sassen (2002), Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces, *Marine and Petroleum Geology*, 19(1), 1-11.
- Milkov, A.V., R. Sassen, T.V. Apanasovich, and F.G. Dadashev (2003), Global gas flux from mud volcanoes: a significant source of fossil methane in the atmosphere and the ocean, *Geophysical Research Letters*, 30 (2), 1037.
- 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(3-4), 347-366.
- 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(5), 681-702.

- Milkov, A.V., G.E. Claypool, Y.J. Lee, and R. Sassen (2005), Gas hydrate systems at Hydrate Ridge offshore Oregon inferred from molecular and isotopic properties of hydrate-bound and void gases, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 69(4), 1007-1026.
- Morse, J.W., and F.T. Mackenzie (1990), *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*, Elsevier, Amsterdam.
- 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.
- Paull, C.K., W. Ussler, W.S. Borowski, and F.N. Spiess (1995), Methane-rich plumes on the Carolina continental rise: associations with gas hydrates, *Geology*, 23, 89– 92.
- Peltzer, E.T., and P.G. Brewer (2000), Practical Physical Chemistry and Empirical Predictions of Methane Hydrate Stability, in *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*, edited by M.D. Max, pp. 17-28, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Sassen, R., S.T. Sweet, A.V. Milkov, D.A. DeFreitas, and M.C. Kennicutt (2001), Thermogenic vent gas and gas hydrate in the Gulf of Mexico slope: Is gas hydrate decomposition significant?, *Geology*, 29(2), 107-110.
- 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 column by gas hydrate-coated methane bubbles, *Earth and Planetary Science Letters*, 243, 354-365.
- Schmidt, M., C. Hensen, T. Morz, C. Muller, I. Grevemeyer, K. Wallmann, S. Mau, and N. Kaul (2005), Methane hydrate accumulation in "Mound 11" mud volcano, Costa Rica forearc, *Marine Geology*, 216(1-2), 83-100.
- Schoell, M. (1988), Multiple Origins of Methane in the Earth, *Chemical Geology*, 71(1-3), 1-10.
- Sheppard, S.M.F., and H.A. Gilg (1996), Stable isotope geochemistry of clay minerals, *Clay Mineralogy*, 31, 1–24.
- Sloan, E.D. (1998), Clathrate hydrates of natural gases, 2nd Ed., Marcel Decker Inc., New York.
- Suess, E., M. E. Torres, G. Bohrmann, R.W. Collier, J. Greinert, P. Linke, G. Rehder, A. Trehu, K. Wallmann, G. Winckler, and E. Zuleger (1999), Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin, *Earth and Planetary Science Letters*, 170(1-2), 1-15.
- Suess, E., M.E. Torres, G. Bohrmann, R.W. Collier, D. Rickert, C. Goldfinger, P. Linke, A. Heuser, H. Sahling, K. Heeschen, C. Jung, K. Nakamura, J. Greinert, O. Pfannkuche, A. Trehu, G. Klinkhammer, M.J. Whiticar, A. Eisenhauer, B. Teichert, and M. Elvert (2001), Seafloor methane hydrates at Hydrate Ridge, Cascadia Margin, in *Natural gas hydrates: Occurrence, Distribution and Detection. Geophysical Monograph*, vol. 124, edited by C. K. Paull and W. P. Dillon, pp. 87-98, AGU, Washington.
- Sum, A.K., R.C. Burruss, and E. D. Sloan (1997), Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B*, 101(38), 7371-7377.
- Takahashi, H., T. Yonezawa, and Y. Takedomi (2001), Exploration for natural hydrate in Nankai-Trough wells offshore Japan, *Offshore Technology Conference Proceedings*, 1 (OTC 13040).
- Takeya, S., W. Shimada, Y. Kamata, T. Ebinuma, T. Uchida, J. Nagao, and H. Narita (2001), In situ X-ray diffraction measurements of the self-preservation effect of CH₄ hydrate, *Journal of Physical Chemistry A*, 105(42), 9756-9759.
- Takeya, S., T. Uchida, J. Nagao, R. Ohmura, W. Shimada, Y. Kamata, T. Ebinuma, and H. Narita (2005), Particle size effect of CH₄ hydrate for self-preservation, *Chemical Engineering Science*, 60(5), 1383-1387.
- Topham, D.R. (1984), The formation of gas hydrates on bubbles of hydrocarbons gases rising in seawater, *Chemical Engineering Science*, 39, 821-828.
- Torres, M.E., G. Bohrmann, and E. Suess (1996), Authigenic barites and fluxes of barium associated with fluid seeps in the Peru subduction zone, *Earth and Planetary Science Letters*, 144 469–481.
- Trehu, A.M., M.E. Torres, G.F. Moore, E. Suess, and G. Bohrmann (1999), Temporal and spatial evolution of a gas hydrate-bearing accretionary ridge on the Oregon continental margin, *Geology*, 27(10), 939-942.
- Vogt, P.R., G. Cherkashev, G. Ginsburg, G. Ivanov, A. Milkov, K. Crane, A. Lein, E. Sundvor, N. Pimenov, and A. Egorov (1997), Hakon Mosby mud volcano provides unusual example of venting, *EOS* 78 556- 557.

- Whiticar, M.J., E. Faber, and M. Schoell (1986), Biogenic Methane Formation in Marine and Fresh-Water Environments - CO₂ Reduction vs Acetate Fermentation Isotope Evidence, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 50(5), 693-709.
- Whiticar, M.J. (1999), Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane, *Chemical Geology*, 161(1-3), 291-314.



ELSEVIER

Chemical Geology 244 (2007) 175–185

**CHEMICAL
GEOLOGY**

INCLUDING
ISOTOPE GEOSCIENCE

www.elsevier.com/locate/chemgeo

A comparative Raman spectroscopic study of natural gas hydrates collected at different geological sites

Bertrand Chazallon^{a,*}, Cristian Focsa^a, Jean-Luc Charlou^b,
Christophe Bourry^b, Jean-Pierre Donval^b

^a *Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM), Université Lille 1, UMR CNRS 8523, CERLA FR-CNRS 2416, 59655 Villeneuve d'Ascq, France*

^b *Département Géosciences Marines, IFREMER, Centre de Brest, 29280 Plouzané, France*

Received 29 September 2006; received in revised form 8 June 2007; accepted 9 June 2007

Editor: J. Fein

Abstract

Intact natural gas hydrates recovered on the West African margin in the South Atlantic Ocean (ZaiAngo and Neris II projects) and from the Norwegian Sea (Hakon Mosby Mud Volcano) are investigated by micro-Raman spectroscopy at ambient pressure and low temperature. The gas hydrates collected at different geological sites contain a high methane concentration relative to other minor components that are slightly dispersed in the samples. They crystallize in a type I cubic lattice structure as also confirmed by our preliminary synchrotron diffraction results obtained on the ZaiAngo specimen. However, detailed analysis of selected microscopic areas reveals a variation in the gas distribution among the different specimens. Trace amounts of CO₂ and H₂S can be identified by their characteristic vibrational signatures in the 1000–3800 cm⁻¹ spectral range. They are found to be co-clathrated with methane. Their presence produces a compositional effect on the relative cage occupancy of CH₄, as determined from the integrated band intensity ratio corresponding to the molecular stretching modes of methane in the hydrate. The comparative Raman analysis of synthetic hydrates of H₂S, CH₄ and CH₄-deuterohydrates allows the unambiguous assignment of weak band overtones of trapped methane and co-clathrated H₂S molecular vibrations.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Natural clathrate hydrates; CH₄-hydrate; H₂S-hydrate; Micro-Raman spectroscopy

1. Introduction

Gas hydrates (clathrates) occur naturally on Earth, generally where suitable conditions of high pressure (p) and low temperature (T) prevail. The required p – T conditions for their formation are encountered in marine sediments mainly offshore along continental margins,

and to a lesser extent in polar regions commonly associated with permafrost (Kvenvolden, 1998; Kvenvolden and Lorenson, 2001). They are non-stoichiometric crystalline ice-like compounds with a host lattice composed of hydrogen-bonded water molecules forming cages of different sizes that can accommodate gas molecules (guest). Natural gas hydrates can crystallize in different structure types depending on the nature and size of the guests involved. The unit cell of a cubic type I structure (sI) with space group Pm $\bar{3}$ n comprises 46 H₂O molecules and consists of two small cages (SC) (pentagonal dodecahedral) and six large cages (LC)

* Corresponding author. Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France. Tel.: +33 320336468; fax: +33 320336463.

E-mail address: chazallon@phlam.univ-lille1.fr (B. Chazallon).

(tetracaidecahedral) (Stackelberg, 1949). The occluded guest molecules stabilize the host framework and are statistically distributed among the different cages with a maximum of one molecule per cage (van der Waals and Platteuw, 1959). Exception to this rule and the presence of doubly occupied cages has been evidenced experimentally in type II N₂-, O₂- and air-hydrates (Kuhs et al., 1997; Chazallon and Kuhs, 2002). This topologically related cubic structure II (with space group Fd $\bar{3}$ m) consists of 136 H₂O water molecules that form 16 small dodecahedral cages and 8 large hexacaidecahedral cages. Extreme conditions favourable to natural air-hydrates formation are encountered in polar ice cores where air-bubbles trapped in the upper part of the ice sheet slowly transform due to the increasing pressure at high depth (Miller, 1969). Consequently, these hydrates provide a potentially continuous record of past atmospheric composition (Miller, 1969; Shoji and Langway, 1982).

Considerable amounts of natural gases such as methane (a type I hydrate former) are expected to be trapped in the form of clathrates in deep water regions. These compounds represent a considerable energy reserve that corresponds to more than 50% of the world's recoverable reserve of organic carbon (Lee and Holder, 2001). They are therefore very attractive for the gas industry which starts to provide possible future approaches to their exploitation. In contrast to this attractive approach, their role has been repeatedly quoted in geological hazards (McIver, 1982) or global climate change (Kvenvolden, 1993). Indeed, different speculative scenarios still sustain discussion to explain the possible role of methane hydrate in past and future global climate change (Nisbet, 1990; Paull et al., 1991) due to the potentially enormous "greenhouse" feedback effect of methane (Kvenvolden, 1999).

The physical properties of natural gas hydrates are important to develop technologies for their exploitation or to establish their formation/dissociation rates and stability fields. Even if laboratory experiments on synthesized gas hydrates are necessary for this purpose, they cannot offer a complete picture of the complex natural processes peculiar to hydrates formation and composition in deep-sea environment. Indeed, the conditions of crystallization and reactants in nature are very different from idealized laboratory experiments and may lead to the formation of a different product. Although new gas hydrate sites are discovered regularly, cores containing intact gas hydrates could only be recovered from 27 oceanic sites (Kvenvolden, 1999), partly due to their instability at ambient temperature and pressure and to the technological difficulties to recover natural solid samples at high depth. In most of the laboratory work on the recovered specimens, the

presence of gas hydrates was inferred indirectly from the quantity and nature of the gaseous decomposition products (Kvenvolden et al., 1984; Brooks et al., 1988; Sassen and McDonald, 1994). Only a limited number of analyses have been performed using more direct methods of characterization. They concern intact natural hydrates recovered from sediment cores originating from Gulf of Mexico (Davidson et al., 1986; Yousuf et al., 2004), Blake Ridge (Uchida et al., 1999), Mallik (Tulk et al., 2000), Northeast Pacific continental margin off Oregon (Gutt et al., 1999), Cascadia margin (Yousuf et al., 2004) and more recently Okhotsk Sea (Takeya et al., 2006). Moreover, recent development has been conducted in order to probe in-situ ocean clathrate hydrates via Raman spectroscopy (Hester et al., 2006). All these studies revealed the presence of different structures in these heterogeneous environments and stressed the importance to study the intact solid (un-decomposed and undisturbed in the subsurface). Our previous report was focused on the physical and chemical characterization of intact gas hydrates collected in the Congo–Angola basin (Charlou et al., 2004). The present work extends this study to gas hydrates collected in two new areas: the Nigerian and Norwegian margin. A detailed Raman analysis of spectral features corresponding to the internal vibrational motion of the gas molecules is presented. Laboratory specimens of hydrogen sulphide (H₂S)-hydrate and methane (CH₄)-hydrate/deuterohydrate are analysed to allow a better identification of the occluded gases and to circumvent ambiguities that may arise in the assignment of weak overtone bands occurring in natural hydrates.

2. Experimental methods

2.1. Sample storage and preparation

Gas hydrates from the Congo–Angola basin (ZAI-ROV cruise, Dec. 2000) (Savoie et al., 2000) were collected from a deep giant pockmark (~1 km in diameter) on the ocean floor at 3160 m water depth in a 12 m long sediment core. Hydrates up to 10 cm in diameter were extracted from the core barrel. Smaller specimens were found disseminated over a 50 cm long zone in the sediment (Charlou et al., 2004). The recovered pieces (massive hydrates) were first stored at 190 K on board before being shipped to France for further laboratory analysis. The second specimens examined were recovered from the passive Nigerian margin (NERIS II cruise, Dec. 2003) 500 km north from the previous studied area at ~1200 m water depth in a 1–3 m sediment core. The sample presents some amber colored part on the surface, generally associated with the presence of oil, bacteria and

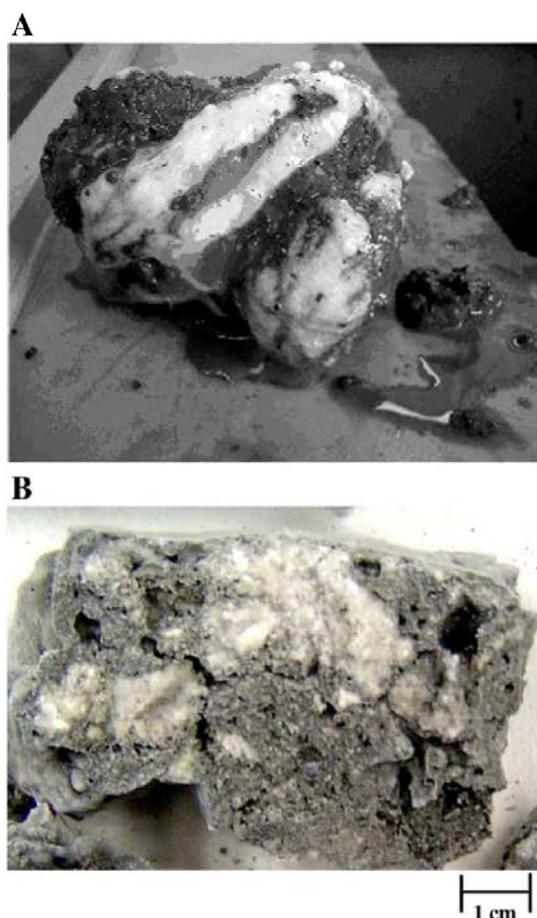


Fig. 1. Recovered gas hydrate samples from the Nigerian margin (A) and Norwegian site (B). The white and greyish-white vein fillings correspond to ice and hydrate mixtures embedded in the solid mud sediment.

minerals and is embedded in greyish sediments. Macroscopically, they appear as white vein-like forms surrounded by mud (Fig. 1A). The third set of samples originated from the Norwegian–Svalbard continental slope (with VICTOR 6000 ROV, 2003) on the Hakon Mosby Mud Volcano (HMMV) and were extracted at ~1260 m water depth in a ~3 m long sediment core before being stored at 190 K on board. Truncated portions of the solid reveal distinct white and greyish-white vein-filling zones (2–3 cm long) that correspond to the presence of hydrate and ice. This latter proves to be abundant in this sample and may have been induced by hydrate dissociation or gas expansion during recovery (Fig. 1B). All these samples are now preserved from decomposition in liquid nitrogen containers.

CH₄- and H₂S-hydrates and CH₄-deuterohydrate are produced synthetically in a high pressure stainless steel vessel of low volume capacity (~4 cm³). Ice (H₂O or D₂O

(99.9% deuterated, Aldrich)) is ground with a mortar and a pestle at low temperature before being inserted into the high pressure cell. A glove box filled with a dry nitrogen atmosphere is used for preparation of the deuterohydrate in order to limit the H/D exchange. The gas pressure (methane, 99.9%, Air Liquide) is subsequently raised up to 30 bar to initiate CH₄-hydrates formation. In this regime the hydrate remains in its stability zone. The vessel is then stored for 11 days in our cold room at –2 °C. The sample is recovered at low temperature and atmospheric pressure, and stored immediately in the vapour of liquid nitrogen before being analysed by Raman. H₂S-hydrate is synthesized similarly using a gas pressure (H₂S, 99.5% Air Liquide) of 15 bar. 8 days are allowed for hydrate formation at –2 °C in the cold room.

2.2. Characterization tools

The natural samples are analyzed by micro-Raman spectroscopy using two different instruments: an XY (DILOR) in Lyon and a LABRAM (Jobin–Yvon) in Lille. The synthetic samples are analyzed using a T64000 (Jobin Yvon) in Lille. About sixty Raman spectra were recorded for each sample. The gas hydrates are handled and quickly transferred in dry liquid nitrogen vapour before being loaded into a pre-cooled LINKAM TMS 600 stage. The working temperature is set between 90 and 130 K to preserve the samples from decomposition. The analyzed area corresponds to a circular beam spot size of 2 to 5 μm in diameter when using the ULWD×50 Olympus objectives. Typical spectral resolutions of 7 cm⁻¹ (LABRAM) and 1 cm⁻¹ (XY and T64000) are chosen by adjusting the entrance slit width. The laser power at the sample is ~5 mW, thus avoiding sample damage under the laser irradiation. Further details on the loading procedure can be found elsewhere (Chazallon et al., 1998). The peak positions are calibrated using emission lines of a neon lamp. The spectra are then baseline corrected and analyzed with a least-square fitting protocol (PeakFit4) using Voigt area profiles. This procedure allows a precise determination of the integrated band intensities for spectra collected with a high signal to noise ratio.

3. Results and discussion

3.1. Cage occupancies and structure

3.1.1. Spectral features of CH₄

A detailed physical and chemical characterization (using various techniques) of the gas hydrate and associated methane plumes from the Congo–Angola basin

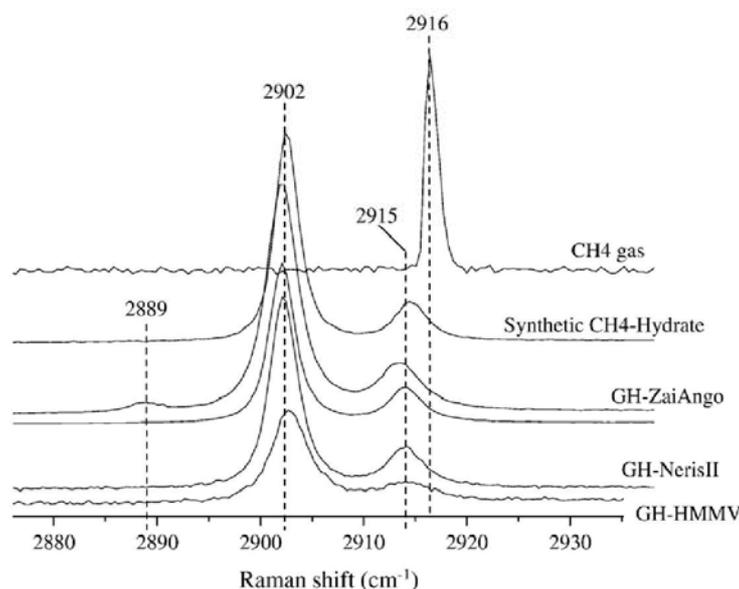


Fig. 2. Comparison between Raman spectra of natural hydrates collected at different sites and synthetic CH_4 -hydrate. The spectral region corresponds to the C–H stretching of methane. The characteristic twin bands at ~ 2902 and $\sim 2915 \text{ cm}^{-1}$ are attributed to CH_4 trapped in the large and small cage of the type I structure. C–H stretching of methane gas (atmospheric pressure) with a unique band at $\sim 2916 \text{ cm}^{-1}$ is plotted for comparison. Note the occurrence of a component at $\sim 2889 \text{ cm}^{-1}$ attributed to C–H stretching of CH, CH_2 , CH_3 group of aliphatic groups.

zone has been reported previously (Charlou et al., 2004). Sediment-free hydrates extracted from the inner part of this massive sample have been shown to contain up to $\sim 99.1\%$ methane. Fig. 2 shows typical Raman spectra of the different natural hydrates recorded at atmospheric pressure and 113 K in the $2875\text{--}2935 \text{ cm}^{-1}$ spectral range. They are compared to the Raman spectra of the synthetic CH_4 -hydrate and free methane gas (Fig. 2). Two bands of integrated intensities I_L and I_S can be observed respectively at $\sim 2902 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 2915 \text{ cm}^{-1}$, for each gas hydrate. Their widths at half peak height (WHH) are $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ respectively. They correspond to the C–H stretching (ν_1 mode) of methane trapped in the type I hydrate structure. In comparison, only a single band corresponding to ν_1 is observed for methane in free gas phase at atmospheric pressure: $\sim 2916 \text{ cm}^{-1}$ with a WHH of $\sim 1.5 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 2).

The splitting of the ν_1 band in the hydrates can be attributed to a perturbation of the local electrostatic fields produced by the water molecules forming cages of different types (Tulk et al., 2000). The peak at $\sim 2902 \text{ cm}^{-1}$ can be assigned to the C–H stretching of CH_4 within the LC whereas the peak at $\sim 2915 \text{ cm}^{-1}$ to the C–H stretching of methane within the SC, in agreement with previous Raman experiments on synthetic CH_4 -hydrates (Sum et al., 1997). The “loose-cage–tight-cage” model developed by Pimentel and Charles (1963) and revisited recently by Subramanian and Sloan

(2002) corroborates these assignments and qualitatively predicts a more negative frequency shift (relative to the gas phase) for molecules in a “loose cage” environment such as methane in a LC. In contrast, CH_4 in the SC is trapped in a “tighter cage” environment, and the band at $\sim 2915 \text{ cm}^{-1}$ is found closer to the C–H stretch of the free methane gas. Actually, it is stipulated that the frequency shift relative to the gas phase depends on the location of the guest molecule relative to the water cage wall through the first and second derivatives of the guest–host interaction potential. For certain distances of methane from the wall both derivatives are negative and the stretching frequencies are thus found at lower values when compared to the free gas phase. This applies to the methane hydrogen atoms located at distances satisfying this condition. The tighter SC environment experienced by trapped CH_4 when compared to the situation in the LC leads to a less negative C–H frequency shift due to changes in the magnitudes of the potential derivatives.

3.1.2. Methane hydrate occupancy ratios

The integrated intensity ratio I_S/I_L is useful to discriminate between the different clathrate structure types and is representative of the cage occupancy ratio. In a type I structure there are three times as many large cages as small cages and the theoretical cage occupancy ratio θ_{SC}/θ_{LC} is thus obtained by $3I_S/I_L$, where θ_{SC} and θ_{LC} are the fractional occupancies of the small cage and

Table 1
Relative cage occupancy of methane trapped in the hydrate structure I as determined from Raman band corresponding to C–H stretching

Hydrate	θ_{SC}/θ_{LC}
ZaiAngo	0.86±0.03
Neris II	0.81±0.02
HMMV	0.8±0.1
CH ₄ -hydrate	0.78±0.02
H ₂ S-hydrate	0.95±0.1

large cage, respectively (Sum et al., 1997). We assume here that the relative Raman cross-sections of CH₄ and polarizabilities in both types of cage are similar. These assumptions are however not obvious and the ν_1 splitting of $\sim 12\text{ cm}^{-1}$ may in turn reflect a perturbation of the C–H bond length, i.e. of the scattering cross-section, as discussed by Tulk et al. (2000). Using a cross-calibration of Raman and NMR, Wilson et al. (2002) show in turn that the cage occupancy ratio deduced from Raman experiments is quantitative for pure sI methane hydrate. But this situation apparently differs for binary CH₄/CO₂ systems, where the occupancy ratio is only found qualitative and varied by $\sim 11\%$ from the NMR results. This may reflect the influence of CO₂ in the neighbouring cages that affects the polarizability derivatives (i.e. also the relative intensities in the Raman spectra) of the CH₄ molecule. However, this result was obtained for a system with a much higher CO₂ concentration than those reported in our study. Therefore, we believe that the small amounts of minor components could only weakly affect the Raman scattering cross-section and that θ_{SC}/θ_{LC} is here quantitative.

For the ZaiAngo hydrate, we refine our previous data treatment and investigate additional data to obtain an experimental θ_{SC}/θ_{LC} ratio of 0.86 ± 0.03 (Table 1). This value is close to the one (0.79) obtained by Uchida et al. (1999) on a natural gas hydrate recovered from the ODP Leg 164 at Blake Ridge. A somewhat lower ratio is obtained for the NERIS II — hydrate with $\theta_{SC}/\theta_{LC}=0.81\pm 0.02$. Note that the methane signal can be detected already at the sample surface, thus indicating a rather good preservation of this specimen. θ_{SC}/θ_{LC} for the HMMV hydrate is less precise with a standard deviation relatively higher than the others (Table 1). Hydrates previously recovered from this area have been inferred to contain up to 99.9% methane (Milkov et al., 2004). Unfortunately, the storage conditions were different for this sample as it was maintained at $\sim 190\text{ K}$ during several months, before being analyzed in Lille. Therefore, partial decomposition and the release

of methane may have occurred during this period. It thus explains the difficulties to locate hydrate-rich zones and the abundant presence of crystalline ice. Moreover, no other gas components can be detected using our Raman technique (detection limit $\lesssim 1\%$) and we have therefore considered that the methane concentration is the one determined by Milkov et al. (2004).

For the synthetic CH₄-hydrate a ratio of $\theta_{SC}/\theta_{LC}=0.78\pm 0.02$ is obtained. This result indicates that the SCs are relatively less occupied by methane molecules than the LCs. This view is consistent with a deviation from an ideal Langmuir behaviour for the SC as reported recently on artificial CH₄-hydrate (Klapproth et al., 2003). Further, our result is close to that obtained by Uchida et al. (1999) on synthetic hydrates using similar conditions of formation (29.5 bar and 273.6 K) with $\theta_{SC}/\theta_{LC}=0.77\pm 0.02$. Note that no significant variation in the ratio is to be expected for higher hydrate formation pressure (up to $\sim 1\text{ kbar}$) (Klapproth, 2002). One infers that the slightly higher ratio obtained for the ZaiAngo-hydrate may reflect the presence of other gas components occupying the LC, thus reducing the population of methane in the LC. The ZaiAngo hydrate was previously shown to contain $\sim 1\%$ CO₂ (as also detected by Raman) and other minor gas components such as C₂H₆ (0.043%) and H₂S (0.02%) as obtained from gas chromatography analysis of a bulk portion of the specimen (Charlou et al., 2004). As CO₂ preferentially partitions into the LC (Kuhns et al., 1998; Udachin et al., 2001), the relative occupancy ratio of methane may be slightly affected in this hydrate. The intensity of the CO₂ bands is seen to vary slightly from point to point. This means that CO₂ is heterogeneously dispersed in the specimen. The standard deviations associated with the estimates of θ_{SC}/θ_{LC} (Table 1) are related to this variation. In contrast, the Neris II hydrate is shown to consist of almost pure methane (Charlou, private communication) with the presence of trace elements such as H₂S (see below), while very weak signals of CO₂ can be detected. Its composition thus merely reflects that of a pure methane hydrate. Further work using mixed gas components is needed to confirm the trend observed.

Moreover, on a localized part of the sample, one extra component at $\sim 2889\text{ cm}^{-1}$ is also observed on the ZaiAngo specimen (Fig. 2). This band may be attributed to C–H stretching of CH, CH₂ or CH₃ groups of aliphatic groups (Ferraro and Nakamoto, 1994) and may characterize the presence of high hydrocarbons or oil and olefins. It is noted that no CO₂ can be detected in this zone whereas a slight decrease of θ_{SC}/θ_{LC} of CH₄ is observed (~ 0.79), thus corroborating our interpretation.

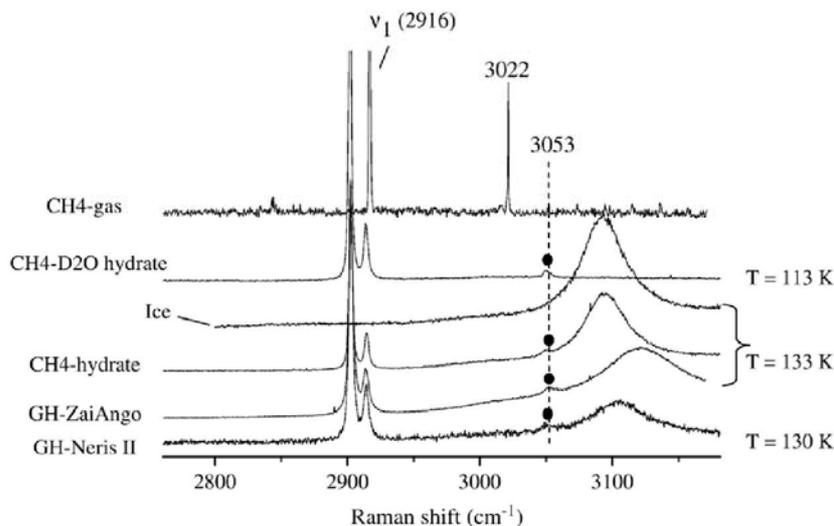


Fig. 3. Comparative spectra of the O–H spectral region of water at $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$. The weak additional component at $\sim 3053\text{ cm}^{-1}$ characterizes the presence of hydrates. It is assigned to an overtone of methane (see text). Its presence is confirmed on the spectra of the CH_4 -deuterohydrate where the contribution of water molecules (O–D stretching) are absent from the spectral region. Variations in the O–H band position is due to differences in temperature and/or reflect the structural differences between ice and hydrate which are both present in the variable amounts under the laser spot. The spectra of methane in the free gas phase is shown for comparison (see Results and discussion).

The average value of $\theta_{\text{SC}}/\theta_{\text{LC}}$ given in Table 1 for the ZaiAngo specimen does not include this particular case. Moreover, our preliminary structural investigation obtained by synchrotron X-ray diffraction at ambient pressure and $\sim 90\text{ K}$ reveals the presence of only two independent phases: ice Ih ($\sim 73\text{ wt.}\%$) and type I ($\sim 27\text{ wt.}\%$) with a lattice constant of $a = 11.869522(23)\text{ \AA}$ for type I. Further work is in progress on the thermal evolution of the lattice parameters and structural stability of the different hydrates. This will be addressed in a separate contribution.

3.2. O–H stretching spectral region and weak bands attribution

The O–H spectral region of water at $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ is displayed in Fig. 3. It shows an additional small component at $\sim 3053\text{ cm}^{-1}$ on the low frequency side of the broad band corresponding to the O–H symmetric stretching in the hydrate. This band does not appear on the spectrum of pure ice (Fig. 3). Our previous assignment was based on the probable presence of some aromatic groups in small quantities in the environment of the gas hydrates (e.g. benzene and derivatives, olefins) (Charlou et al., 2004). This was in line with previous works on CH_4 -rich inclusions that attributed the corresponding spectral feature to high hydrocarbons (Wopenka et al., 1990; Kisch and van den

Kerkhof, 1991). We propose here another interpretation and provide further rationales for our assignment, which are based on the comparison with our synthetic pure CH_4 -hydrate/deuterohydrate results. In Fig. 3, the O–H spectral region of the artificial CH_4 -hydrate displays a weak band at $\sim 3053\text{ cm}^{-1}$, in agreement with previous Raman spectra of CH_4 -hydrate obtained independently (Schicks et al., 2005). Given the high purity of our sample, this band originates from a molecular vibration of methane trapped in the hydrate structure. This is further confirmed on the CH_4 -deuterohydrate spectra (Fig. 3) where the contribution of the water (O–D) stretching is shifted in the $\sim 2300\text{ cm}^{-1}$ spectral range (not shown on the figure), while the contribution at $\sim 3053\text{ cm}^{-1}$ still remains. A precise assignment to a methane internal molecular motion is however not straightforward. In comparison, a weak band is observed for methane in the gas phase (Fig. 3, Table 2) at $\sim 3022\text{ cm}^{-1}$ that corresponds to the triply degenerate anti-symmetric C–H stretching. Moreover, at higher pressure (above 2 bar) a weak overtone starts to grow at $\sim 3070\text{ cm}^{-1}$ (Brunsgaard Hansen et al., 2001; Hester et al., 2006). On the basis of group theory, this is attributed to an overtone of the doubly degenerate vibration ν_2 ($\sim 1540\text{ cm}^{-1}$, bending) of methane (Table 2). CH_4 belongs to the point group T_d (T_d represents the set of symmetry operations of CH_4 and satisfying the properties of a group in mathematical sense (Colthup

Table 2
Wavenumbers and assignments of the Raman bands of CH₄ and H₂S in the gas phase and in the hydrate phase

Gas component	Assignment proposed ^a	Symmetry	Hydrate sl (this work)
CH ₄ /ν (cm ⁻¹) ^b		<i>T_d</i> point group	CH ₄ /ν (cm ⁻¹)
1306 (I)	<u>v₄</u> bending	<i>F₂</i>	–
1540 (R)	<u>v₂</u> antisym. bend	<i>E</i>	–
2605	<u>2v₄</u> overtone	<i>A₁ + E + F₂</i>	2570.2
2917 (R)	<u>v₁</u> sym. C–H	<i>A₁</i>	2902.4 (LC) 2914.5 (SC)
3020 (I/R)	<u>v₃</u> antisym. C–H stretching	<i>F₂</i>	–
3070 (R)	<u>2v₂</u> overtone	<i>A₁ + E</i>	3052.7
H ₂ S/ν (cm ⁻¹) ^b		<i>C_{2v}</i> point group	H ₂ S/ν (cm ⁻¹)
1183	<u>v₂</u> bending	<i>A₁</i>	–
2611	<u>v₁</u> sym. H–S stretching	<i>A₁</i>	2593.4 (LC) 2605.1 (SC)
(2627)	<u>v₃</u> antisym. stretching	<i>B₂</i>	–

^a Gas phase, fundamentals internal modes are underlined.

^b Theoretical in parenthesis (Nakamoto, 1978), observed by Raman = R, by Infrared = I.

et al., 1990)). According to *T_d*, this mode is active in Raman as deduced from the relation:

$$\chi_E^2(R) = \frac{1}{2} (\chi_E(R)\chi_E(R) + \chi_E(R^2)),$$

where $\chi_E^2(R)$ is the character corresponding to the symmetry operation *R* (in *T_d*) performed two times. It results that $E^2 = A_1 + E$. Since both *A₁* and *E* fundamental vibrations are allowed in Raman, the first overtone of *E* type normal coordinates is also allowed and should be observed at $2v_2$ (~ 3070 cm⁻¹) (Brunsgaard Hansen et al., 2001). The perturbed local molecular environment due to water molecules in the hydrate may result in a shift of the frequency at ~ 3053 cm⁻¹. It should be noted that the fundamental v_2 is very weak and is not observed by us. The fact that $2v_2$ is easily observable can be explained by a Fermi resonance effect due to a slight interaction of $2v_2$ with the strongest Raman line v_1 (Herzberg, 1991). This effect results from the small frequency difference between $2v_2$ (overtone) and v_1 (fundamental) that leads to an enhanced intensity for the bands corresponding to these modes. Other additional effects may contribute to the intensification of this overtone (see below). Therefore, the assignment of the ~ 3053 cm⁻¹ band to $2v_2$ mode appears to us reliable. In contrast, it should be noted that the trend

predicted by the loose-cage–tight-cage model (Subramanian and Sloan, 2002) for low frequency bending vibrations (and thus their overtones) is opposite. Actually, these modes are predicted to shift positively relative to the gas phase. On the basis of this model, one would thus expect a band corresponding to $2v_2$ at frequencies higher than 3070 cm⁻¹, a situation that we do not observe. However, it is known that the model, while generally applicable, cannot always explain trends in bending frequencies of the guests (e.g. partial agreement is given in the case of CO₂-hydrate and SO₂-hydrate) (Subramanian and Sloan, 2002). Furthermore, the model predicts that the band corresponding to v_3 stretching would be shifted at frequencies lower than 3022 cm⁻¹, however, no band is observed below this value. A comparison with the situation in pure methane gas at high pressure may provide a valuable explanation. In the gas phase, the intensity ratio between the two bands corresponding to the anti-symmetric v_3 mode and $2v_2$ bending overtone ($I(v_3)/I(2v_2)$) is shown to decrease substantially as pressure of methane increases (Brunsgaard Hansen et al., 2002). Moreover, it is reported that the intensity of the band corresponding to v_3 mode becomes very weak between 300 and 400 bar and that $I(v_3)/I(2v_2)$ is independent of the presence of other natural gas components. Given that the methane density in the recovered hydrate is comparable to that occurring in the gas phase at high pressure, one may expect similarities in the evolution of the $I(v_3)$ band. Thus, it is likely that the Raman band intensity $I(v_3)$ becomes also very weak in the hydrate and fails to be detected with the present experimental set-up. Although probable, the presence of liquid hydrocarbons in the vicinity of these natural gas hydrates is finally not necessary to explain the spectral feature observed at ~ 3053 cm⁻¹.

3.3. Other gas components and weak bands

3.3.1. CO₂-hydrate

The Raman signature of CO₂-hydrate can be identified in the ZaiAngo specimen with two bands at ~ 1377 and ~ 1274 cm⁻¹ (Charlou et al., 2004). These bands were attributed to the v_1 (symmetric stretching O–C–O) and $2v_2$ (bending overtone) modes of the CO₂ molecules trapped in a type I structure, in agreement with Sum et al., 1997. They are shifted relative to the free CO₂ gas phase frequencies expected at 1388 and 1285 cm⁻¹ (see inset of Fig. 4). For the gas hydrate of the Nigerian margin, traces of CO₂ can only be detected on some localized part of the sample thus corroborating a higher CH₄ purity for this hydrate.

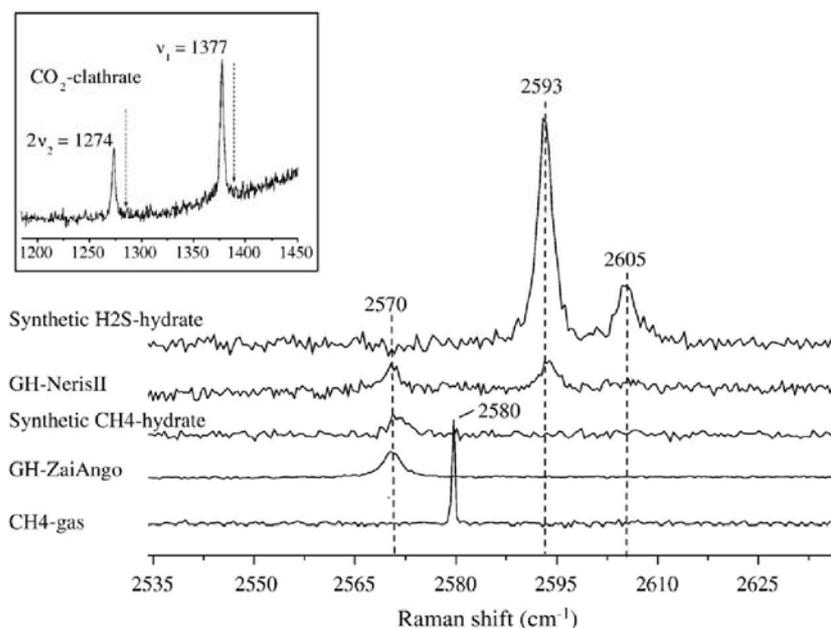


Fig. 4. Comparative Raman spectra corresponding to H–S spectral region. A unique component is observed for the gas hydrate from ZaiAngo and the synthetic CH₄-hydrate at ~ 2570 cm⁻¹, whereas an additional component at ~ 2593 cm⁻¹ appears in the Neris II hydrate. This latter matches well that observed in the synthetic H₂S-hydrate (see text for the assignment). The inset shows the characteristic spectral lines of CO₂-clathrate (ν_1 and $2\nu_2$ stretching and overtone of the bending, respectively) observed in the ZaiAngo-hydrate. The vertical dotted lines represent the approximate positions of the corresponding bands expected for CO₂ in the gas phase.

3.3.2. H₂S-hydrate

A weak band is observed at ~ 2570 cm⁻¹ (Fig. 4, Table 2) on the spectrum of the gas hydrate from Congo–Angola basin. This band is close to the spectral region of the molecular vibration (H–S stretching) of H₂S or HS⁻ molecules. These species are produced by the oxidation of methane in deep sea environments. Dissolved HS⁻ ions in water are known to have a contribution at ~ 2573 cm⁻¹ and molecular H₂S at 2590 cm⁻¹ (Rosasco and Roedder, 1979). An assignment to the H₂S-clathrate in our case is however not straightforward and should be considered with caution. The important shift (~ 40 cm⁻¹) relative to the free gas phase of H₂S (2611 cm⁻¹ (Schröter and Klöckner, 1979)) would suggest a rather strong interaction of H₂S with the cage wall, possibly arising from the formation to some extent of hydrogen bonding. IR-spectra of H₂S-clathrate hydrate at 10 K (Richardson et al., 1985) display a complex band system around 2550 cm⁻¹ and 2610 cm⁻¹, assigned, respectively, to H–S stretching in the LC and in the SC. The sharp band system may indicate that H₂S assumes two or more different sites or orientations in both the SC and the LC at 10 K. It also differs significantly from the band obtained in the low temperature crystalline H₂S phases (Richardson et al., 1985). With a C_{2v} point group symmetry, all normal

vibrational modes of the H₂S molecule are active in both IR and Raman. However, the Raman analysis of our synthetic H₂S-hydrate yields two bands at ~ 2593 cm⁻¹ and ~ 2605 cm⁻¹ with a WHH of ~ 2.5 cm⁻¹ and ~ 3 cm⁻¹, respectively (Fig. 4, Table 2). Assuming a type I structure in the conditions of their formation (Davidson, 1973), they can be assigned to the H–S stretching in the LC and in the SC, respectively. It is noted that H₂S has apparently a higher tendency to be incorporated in the SC of the type I than CH₄ or CO₂ as can be deduced from the higher relative cage occupancy ratio (Table 1). The band assignment proposed is in agreement with the one reported previously by Raman on synthetic fluid inclusions of water and H₂S (Dubessy et al., 1992). The discrepancies between IR and Raman techniques remain however unexplained. It should be noted that a different protocol was used to form H₂S-hydrate in the IR experiment. The crystalline compound results from the vapour co-deposition at low temperature of an appropriate water/gas ratio and subsequent thermal treatment between 130 K and 10 K. Further work using Raman and samples produced by co-deposition will help to elucidate these distinct spectral features.

For comparison, the spectrum of the gas hydrate from Nigerian margin (Neris II) is displayed in Fig. 4. Two

bands are observed at $\sim 2570 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 2593.5 \text{ cm}^{-1}$. The band at $\sim 2593.5 \text{ cm}^{-1}$ match reasonably well with the band assigned to the H–S stretching of H_2S in the LC of the synthetic H_2S -hydrate. The absence of the band at $\sim 2605 \text{ cm}^{-1}$ in the natural sample may come from the low concentration of enclosed H_2S and a low signal/noise ratio. One deduces that H_2S -hydrate is present at low concentration in this specimen and H_2S is co-clathrated with methane in a type I structure.

The 2570 cm^{-1} band common to all natural hydrates may in turn originate from methane. As discussed above, no peak originating from sulfur compounds matches exactly this band. Although the contribution of HS^- ions dissolved in the water structure cannot be completely ruled out due to unknown pressure effects, evidence exists that a non-fundamental molecular vibration of methane may correspond to this peak. In Fig. 4, the spectrum of our pure synthetic CH_4 -hydrate presents also a weak signal at 2570 cm^{-1} . In the free gas phase, CH_4 has no fundamental vibration in this region, but a weak band is though observed at 2580 cm^{-1} . It is tempting to attribute this vibration to the first overtone of ν_4 (1306 cm^{-1}) bending mode of CH_4 . Note that ν_4 is very weak and is not observed by us in the methane gas phase. According to group theory, ν_4 is triply degenerate and corresponds to the symmetry species F_2 (Colthup et al., 1990). We derived the spectroscopic activity of the triply degenerate overtone using the relation:

$$\chi_{F_2}^2(R) = \frac{1}{3}(2\chi_{F_2}(R)\chi_{F_2}(R) + \chi_{F_2}(R^2)),$$

where $\chi_{F_2}^c(R)$ is the character of the overtone $2\nu_4$. Using this expression, the symmetry species of the excited state is determined as: $(F_2)^2 = A_1 + E + F_2$. All these modes being Raman active in T_d , the overtone $2\nu_4$ will also be active in Raman. Thus, evidence exists that the band at 2580 cm^{-1} may correspond to $2\nu_4$ and that this band is apparently downshifted to 2570 cm^{-1} in the hydrate due to the perturbation by water molecules. It should be noted that the assignment of triply degenerate overtones is uncertain because of anharmonicity that may result in a splitting of overtones in sub-bands whose separations and relative intensities are difficult to predict. Further work using methane isotopes is certainly needed and may help in a more definitive assignment. In contrast to ν_1 , no splitting due to trapping of CH_4 in the different cages is observed in the $2\nu_4$ spectral region. This may be rationalized by the low signal to noise ratio that prevents the observation of this mode. It should be noted that $2\nu_4$ (assuming a bending overtone assignment) is expected to be shifted

positively in respect to the free gas phase according to the loose-cage–tight-cage model. As discussed above in the case of $2\nu_2$, the model is apparently unable to explain the trends in the bending frequencies of the guests and thus of the bending overtones of methane. Further work is in progress to relate our Raman results to crystallographic and thermodynamic measurements in order to give a better account of the formation and dissociation mechanisms of natural gas hydrates.

4. Summary

Micro-Raman spectroscopy proves to be a powerful tool to analyze detailed spectral features characterizing the enclathrated gas components in the natural gas hydrates. The gas hydrates collected in the different geological settings (geographically and chemically) contain a high methane concentration relative to other minor components that are found slightly dispersed in the samples. They crystallize in a type I cubic lattice structure, as also confirmed from our preliminary synchrotron diffraction results obtained on the ZaiAngo specimen. Presence of type I structure rather indicates a microbial origin for methane, at least for the specimens originating from the West African coast as also corroborated from our previous work (Charlou et al., 2004). However, detailed analysis of microscopic selected areas reveals a variation in the gas distribution among the different specimens. Additional components (like CO_2 and/or H_2S , high hydrocarbons) can be spectroscopically identified in the samples recovered from the West African coast. Evidence exists that their presence has a compositional effect on the relative cage occupancy of the methane. The H_2S and CH_4 spectral contributions in the natural hydrates have been determined by comparison with synthetic hydrates of pure H_2S , CH_4 (from both H_2O and D_2O hosts). Two bands are assigned to overtones of bending of enclathrated CH_4 and are distinct from that of enclathrated H_2S . These results may also be useful to discriminate between the contribution of occluded free methane gas and/or other higher hydrocarbons during analysis of natural hydrates on the sea floor with field Raman spectrometry.

Acknowledgments

The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (CERLA) is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord-Pas de Calais, and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions. Gas hydrates from the Congo–Angola basin and Nigerian margin studied here were collected during the ZAIANGO (ZaiROV-Leg 2 Fluides–December 2000),

and Neris II Projects funded by TOTAL and Ifremer. Gas hydrates from the Norwegian margin were collected on Hakon Mosby Mud Volcano during the ARK XIX/3b expedition in 2003, a cooperation between Alfred Wegener Institute and Ifremer. Thanks go to H. Ondreas (ZaiAngo-Leg 2 Fluides), M. Voisset and G. Floch (NERIS II) and M. Klages and E. Sauter (ARK XIX/3b) and to the scientific parties of these three cruises who's permitted the collection of gas hydrate specimens. We are grateful to the captain, officers, crew of the different research vessels and people in charge on board of sediment coring. We are indebted to P. Dhameincourt and J. Laureyns from LASIR (Lille), B. Champagnon from LPCML (Lyon) for their valuable discussions and time accorded on the LABRAM and XY-DILOR. We are grateful to J. M. Barnola (LGGE) for providing the high pressure cell for the gas hydrate synthesis. K. C. Hester and E. D. Sloan (CHR, Colorado School of Mines) are acknowledged for their helpful discussions. The reviewers are acknowledged for their helpful suggestions.

References

- Brooks, J.M., Kennicutt, M.C., Fay, R.R., McDonald, T.J., 1988. Thermogenic gas hydrates in the gulf of Mexico. *Science* 225, 409.
- Brunsgaard Hansen, S., Berg, R.W., Stenby, E.H., 2001. Raman spectroscopic studies of methane–ethane mixtures as a function of pressure. *Appl. Spectrosc.* 55, 745.
- Brunsgaard Hansen, S., Berg, R.W., Stenby, E.H., 2002. How to determine the pressure of a methane-containing gas mixture by means of two weak Raman bands, ν_3 and $2\nu_2$. *J. Raman Spectrosc.* 33, 160.
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Ondreas, H., Knoery, J., Cochonot, P., Levaché, D., Poirier, Y., Jean-Baptiste, P., Fourré, E., Chazallon, B., 2004. Physical and chemical characterization of gas hydrates and associated methane plumes in the Congo–Angola basin. *Chem. Geol.* 205, 405.
- Chazallon, B., Champagnon, B., Panczer, G., Pauer, F., Klapproth, A., Kuhs, W.F., 1998. Micro-Raman analysis of synthetic air-clathrates. *Eur. J. Mineral.* 10, 1125.
- Chazallon, B., Kuhs, W.F., 2002. In situ structural properties of N_2 -, O_2 - and air-clathrates by neutron diffraction. *J. Chem. Phys.* 117, 308.
- Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., 1990. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd edition. Acad. Press, New York.
- Davidson, D.W., 1973. In: Franks, F. (Ed.), *Water — A Comprehensive Treatise*, vol. 3. Plenum Press, New York.
- Davidson, D.W., Garg, S.K., Gough, S.R., Handa, Y.P., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., Tse, J.S., 1986. Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 619.
- Dubessy, J., Boiron, M.C., Moissette, A., Monnin, C., Sretenskaya, N., 1992. Determination of water, hydrates and pH in fluid inclusions by micro-Raman spectroscopy. *Eur. J. Mineral.* 4, 885.
- Ferraro, J.R., Nakamoto, K., 1994. *Raman Spectrometry*. Academic Press, Inc., London.
- Gutt, C., Asmussen, B., Press, W., Merkl, C., Casalta, H., Greinert, J., Bohrmann, G., Tse, J.S., Hüller, A., 1999. Quantum rotations in natural methane-clathrates from the Pacific sea-floor. *Europhys. Lett.* 48, 269.
- Herzberg, G., 1991. *Molecular Spectra and Molecular Structure. Infrared spectra and Raman spectra of Polyatomic molecules*, vol. II. Krieger publishing company, Malabar, Florida.
- Hester, K.C., White, S.N., Peltzer, E.T., Brewer, P.G., Sloan, E.D., 2006. Raman spectroscopic measurements of synthetic gas hydrates in the ocean. *Mar. Chem.* 98, 304.
- Kisch, H.J., van den Kerkhof, A.M., 1991. CH_4 -rich inclusions from quartz veins in the Valley- and-Ridge province and the anthracite fields of the Pennsylvania Appalachians. *Am. Mineral.* 76, 230.
- Klapproth, A., 2002. *Strukturuntersuchungen an Methan- und Kohlenstoffdioxid-Clathrat-Hydraten*. Universität Göttingen, Doktorarbeit.
- Klapproth, A., Goreschnik, E., Staykova, D., Klein, H., Kuhs, W.F., 2003. Structural studies of gas hydrates. *Can. J. Phys.* 81, 503.
- Kuhs, W.F., Chazallon, B., Radaelli, P.G., Pauer, F., 1997. Cage occupancy and compressibility of deuterated N_2 -clathrate hydrate by neutron diffraction. *J. Incl. Phenom.* 29, 65.
- Kuhs, W.F., Chazallon, B., Klapproth, A., Pauer, F., 1998. Filling isotherms in clathrate hydrates. *Rev. High Pressure Sci. Technol.* 7, 1147.
- Kvenvolden, K.A., 1993. Gas hydrates—geological perspective and global change. *Rev. Geophys.* 31, 173.
- Kvenvolden, K.A., 1998. A primer on the geological occurrence of gas hydrate. In: Henriot, J.P., Mienert, J. (Eds.), *Gas hydrates: relevance to world margin stability and climate change*. Geological Society, London, Special Publication, vol. 137, pp. 9–30.
- Kvenvolden, K.A., 1999. Potential effects of gas hydrate on human welfare. *Proc. Natl. Acad. Sci., U. S. A.* 96, 3420.
- Kvenvolden, K.A., Lorenson, T.D., 2001. The global occurrence of natural gas hydrate. In: Paull, C.K., Dilllon, W.P. (Eds.), *Natural gas hydrates. Occurrence, Distribution and Detection*. Geophysical Monograph, vol. 124. AGU, Columbia, pp. 3–18.
- Kvenvolden, K.A., Claypool, G.E., Threlkeld, C.N., Sloan, E.D., 1984. Geochemistry of a naturally occurring massive marine gas hydrate. *Org. Geochem.* 6, 703.
- Lee, S.-Y., Holder, G., 2001. Methane hydrates potential as a future energy resource. *Fuel Process. Technol.* 71, 181–186.
- McIver, R.D., 1982. Role of naturally occurring gas hydrates in sediment transport. *AAPG Bull.* 66, 789.
- Milkov, A.V., Vogt, P.R., Crane, K., Lein, A.Y., Sassen, R., Cherkashev, G.A., 2004. Geological, geochemical, and microbial processes at the hydrate-bearing Hakon Mosby mud volcano: a review. *Chem. Geol.* 205 (3–4), 347.
- Miller, S.L., 1969. Clathrate hydrates of air in Antarctic ice. *Science* 134, 489.
- Nakamoto, K., 1978. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed. J. Wiley & Sons, New York.
- Nisbet, E., 1990. The end of the ice age. *Can. J. Earth Sci.* 27, 148.
- Paull, C.K., Ussler, W., Dillon, W., 1991. Is the extent of glaciation limited by marine gas-hydrates. *Geophys. Res. Lett.* 18, 432.
- Pimentel, G.C., Charles, S.W., 1963. Infrared spectral perturbations in matrix experiments. *Pure Appl. Chem.* 7, 111.
- Richardson, H.H., Wooldridge, P.J., Devlin, J.P., 1985. FT-IR spectra of vacuum deposited clathrate hydrates of oxiran H_2S , THF, and ethane. *J. Phys. Chem.* 83 (9), 4387.
- Rosasco, G.J., Roedder, E., 1979. Application of a new Raman microprobe spectrometer to non-destructive analysis of sulphate and other ions in individual phases in fluid inclusions in minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1907.
- Sassen, R., McDonald, I.R., 1994. Evidence of structure H hydrate, Gulf of Mexico continental slope. *Org. Geochem.* 22, 1029.

- Savoie, B., Cochonat, P., et al., 2000. Structure et évolution récente de l'éventail turbiditique du Zaïre: premiers résultats scientifiques des missions d'explorations ZaïAngo 1 et 2 (marge Congo–Angola). *C. R. Acad. Sci., Ser. 2, Sci., Terre Planètes*, 331, pp. 211–220.
- Schicks, J., Erzinger, J., Ziemann, M.A., 2005. Raman spectra of gas hydrates — differences and analogies to ice Ih and (gas saturated) water. *Spectrochim. Acta, Part A* 61, 2399.
- Schröter, H.W., Klöckner, H.W., 1979. Raman scattering cross sections in gases and liquids. In: Weber, A. (Ed.), *Raman spectroscopy of gases and liquids*. Springer–Verlag, Berlin, pp. 123–137.
- Shoji, H., Langway, C.C., 1982. Air hydrate inclusions in fresh ice core. *Nature* 298, 548.
- Stackelberg, M.v., 1949. Feste Gashydrate. *Naturwissenschaften* 36, 327.
- Subramanian, S., Sloan, E.D., 2002. Trends in vibrational frequencies of guests trapped in clathrate hydrate cages. *J. Phys. Chem. B* 106, 4348.
- Sum, A.K., Burruss, R.C., Sloan, E.D., 1997. Measurements of clathrate hydrates via Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 101, 7371.
- Takeya, S., Kida, M., Minami, H., Sakagami, H., Hachikubo, A., Takahashi, N., Shoji, H., Soloviev, V., Wallmann, K., Biebow, N., Obzhirov, A., Salomatin, A., Poort, J., 2006. Structure and thermal expansion of natural gas clathrate hydrates. *Chem. Eng. Sci.* 61, 2670.
- Tulk, C.A., Ripmeester, J.A., Klug, D.D., 2000. The application of Raman spectroscopy to the study of gas hydrates. *NYAS* 912, 859.
- Uchida, T., Hirano, T., Ebinuma, T., Narita, H., Gohara, K., Mae, S., Matsumoto, R., 1999. Raman spectroscopic determination of hydration number of methane hydrates. *Env. Energy Eng.* 45, 12.
- Udachin, K.A., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., 2001. Structure, composition and thermal expansion of CO₂ hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements. *J. Phys. Chem. B* 105, 4200.
- van der Waals, J.H., Platteuw, J.C., 1959. Clathrate solutions. *Adv. Chem. Phys.* 2.
- Wilson, L.D., Tulk, C.A., Ripmeester, J.A., 2002. Instrumental techniques for the investigation of methane hydrates: cross-calibrating NMR and Raman spectroscopy data. *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama*, pp. 614–618.
- Wopenka, B., Pasteris, J.D., Freeman, J.J., 1990. Analysis of individual fluid inclusions by Fourier transform infrared and Raman microspectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 519.
- Yousuf, M., Qadri, S.B., Knies, D.L., Grabowski, K.S., Coffin, R.B., Pohlman, J.W., 2004. Novel results on structural investigations of natural minerals of clathrate hydrates. *Appl. Phys. A* 78, 925.



Authors

B. Chazallon (a), C. Bourry (b),
J.L. Charlou (b), J.P. Donval (b),
M. Brunelli (c), C. Focsa (a)
(a) PhLAM, UMR CNRS 8523, FR-
CNRS 2416, University Lille 1
(France),
(b) Géochimie et Métallogénie,
Géosciences Marines, IFREMER Brest
(France)
(c) ESRF

Natural gas hydrates investigated by X-ray synchrotron diffraction

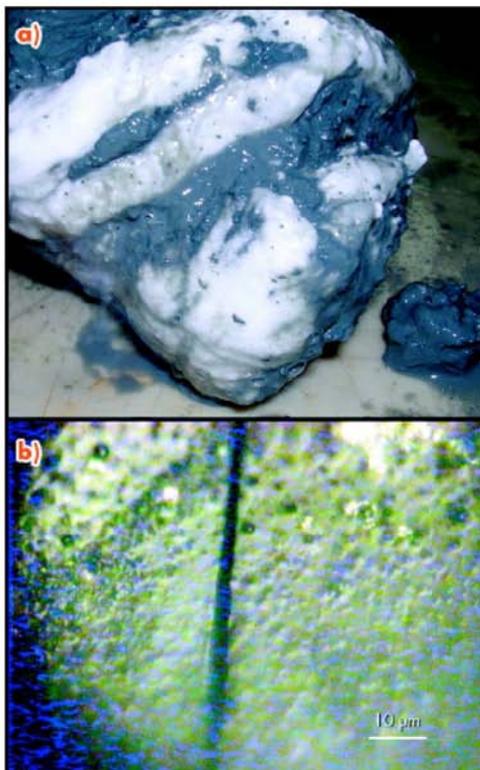
Gas-hydrates (clathrates) are crystalline inclusion compounds that occur naturally on Earth, where suitable conditions of high pressure and low temperature prevail. These conditions are encountered in marine sediments mainly offshore along continental margins, and to a lesser extent in polar regions (permafrost). Methane is present in huge amounts in these hydrates, estimated to 10000 Gt, which exceeds by far the other known fossil energy sources of coal, oil and gas. They will be of major economic interest in the future once techniques for their safe extraction are established. Consequently, natural gas hydrates continue to attract increasing attention from the gas industry because of their potential as an energy resource. In contrast to their potential benefits to mankind, their role has been repeatedly quoted in geological hazards, or global climate change. Different scenarios explain the possible role of hydrates in past and future global climate

change because of the potentially enormous greenhouse feedback effect of released methane. Information about their occurrence in natural environments is of prime importance in order to establish relationships between climate change and gas hydrates, to elucidate the mechanism of gas hydrates' involvement in geo-hazards or to exploit the natural gas from hydrates profitably. This supposes a knowledge of how gas hydrates exists in the natural environment, their structural type, composition, their stability fields (p-T) etc.

We have used X-ray synchrotron diffraction to investigate the structure and thermal properties of natural samples. Gas hydrates have been recovered during the ZAIANGO cruise (ZAIROV-Leg 2 Dec. 2000, TOTAL - IFREMER) by gravity coring at 3160 m water depth in the Congo-Angola basin [1]. Other specimens were retrieved during the NERIS II campaign (Dec. 2004) at water depths between 1147 and 1203 m in the deep province of the Niger delta (Gulf of Guinea) (Figure 1). The powder data were recorded at beamline ID31 which allowed high-quality powder-diffraction patterns to be obtained with a typical resolution of $\Delta d/d \sim 10^{-4}$. The physical (structure) and chemical properties of the gas hydrates can be preserved at low temperature (~ 90 K) and the thermal properties can be studied under controlled conditions.

The natural gas hydrates consist of mixed crystalline phases: ice Ih (hexagonal) and a cubic lattice structure I (sl), which is the most common structure adopted by natural specimens. Hydrocarbon gases in hydrates originate generally from two sources: biogenic and thermogenic. Our previous study using different laboratory techniques confirmed that the presence of sl is associated with methane (the major gas component) originating from microbial CO₂ reduction [1]. Hydrates of thermogenic origin (generally composed of higher hydrocarbons) are generated at high temperature in the deep sediment at

Fig. 1: a) Natural gas hydrate from the African margin decomposing at atmospheric conditions; b) Microscopic view of the gas hydrates from African margin preserved at 113 K.



~ 1000 to 2000 m (or even deeper) below the sea floor. Their structure generally differs from sl. However, they can also form near the sea floor when associated with fluid and seepage.

Figure 2 displays the lattice constants of the Congo-Angola and Niger specimens ($a = 11.8646$ (39) Å and $a = 11.8619$ (23) Å, respectively) at ~ 90 K [2]. They are comparable but not identical to those obtained for sl natural hydrates from Cascadia margin in the Pacific, Okhotsk Sea and synthetic methane hydrates [3]. The differences in lattice constants between natural specimens collected at different geological sites may reflect the mixing of methane with components like H₂S, CO₂ and non-methane gases identified spectroscopically in the structure [4].

Another point investigated here is the thermal evolution of the lattice expansion. Gas hydrates are known to present unusual thermophysical properties when compared to ice. They appear to depend on the interactions of guests molecules with the water host lattice. We confirmed that the thermal expansivity is much larger than that of ice, especially below 200 K. Furthermore, it tends to become reduced as temperature increases up to

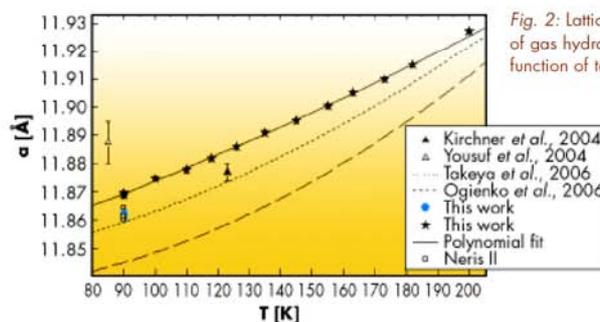


Fig. 2: Lattice expansion of gas hydrates as a function of temperature.

the hydrate decomposition temperature [2]. Conversely, at lower temperature, the thermal expansivity is much larger than compared to ice. This is attributed to a perturbation of the vibrational motions of the water molecules that experience a large anharmonic potential due to strong interaction with the guests.

In conclusion, valuable structural information can be obtained on well-preserved natural hydrates. We suggest that non-methane gas components present in small proportions affect the lattice dimension of the sl structure to a small extent. Moreover, the derived thermal expansion coefficients show comparable values with those reported for synthetic methane hydrates at low temperature and tends to reach thermal expansion of ice at higher temperature.

References

- [1] Charlou *et al.*, *Chem Geol.* **205**, 405 (2004).
- [2] Bourry *et al.*, *Geophys. Res. Lett.* (2007) *in press*.
- [3] Yousuf *et al.*, *Appl. Phys. A* **78**, 925-939 (2004); Takeya *et al.*, *Chem. Eng. Sci.* **61**, 2670-2674 (2006); Ogienko *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2840-2846 (2006).
- [4] Chazallon *et al.*, *Chem. Geol.* **244**, 175 (2007).

Unusual microstructure modification in biogenic crystals under annealing

Biogenic crystals are crystals produced by living organisms. They attract a lot of attention because of their fascinating microstructures and superior properties [1]. The interrelation between a material's microstructure and its properties is of great interest for materials science and engineering. Impressive examples include our ability to control the strength of metals and alloys by annealing-mediated grain size, and band gap engineering in semiconductor thin films by lattice-mismatch-mediated interfacial strains. Unique methods of controlling microstructure and, hence, crystal properties also exist in nature. In fact, organisms can control the polymorphism,

morphology, and orientation of crystalline blocks in biogenic crystals by means of organic macromolecules deeply involved in the biomineralisation process. Very recently it was shown that even the atomic structure of biogenic ceramics can be slightly different when compared to the structure of their geological counterparts [2]. In fact, the aragonite and calcite polymorphs of calcium carbonate extracted from various mollusc shells exhibited anisotropic distortions of the crystalline lattice of about 0.1–0.2% [3], which are rather high for ceramic materials. These distortions (lattice strains) are effectively relieved at surprisingly low annealing temperatures of about 150–200°C.

Principal publication and authors

B. Pokroy (a), A. Fitch (b), E. Zolotayabko (a), *Advanced Materials* **18**, 2363 (2006); *Crystal Growth & Design* **7**, 1580 (2007).
(a) Department of Materials Engineering, Technion, Haifa (Israel)
(b) ESRF

Annexe VI : Liste des communications orales

Bourry, C., J.L. Charlou, J.P. Donval, C. Focsa, and B. Chazallon (2007), Molecular and dissociation studies of natural gas hydrates collected from different oceanic environments, *AGU Fall Meeting*, San Francisco, California, December 10-14.

Bourry C., J.L. Charlou, J.P. Donval, L. Ruffine, J.P. Foucher, B. Chazallon, M. Moreau, and M. Brunelli (2008), bubble and gas hydrate characterization in marine sediments from contrasted geological environments, *9th International Conference on Gas in Marine Sediments*, Bremen, Germany, September 15-19.

Annexe VII : Liste des posters

Bourry, C., J.L. Charlou, J.P. Donval, C. Focsa, and B. Chazallon, (2006), Structural investigations of natural gas hydrates collected in different margin sediments using Synchrotron diffraction, *EGU General Assembly*, Vienna, Austria, April 2-7.

Bourry, C., B. Chazallon, J.L. Charlou, J.P. Donval, H. Ondreas, and M. Voisset (2006), Comparative structural studies of natural gas hydrates collected from different sites by X-ray Synchrotron diffraction, *5th International Workshop on Methane Hydrate Research and Development*, Edinburgh, U.K, October 9-12.

Bourry, C., J.L. Charlou (2006), Origine, formation et stabilité d'hydrates de gaz naturels d'environnements géologiques différents, *Doctoriales de Bretagne*, Landerneau, France, November 12-17.

Bourry, C., J.L. Charlou, J.P. Donval, C. Chaduteau, B. Chazallon, and C. Focsa (2007), Characterization of gas hydrates and geochemistry of pore waters in sediments from the Storegga slide and Hakon Mosby Mud Volcano - Results from the Vicking cruise (2006) on the Norwegian margin, *HERMES 2nd Annual Meeting*, Faro, Portugal, March 25-30.

Bourry, C., J.L. Charlou, J.P. Donval, C. Chaduteau, B. Chazallon, J.P. Foucher, and H. Nouzé (2007), Geochemistry of pore waters and natural gas hydrates collected from the Norwegian margin - preliminary results from the Vicking cruise (2006) on Storegga slide and Hakon Mosby Mud Volcano, *EGU General Assembly*, Vienna, Austria, April 15-20.

Bourry, C., J.L. Charlou, J.P. Donval, J.P. Foucher, H. Nouzé, C. Focsa, and B. Chazallon, (2008), Physical properties of natural gas hydrates collected from Hakon Mosby Mud Volcano and dissociation study by Raman spectroscopy, *HERMES 3rd Annual Meeting*, Faro, Portugal, March 31 – April 04.

Bourry, C., J.L. Charlou, J.P. Donval, P. Henry, L. Geli, and B. Chazallon (2008), Raman spectroscopic study of new gas hydrates collected from the Marmara sea, *EGU General Assembly*, Vienna, Austria, April 13-18.

Autres contributions

Chazallon B., C. Focsa, J. L. Charlou, J. P. Donval, C. Bourry, E. Sauter, D. Levaché, Comparative studies of natural gas hydrates collected at different sites by micro-Raman scattering, *Fifth International Conference on Gas Hydrates*, Trondheim, Norway, June 13-16, 2005.

Charlou, J. L.; Donval, J. P.; Bourry, C.; Chaduteau, C.; Lanteri, N.; Bignon, L.; Foucher, J. P.; Nouze, H. Gas bubbles and gas hydrates sampling from Hakon Mosby Mud Volcano – Preliminary results – VICKING cruise (2006), *EGU General Assembly*, Vienna, Austria, 2007.

Charlou J. L., C. Bourry, J. P. Donval, L. Ruffine., Hydrates de gaz en domaine sédimentaire océanique - Caractérisation physique et géochimique, Atelier "Clathrates" Université de Rennes, 13-14 Mars 2008.

Charlou J. L., J. P. Donval, L. Ruffine, C. Bourry, P. Jean-Baptiste, B. Chazallon, Natural gas hydrates from different marine environments. Physical and geochemical characterization. Session OS25-Methane flux from naturally occurring marine gas hydrates, *AGU Fall Meeting*, San Francisco, 14-19 December 2008.

Ruffine L., J. P. Donval, C. Bourry, J. L. Charlou, D. Birot, G. Bayon, J. Etoubleau, J. C. Caprais, B. Klein, M. Voisset, L. Geli, Physicochemical characteristics of marine gas hydrates from two different geographic areas: a case study of two different structures. Session OS25-Methane flux from naturally occurring marine gas hydrates, AGU Fall Meeting, San Francisco, 14-19 December 2008.

Poster présenté à l'EGU General assembly (2006)

EGU06-A-04765

Structural investigations of natural gas hydrates issued from different margin sediments using Synchrotron diffraction

C. Bourry¹, J.L. Charlou¹, J.P. Donval¹, C. Focsa², B. Chazallon²

1. Département Géosciences Marines, laboratoire de Géochimie et métallogénie, IFREMER, Centre de Brest, 29280 Plouzané, France
 2. Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules PSLAM (CERLA), Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France



European Geosciences Union
 General assembly 2006
 Vienna, Austria, 02-07 april 2006

Natural methane hydrates occur globally in marine sediments or in permafrost regions where conditions of sufficiently high concentration of natural gas, high pressure and low temperature are combined. These compounds have recently generated considerable interest because they represent the largest accumulation of natural gas on Earth: methane trapped in clathrates correspond to more than 50% of the world's recoverable reserve of organic carbon. The knowledge of physical properties of natural gas hydrates is important for exploitation and for understanding of formation and dissociation rates, and stability fields.

Specimens of methane hydrate issued from three different environments were analysed by Raman spectroscopy and high-resolution powder X-ray diffraction measurements using the Synchrotron radiation at ESRF on ID31 in Grenoble (France) to determine their structure (type I, II or II structure), and the evolution of their lattice parameters and the relative abundance of hydrate in the samples versus temperature.

Nigeria Basin (Nerts II cruise, 2004)
Congo-Angola Basin (ZAI-ROY cruise, 2000)
Norwegian Margin Hakon Mosby Mud Volcano

Methane Hydrate

MICRO-RAMAN SPECTROSCOPY

Nigerian Margin Congo-Angola Margin Hakon Mosby Mud Volcano

The three natural methane hydrates crystallize in the type I cubic lattice structure

SYNCHROTRON DIFFRACTION

ESRF Operation

ID31 Characteristics:

Energy Range	5 KeV to 40 KeV
Wavelength	2.48 Å to 0.31 Å
Incident beam size	5 mm x 1 mm
Precision of diffractometer	Sensitivity to movement of 5.10 ⁻⁷
Detector	9 scintillation detectors preceded by a Ge 111 analyser crystal
Analysis temperature with cold nitrogen gas blowers	80 K to 373 K

Synchrotron diffraction study at 80 K:

The quartz capillaries containing hydrates samples from Congo-Angola margin and Nigerian margin were placed horizontally with a spin speed set to -1 Hz. The structural analysis was performed using the program GSAS. All the 768 reflexions were indexed in the full-pattern structure refinement, with two independent phases: Type I clathrate and Ice Ih.

Congo-Angola margin

Nigerian margin

Analysis conditions:

Wavelength	$\lambda = 0.80022 \text{ \AA}$
Range	$1^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$
$\Delta(2\theta)$ step	0.005°
Wavelength	80 K

The refinement of the hydrate parameters for two samples from the Congo-Angola margin gives:

Sample	Hydrate lattice parameter	W _{ph}	R _p
ZA_06	11.84779 (27) Å	0.9581	0.0322
ZA_12	11.87883 (33) Å	0.9726	0.0426

The refinement of the hydrate parameters for three samples from the Nigerian margin gives:

Sample	Hydrate lattice parameter	W _{ph}	R _p
NE_06	11.81187 (221) Å	0.9467	0.0341
NE_09	11.85583 (49) Å	0.8566	0.0379
NE_11	11.81828 (19) Å	0.8538	0.0368

We can first note the difference of lattice parameter between the samples collected from the same site. This difference can result from heterogeneity of hydrate composition. On the other hand, the difference between lattice constants for hydrate from the Congo-Angola margin and the Nigerian margin can be explained by the presence of CO₂ and C₂H₆ in the samples ZA_06 and ZA_12 (CO₂: 0.81%, C₂H₆: 0.043%, Charlou et al. (2004)). These gases have radius more important than CH₄ (5.1 Å for CO₂, 5.1 Å for C₂H₆ and 4.3 Å for CH₄) and they can act upon the lattice constant of hydrate.

Evolution of hydrate relative abundance versus temperature

Diffraction patterns of hydrate from the Congo-Angola margin were collected at 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180 and 200 K. The amount of hydrate decreased whereas the amount of ice increased: dissociated CH₄ hydrate likely transformed into Ice Ih as it released CH₄ gas.

Evolution of hydrate lattice constant versus temperature

The lattice constant of natural hydrate increase with temperature and was fitted to the following function of temperature from 90 to 200 K: $a(T) = 11.84067 + 2.9 \times 10^{-7} T - 6.556 \times 10^{-10} T^2$

The linear thermal expansion for this natural hydrate is determined for three temperatures: $\beta = 1/a(T) \times da(T)/dT$

T (K)	100	150	200
β (K ⁻¹)	36×10^{-7}	42×10^{-7}	47×10^{-7}

The obtain results are intermediate between synthetic samples (Kirchner et al. (2004)) and natural samples containing 97.4% CH₄, 2.7% H₂S, and CO₂, C₂H₆ and C₃H₈ traces (Yousaf et al. (2004)). Slight differences between hydrate composition can be determined by high resolution synchrotron diffraction.

Conclusion

The Crystal structure and thermal properties of natural methane hydrates were analysed using Raman spectroscopy and Synchrotron diffraction measurements. These studies contribute to understand the formation and dissociation mechanisms of natural gas hydrates. Nevertheless, future progress in this understanding is closely depending on the ability to recover new specimens. Raman spectroscopy and X-ray diffraction by Synchrotron radiation appear to be powerful tools to characterize the molecular structure and contribute to know the origin, the formation and the stability of gas hydrates in sediments.

Acknowledgements

This project is partly funded by IFREMER and European FP5/FP6 program. The authors thank M. Bouffé (ESRF) for her contribution to the diffraction experiment and ESRF for her time and support. Thanks also go to other scientists (M. Saito, H. Oshima, M. Kikuchi, application officers, crew and the student partners of the different centers where permitted the collection of the gas hydrates.

References

Charlou, J.L., Charlou, J.L., Bonnaud, J.P., Bonnaud, J., Saito, H., Oshima, H., 2004. Compositional evolution of natural gas hydrates collected at different sites in marine basins containing the Permo-Triassic boundary. *Journal of Geology*, 112, 101-110.
 Kirchner, J., Saito, H., Oshima, H., Bonnaud, J., Bonnaud, J.P., Bonnaud, J., Saito, H., Oshima, H., 2004. Physical and chemical properties of natural gas hydrates collected from the Congo-Angola Basin (ZAI-ROY cruise, 2000). *Physical and Chemical Properties of Natural Gas Hydrates*, 101-110.
 Yousaf, S., Oshima, H., Saito, H., Bonnaud, J., Charlou, J.L., Bonnaud, J.P., Bonnaud, J., Saito, H., Oshima, H., 2004. Synthesis and characterization of natural gas hydrates. *Journal of Geology*, 112, 111-120.
 Yousaf, S., Oshima, H., Saito, H., Bonnaud, J., Charlou, J.L., Bonnaud, J.P., Bonnaud, J., Saito, H., Oshima, H., 2004. Synthesis and characterization of natural gas hydrates. *Journal of Geology*, 112, 121-130.

Poster présenté au 5^e Workshop international sur les hydrates de gaz, Recherche et Développement (2006)



Ifremer

X-ray Synchrotron diffraction : a powerful tool for structural investigations of natural gas hydrates



5th International Workshop on Methane Hydrate Research and Development

C. Bourry¹, B. Chazallon², J.L. Charlou¹, J.P. Donval¹, C. Focsa², H. Ondreas¹, M. Voisset¹
¹ Département Géosciences Marines, IFRIMER, Centre de Brest, 29280 Plouzané, France
² Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules PHLAM (CERLA), Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France



INTRODUCTION

The expulsion of methane as free gas (bubbles) from marine sediments can be observed on different sites. If the gas concentration is high enough in sediments, at low temperature and high pressure, methane can be trapped in water cages to form gas hydrates. Natural methane hydrates have recently generated considerable interest as a possible source of energy or as a potential gas hazard. At present, large reservoirs of gas hydrates have been described and we are actively involved in the study of processes governing their origin, formation and stability. The physical properties of natural methane hydrates (important to establish their formation / dissociation rates and stability field) are function of their structure and composition. It is so important to focus our attention on structural investigations of these natural minerals.

Specimens of methane hydrates issued from two different environments were studied in a previous work by Raman Spectroscopy (Chazallon et al., 2006). We present in this new study the results of their structural analysis by high-resolution powder X-ray diffraction measurements using the Synchrotron radiation at ESRF in Grenoble (France). We determined their structure (type I, II or H structure), and the evolution of their lattice parameters and the relative abundance of hydrate in the samples versus temperature.



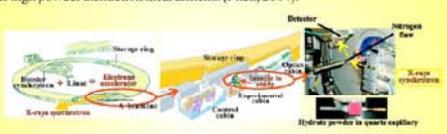
Nigerian Basin
(Ners II cruise, 2004)



Congo-Angola Basin
(ZAI-ROV cruise, 2000)

ESRF OPERATION

The synchrotron light produced at ESRF consists largely of very "bright" X-ray as thin as a hair and very intense. An idealized optical arrangement and the bank of nine scintillation detectors are responsible for the high angular (2θ) and energy resolution of the beam line, and offer high powder diffraction measurements (Fitch, 2004).



The quartz capillaries containing hydrates samples were placed horizontally with a spin speed set to ~ 1 Hz

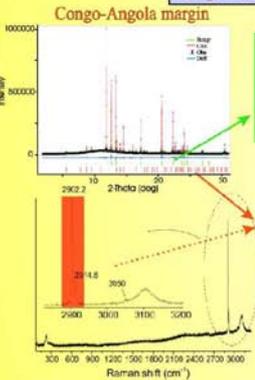
ID31 Characteristics :	
Energy range	5 KeV to 40 KeV
Wavelength	2.48 Å to 0.31 Å
Incident beam size	5 mm x 1 mm
Precision of diffractometer	Native to movement of 5.10 ⁻⁶
Detectors	9 scintillation detectors preceded by a Ge 111 analyzer
Analysis temperature with cold-nitrogen-gas flow	80 K to 373 K

SYNCHROTRON DIFFRACTION STUDY AT 80 K

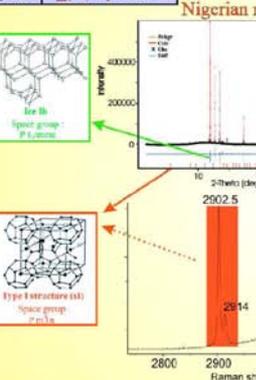
Analyse conditions :

Wavelength: $\lambda = 0.80022 \text{ \AA}$ Temperature: 80 K
 Range: $1^\circ < 2\theta < 80^\circ$ $\Delta(2\theta)$ step: 0.005°

Congo-Angola margin



Nigerian margin



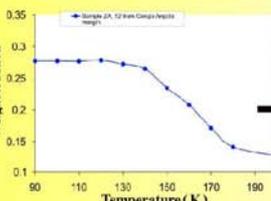
CONGO-ANGOLA MARGIN			
Sample	Hydrate lattice parameter	Wrp	Rp
ZA_06	11.867770 (23) Å	0.0594	0.0322
ZA_12	11.870035 (33) Å	0.0726	0.0426
Small Cages occupancy : 89.3 %			
NIGERIAN MARGIN			
Sample	Hydrate lattice parameter	Wrp	Rp
NE_06	11.861187 (22) Å	0.0487	0.0541
NE_09	11.865385 (09) Å	0.0566	0.0370
NE_11	11.861828 (59) Å	0.0530	0.0368
Small Cages occupancy : 96.6 %			

Refinement of the hydrate parameters for samples from the Congo-Angola margin and Nigerian Margin

We can note in a first time the difference between lattice constants for hydrates from the Congo-Angola margin and the Nigerian margin. This difference can be explained by the presence of CO₂ and C₂H₆ in the samples ZA_06 and ZA_12 (CO₂: 0.81%, C₂H₆: 0.043%, Charlou et al., 2004). These gases have radius more important than CH₄ (5.1 Å for CO₂, 5.1 Å for C₂H₆ and 4.3 Å for CH₄) and they can act upon the lattice constant of hydrate. We can also note the difference of lattice parameter between the samples collected from the same site which can result from heterogeneity of hydrate composition.

EVOLUTION OF THE HYDRATES STRUCTURE WITH TEMPERATURE

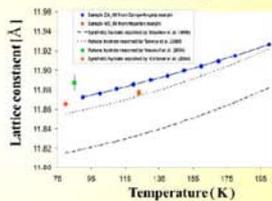
Evolution of relative abundance versus temperature :



Diffraction patterns of hydrate from the Congo-Angola margin were collected at 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180 and 200 K

The amount of hydrate decreased whereas the amount of ice increased: dissociated CH₄ hydrate likely transformed into Ice Ih as it released CH₄.

Evolution of hydrate lattice constant versus temperature :



The lattice constant of natural hydrate increased with temperature and was fitted to the following function of temperature from 90 to 200 K:

$$a(T) = 11.84067 + 2.9 \times 10^{-4} T + 6.866 \times 10^{-7} T^2$$

The linear thermal expansion for this natural hydrate is determined for three temperatures:

T (K)	100	150	200
β (K ⁻¹)	36 × 10 ⁻⁶	42 × 10 ⁻⁶	47 × 10 ⁻⁶

The obtain results between synthetic samples (Kirchner et al., 2004) and natural samples containing 97.4% CH₄, 2.7% H₂S, and CO₂, C₂H₆ and C₃H₈ traces (Youssef et al., 2004).

Slight differences between hydrate composition can be determined by high resolution synchrotron diffraction.

CONCLUSION

The crystal structure and thermal properties of natural methane hydrates were analysed by synchrotron diffraction measurements. These studies contribute to understand the formation and dissociation mechanisms of natural gas hydrates. Nevertheless, futur progress in this understanding is closely depending on the studies of new specimen recovered during the Vicking cruise in Norwegian sea on Håkon Mosby mud volcano.

X-ray diffraction by Synchrotron radiation appears to be a powerful tool to characterize the molecular structure and contributes to know the origin, the formation and the stability of gas hydrates in sediments.

Acknowledgements

This project is partly funded by IFRIMER, TOTAL and European HERMES program. The authors thank M. Brunelli (ESRF) for his contribution in the diffraction experiment and ESRF for beam time and support. Thanks also go to captains, officers, crew and the scientific parties of the different cruises whose permitted the collection of the gas hydrates.

References

Bourry C., Chazallon B., Charlou J.L., Donval J.P., Focsa C., Ondreas H., Voisset M. Structural investigations of natural gas hydrates by X-ray synchrotron diffraction (preparation)
 Charlou J.L., Donval J.P., Focsa C., Ondreas H., Voisset M., Chazallon B., Levallois D., Prieux Y., Youssef M., Focsa C., Chazallon B. The ID31 beamline at ESRF. Physica Scripta T144, 2004
 Chazallon B., Focsa C., Charlou J.L., Bourry C., Ondreas H., Voisset M. Structural investigations of natural gas hydrates by X-ray synchrotron diffraction. Chemical Engineering Science, 2006
 Fitch A.N., 2004. The High Resolution Powder Diffraction Beam Line at ESRF. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology 109, 141-142
 Kirchner M., T. Boser R., Böhmer W.E., Sponner E.R. 2004. Gas Hydrate Single-Crystal Structure Analysis. Journal of the American Chemical Society 126, 5497-5512
 Ripstein G.P., Tsai I.S., Tsai C.A., Kucenas B., Robinson V.E. 1998. Effect of oil-soluble surfactant on the stability of natural gas hydrates in aqueous systems. Chemical Physics Letters, 282, 107-114
 Takaue S., Kida M., Mizuno H., Sakaguchi H., Hoshino A., Tsubouchi N., Sugi H., Sakawa Y., Watanabe K., B. Boser R., Ondreas H., Voisset M., Charlou J.L. 2006. Structure and Thermal Expansion of Natural Gas Hydrates. Chemical Engineering Science, 2016-2018
 Youssef M., Chazallon B., Bourry C., Focsa C., Voisset M., Ondreas H., Voisset M. 2004. New results on the structure and composition of natural methane hydrates. Applied Physics A, 76, 123-129

ORIGINE, FORMATION ET STABILITÉ D'HYDRATES DE GAZ NATURELS D'ENVIRONNEMENTS DIFFÉRENTS

Christophe Bourry

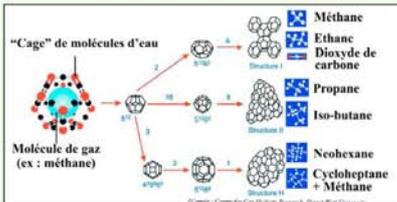
Sous la direction de Jean Luc Charlou

Laboratoire de Géochimie et Métallogénie, IFREMER Centre de Brest



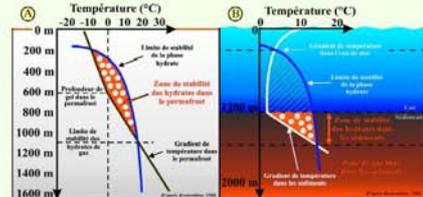
Objectif de la thèse : Etablir une étude complète et comparative de plusieurs hydrates de gaz en dressant un inventaire de leurs caractéristiques physiques, chimiques, géochimiques et thermodynamiques afin de mieux comprendre les processus gouvernant leur **ORIGINE**, leur **FORMATION** et leur **STABILITÉ**.

QU'EST-CE QU'UN HYDRATE DE GAZ ?



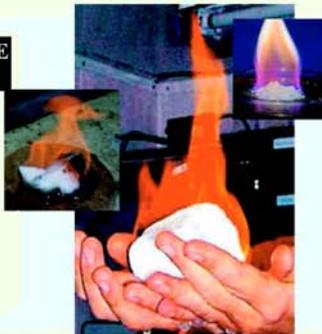
Il existe trois structures possibles d'hydrates dépendant de la taille des molécules de gaz piégées.

Les hydrates de gaz sont des composés solides ressemblant à de la glace au sein desquels sont piégées des molécules de gaz. On les trouve dans les sédiments marins et dans le permafrost, où la pression est suffisamment élevée et la température basse, et où la concentration en gaz est suffisante.



Conditions de stabilité des hydrates naturels :
A : Dans le permafrost B : Dans les sédiments marins

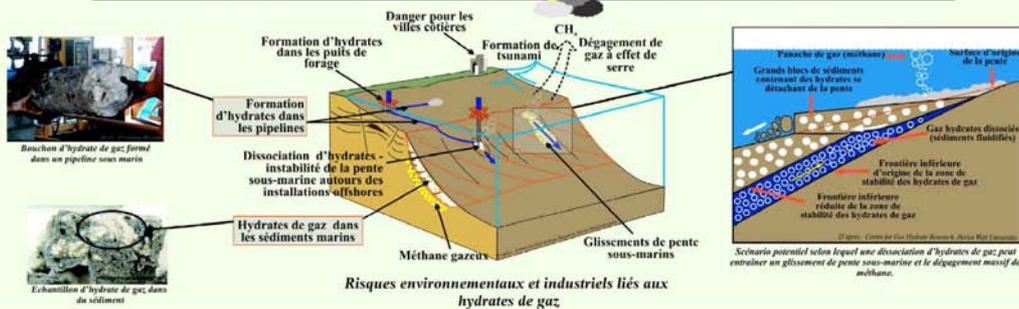
LES HYDRATES DE GAZ, UNE ÉNERGIE "CONGELÉE" CONSIDÉRABLE...



... MONDIALEMENT RÉPARTIE.

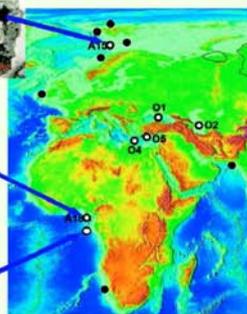


LES HYDRATES DE GAZ, UN RISQUE INDUSTRIEL ET ENVIRONNEMENTAL :



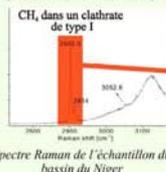
ÉTUDE COMPLÈTE ET COMPARATIVE DE TROIS HYDRATES DE GAZ D'ENVIRONNEMENTS DIFFÉRENTS :

Marge norvégienne
Volcan de boue Hakon Mosby
(mission Vicking, 2006)

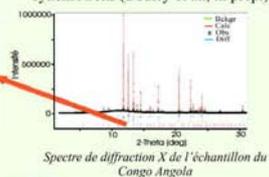


● Caractérisation physique : détermination de la structure moléculaire :

- par spectroscopie Raman (Chazallon et al., 2006) :



- par analyses en diffraction de rayons X synchronons (Bourry et al., in prep.)



● Caractérisation géochimique des hydrates et des sédiments associés :

- Composition chimique du gaz piégé et de l'eau résiduelle : détermination de l'origine, de la structure et des conditions de formation et de stabilité des hydrates.

● Etude des propriétés thermodynamiques des hydrates :

- Etude de cinétique de dégradation de hydrates : détermination des propriétés de ces hydrates, nécessaires à la prévision de la stabilité des pentes sous-marines.

➔ Etude des processus gouvernant leur **ORIGINE**, **FORMATION** et **STABILITÉ** sur les marges.



CHARACTERIZATION OF GAS HYDRATES AND GEOCHEMISTRY OF PORE WATERS IN SEDIMENTS FROM STOREGGA SLIDE AND HAKON MOSBY MUD VOLCANO - PRELIMINARY RESULTS FROM THE VIKING CRUISE (2006) ON THE NORWEGIAN MARIGIN.

C. Bourry¹, J.L. Charlou¹, J.P. Donval¹, C. Chaduteau¹, B. Chazallon², J. P. Foucher¹, H. Nouzé¹

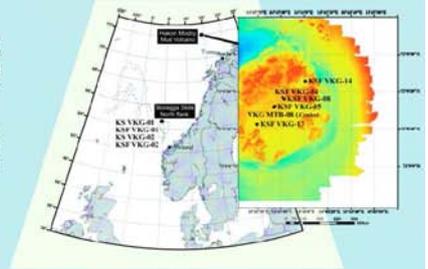
¹ Département Géosciences Marines, IFREMER, Centre de Brest, 29280 Plouzané, France

² Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules PSLAM (CERLA), Université Lille 1, UMR CNRS 8523, CERLA, 59655 Villeneuve d'Ascq, France



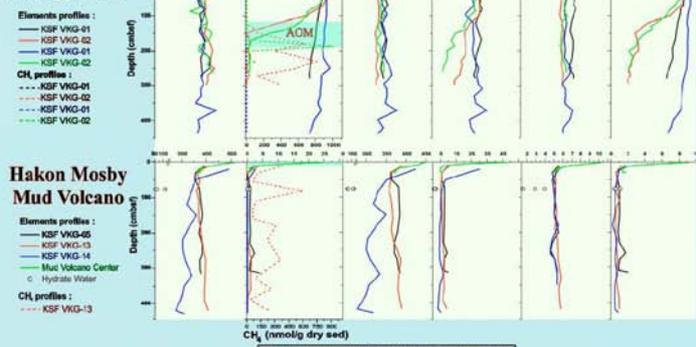
The Viking cruise, a multi disciplinary study of fluid escape features (pockmarks and mud volcanoes) off Norway, was conducted on the Storegga slide and Hakon Mosby Mud Volcano (HMMV) where large quantities of methane (CH₄) are trapped in shallow sediments as free gas, dissolved gas or gas hydrates. The geochemistry of pore waters and gas hydrates collected from gravity cores was studied by ion chromatography for major elements (Cl, SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ and K⁺) and by ICP MS for trace elements.

In previous work, structure of gas hydrates specimen from HMMV was characterized by Raman spectroscopy (Chazallon et al., submitted) and we focused this new study on the determination of the dissociation temperature and kinetics of degradation for new natural samples collected during the Viking cruise. These characteristics depend on the particles size and are important to establish their formation / dissociation rates and stability field.

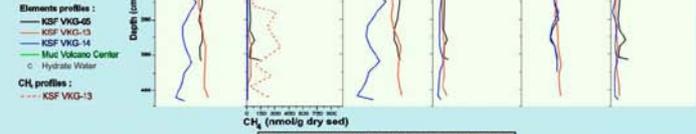


GEOCHEMISTRY OF PORE WATERS AND HYDRATE WATER

Storegga slide



Hakon Mosby Mud Volcano



Depth (cm)	Hydrate water KSF VIK-01	Hydrate water KSF VIK-02	Hydrate water KSF VIK-04	Pure water mud volcano
100	0.188	0.273	0.311	0.413
90	2.7	1.68	1.27	2.8
80	3.8	4.46	3.46	4.2
70	3	4.2	4.3	3.1
60	35.1	59.3	34.8	102.8
50				131.2

Depth (cm)	Hydrate water KSF VIK-05	Hydrate water KSF VIK-06	Hydrate water KSF VIK-07	Hydrate water KSF VIK-08	Hydrate water KSF VIK-09	Hydrate water KSF VIK-10	Hydrate water KSF VIK-11	Hydrate water KSF VIK-12	Hydrate water KSF VIK-13	Hydrate water KSF VIK-14	Pure water mud volcano
100	1.05	0.546	0.58	0.324	1.46	1.054	1.054	1.054	1.054	1.054	1.054
90	1.164	0.619	0.638	0.367	1.054	1.054	1.054	1.054	1.054	1.054	1.054
80	1.83	21.3	44.2	4.84	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04
70	79.8	4.8	7.38	18.9	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4
60	14.3	3.66	3.3	15.9	31.3	31.3	31.3	31.3	31.3	31.3	31.3

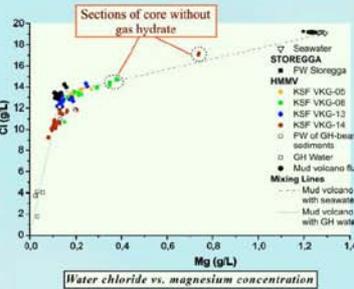
- Depletion in Ti or Mn in hydrate water
- Enrichment in Sr in mud volcano fluid
- Enrichment in Ba, B, Si, J in hydrate water and mud volcano fluid and rare earth elements (La, Ce, Pr, Nd...) in hydrate water
- Enrichment in : I ⇒ oxidation of organic matter
- Ba and Sr ⇒ dissolution of barite and carbonates (Aloisi et al., 2004; Hensen et al., 2007).

STOREGGA SLIDE :

- Sulfate and methane profiles : **anaerobic oxidation of methane (AOM)** (Boetius et al., 2000) : $CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O$
- **Depletion in Mg and Ca** at the sulfate - methane interface

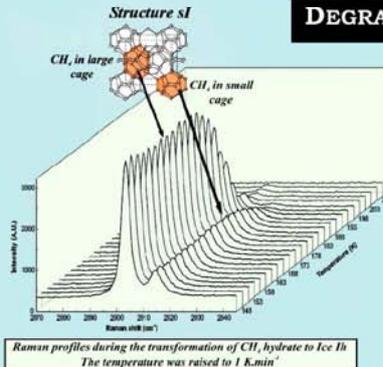
HMMV :

- **AOM in the first centimeters**
- **Relatively low concentration of major elements** : dehydration of clay minerals during rapid sedimentation + gas hydrates degradation (Milkov et al., 2004)
- **Shallow near-surface gradients** = active admixing of bottom water (Hensen et al., 2007).



Pore waters = mixing of sea water, mud volcano fluid and pure water (Ginsburg et al., 1999).

DEGRADATION STUDY BY RAMAN SPECTROSCOPY

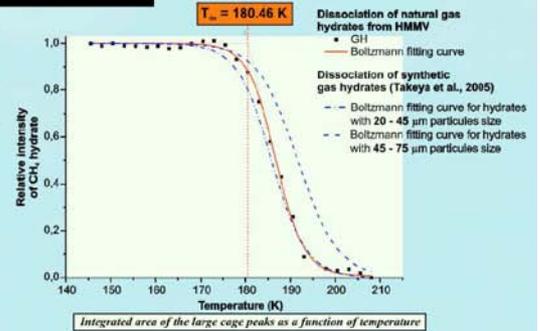


Raman characterization
 ⇒ **structure I**
 ⇒ **composition : Methane (CH₄) = more than 98 %**

Degradation study
 To fit the data and determine a characteristic temperature, we used the following function :

$$y = \frac{I - V}{1 + e^{T_0/T - 1}} + V$$
 V = final volume ration of CH₄ hydrate
 T₀ = temperature at which 50 % of hydrate was dissociated

We determined the dissociation temperature T₀ with the tangent ligne at T = T₀ :

$$y' = \frac{V - I}{4dT} \Rightarrow T_{0d} = 180.46 K$$


CONCLUSION

Geochemistry of pore waters from Storegga and HMMV and gas hydrates was studied by ion chromatography and ICP MS. We identified areas of AOM from sulfate profiles varying between few centimeters on HMMV and more than 5 meters below sea floor on the Storegga slide. The Mg-Cl correlation suggests that pore waters from HMMV, characteristic of mud volcanoes, are a mixing of sea water, mud volcano fluid and pure water whereas pore waters from Storegga have the composition of sea water.

Raman spectroscopy appears to be a powerful tool to study gas hydrates dissociation. The compartment of natural hydrates from HMMV is similar with synthetic hydrates. These studies of physical properties of gas hydrates are important to establish their formation / dissociation rates and stability field.

ACKNOWLEDGEMENTS

This project is partly funding by IFREMER and European HERMES program. The authors thank captain, officers, crew and the scientific parties of the Viking cruise whose permitted the collection of the gas hydrates and pore waters.

REFERENCES

Chazallon, B., Fouché, C., Charlou, J.L., Bourry, C., Sauter, F., Levaillé, D., 2007. A comparative Raman spectroscopic study of natural gas hydrates collected at different geological sites. *Chemical Geology*, submitted.

Aubert, G., Dreyer, M., Wabitsch, K., Bolintinas, G., 2004. Field experiment from the Drurness mud volcano (Black Sea). Part I. Fluid sources and relevance to EA, B, S, I and dissolved inorganic nitrogen cycles. *Earth and Planetary Science Letters* 223, 347-362.

Bisson, C., Nissen, M., Elstner, E., Fialko, L.M., Sobk, B., Magallon, V.H., Dreykowski, W., 2007. Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz - indications for hydrothermal input. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 1232-1248.

Boetius, A., Ravenschlag, K., Schubert, C., J., Rickert, B., Winkler, H., Garbein, W., 2000. Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz - indications for hydrothermal input. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 423-436.

Milner, A.V., Vogt, P.R., Cross, K., Laha, A.V., Tasson, R., Cherkashin, G.A., 2004. Geological, geochemical, and microbial processes at the hydrate-bearing Hakon Mosby mud volcano: a review. *Chemical Geology* 209, 387-366.

Ginsburg, D., Millard, A.V., Sidorov, V.A., Egeev, A.V., Cherkashin, G.A., Vogt, P.R., Cross, K., Lavrenko, T.D., Kharkov, M.D., 1999. Gas hydrate accumulation at the Hakon Mosby Mud Volcano. *Geophysical Research Letters* 15, 57-67.

Takeya, S., Uchida, T., Nagai, J., Ohnuma, R., Shimada, W., Kamata, Y., Yamano, T., Narita, H., 2005. Particle size effect of CH₄ hydrate for self-generation. *Chemical Engineering Science* 61, 1283-1287.

Poster présenté à l'EGU General assembly (2007)

EGU2007-A-03614

Ifremer



CHARACTERIZATION OF GAS HYDRATES AND GEOCHEMISTRY OF PORE WATERS IN SEDIMENTS FROM STOREGGA SLIDE AND HAKON MOSBY MUD VOLCANO - PRELIMINARY RESULTS FROM THE VIKING CRUISE (2006) ON THE NORWEGIAN MARIGIN.

C. Bourry¹, J.L. Charlou¹, J.P. Donval¹, C. Chaduteau¹, B. Chazallon¹, M. Benoit¹, J. P. Foucher¹, H. Nouzé¹

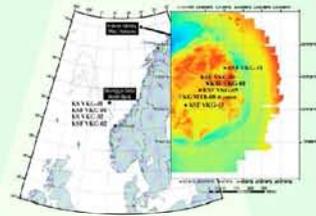
¹ Département Géosciences Marines, IFREMER, Centre de Brest, 29280 Plouzané, France
² Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules PhLAM (CFR-IA), Université Lille 1, UMR CNRS 8523, CERLA, 59655 Villeneuve d'Ascq, France
³ UMR 6538, Domaines Océaniques, IUEM, Technopôle Brest-Iroise, 29280 Plouzané, France



European Geosciences Union
 General assembly 2007
 Vienna, Austria, 15-20 april 2007

The Viking cruise, a multi disciplinary study of fluid escape features (pockmarks and mud volcanoes) off Norway, was conducted on the Storegga slide and Hakon Mosby Mud Volcano (HMMV) where large quantities of methane (CH₄) are trapped in shallow sediments as free gas, dissolved gas or gas hydrates. The geochemistry of pore waters and gas hydrates collected from gravity cores was studied by ion chromatography for major elements (Cl⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ and K⁺) and by ICP MS for trace elements.

In previous work, structure of gas hydrates specimen from HMMV was characterized by Raman spectroscopy (Chazallon et al., submitted) and we focused this new study on the determination of the dissociation temperature and kinetics of degradation for new natural samples collected during the Viking cruise. These characteristics depend on the particles size and are important to establish their formation / dissociation rates and stability field.



GEOCHEMISTRY OF PORE WATERS AND HYDRATE WATER

Trace element	Storegga	HMMV	Hydrate	From water	
Mn (ppm)	0.98	0.29	0.31	0.43	0.86
Co (ppm)	27	150	130	116	101
Cr (ppm)	1.8	0.88	7.88	45.2	61
Ni (ppm)	1	4.7	4.7	1.1	10
Np (ppm)	30.1	30.1	30.1	30.1	30.2
Cl (ppm)	1.81	0.146	0.11	0.223	1.46
Li (ppm)	0.706	0.076	0.076	0.076	0.076
Mg (ppm)	105	713	463	494	946
Na (ppm)	223	426	720	113	1024
Si (ppm)	142	338	17	11.0	353
Ca (ppm)	363	363	700	700	1346
Fe (ppm)	3.31	0.23	44.5	27.8	34.5
Mg (ppm)	0.470	0.71	10.8	27.3	17.9
Na (ppm)	0.540	0.22	20.0	65.1	100.7
Ca (ppm)	0.11	0.38	14.8	43.8	11.0
Fe (ppm)	0.0019	0.0019	0.0019	0.0019	0.0019
Co (ppm)	1.30	10.8	11	11	101
Cr (ppm)	22.2	750	750	750	1750
Ni (ppm)	0.0403	0.29	0.207	0.149	1.36
Cl (ppm)	0.166	0.14	0.12	0.12	0.03
Li (ppm)	0.29	0.1	0.1	0.044	0.19
Mg (ppm)	4.81	45	30.8	141	7.65
Na (ppm)	0.226	0.23	1.33	0.279	1.1
Si (ppm)	0.207	11.8	14.8	0.118	0.217

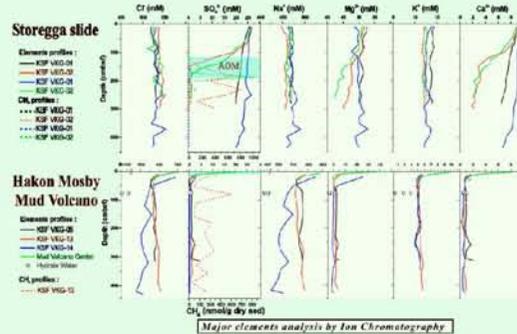
Trace elements analysis by ICP MS

-Depletion in Ti or Mn in hydrate water

-Enrichment in Sr in mud volcano fluid

-Enrichment in Ba, B, Si, I in hydrate water and mud volcano fluid

Enrichment in:
 I ⇔ oxidation of organic matter
 Ba and Sr ⇔ dissolution of barite and carbonates (Aoki et al., 2004; Hensen et al., 2007).



STOREGGA SLIDE :

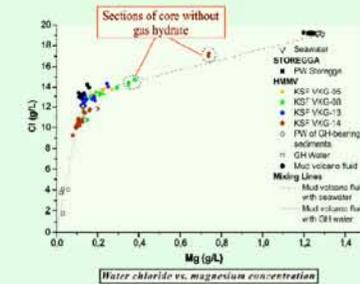
-Sulfate and methane profiles :
 anaerobic oxidation of methane (AOM) (Boetius et al., 2000):
 $CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O$

-Depletion in Mg and Ca at the sulfate-methane interface

HMMV :

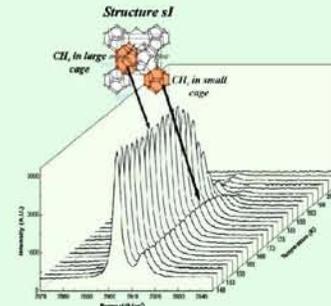
-AOM in the first centimeters
 -Relatively low concentration of major elements : dehydration of clay minerals during rapid sedimentation + gas hydrates degradation (Milkov et al., 2004)

-Shallow near-surface gradients = active admixing of bottom water (Hensen et al., 2007).

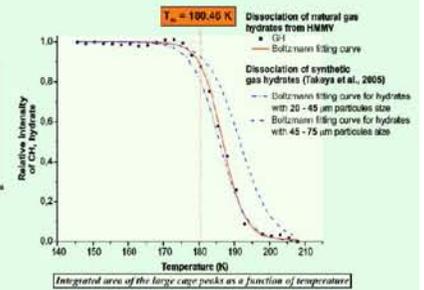


Pore waters = mixing of sea water, mud volcano fluid and pure water (Ginsburg et al., 1999).

DEGRADATION STUDY BY RAMAN SPECTROSCOPY



Raman profiles during the transformation of CH₄ hydrate to ice Ih. The temperature was raised to 1 K/min.



To fit the data and determine a characteristic temperature, we used the following function :

$$y = \frac{1 - V}{1 + e^{(T - T_d)/\Delta T}} + V$$

*V = final volume ratio of CH₄ hydrate
 T = temperature at which 50 % of hydrate was dissociated*

We determined the dissociation temperature T_d with the tangent ligne at T = T_d :

$$y' = \frac{V - 1}{\Delta T} \Rightarrow T_d = 180.46 K$$

CONCLUSION

Geochemistry of pore waters from Storegga and HMMV and gas hydrates was studied by ion chromatography and ICP MS. We identified areas of AOM from sulfate profiles varying between few centimeters on HMMV and more than 5 meters below sea floor on the Storegga slide. The Mg-Cl correlation suggests that pore waters from HMMV, characteristic of mud volcanoes, are a mixing of sea water, mud volcano fluid and pure water whereas pore waters from Storegga have the composition of sea water. Raman spectroscopy appears to be a powerful tool to study gas hydrates dissociation. The compartment of natural hydrates from HMMV is similar with synthetic hydrates. These studies of physical properties of gas hydrates are important to establish their formation / dissociation rates and stability field.

ACKNOWLEDGEMENTS

This project is partly funding by IFREMER and European HERMES program. The authors thank captain, officers, crew and the scientific parties of the Viking cruise who permitted the collection of the gas hydrates and pore waters.

REFERENCES

Chazallon, B., Bourry, C., Charlou, J.L., Bourry, C., Tassin, L., Levallois, B., 2007. Anomalous Raman spectra: study of natural gas hydrates dissociation of different geological sites. Chemical Geology, submitted.
 Aoki, G., Hirose, M., Yoshimura, S., Betsworth, G., 2004. Fluid inclusions from the Storegga Slide mud volcano (Brest Sea), Part I: Fluid composition and formation in H₂O, CH₄, and fluid of inorganic origin. Earth and Planetary Science Letters 225, 347-360.
 Bourry, C., Tassin, L., Chazallon, B., Charlou, J.L., Donval, J.P., Meunier, V., 2007. Occurrence of natural hydrates in the Gulf of Cadiz (offshore of hydrocarbon basins). Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 1211-1246.
 Bourry, C., Chazallon, B., Charlou, J.L., Donval, J.P., Meunier, V., Gouin, A., Amann, R., Bourry-Fajon, B., 1998. V. Planchard, G., 2006. A marine microbial ecosystem apparently modifying microbial sulfate reduction rates. Science 311, 147-150.
 Milkov, A.V., Vogt, P.R., Criss, R., Latta, A.V., Jovan, R., Cherkashin, G.A., 2004. Geological, geochemical, and microbial processes at the hydrate-bearing Hakon Mosby mud volcano: a review. Chemical Geology 205, 147-164.



PHYSICAL PROPERTIES OF NATURAL GAS HYDRATES FROM HAKON MOSBY MUD VOLCANO AND DISSOCIATION STUDY BY RAMAN SPECTROSCOPY

C. Bourry¹, J. L. Charlou¹, J. P. Donval¹, J. P. Foucher¹, H. Nouzé¹, C. Focsa², B. Chazallon²,

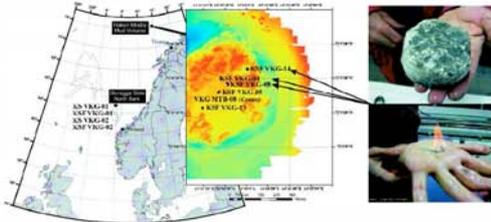
¹ Département Géosciences Marines, IFREMER, Centre de Brest, 29280 Plouzané, France

² Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules PhLAM (CERLA), Université Lille 1, UMR CNRS 8523, CERLA, 59655 Villeneuve d'Ascq, France



Natural gas hydrates occur worldwide in marine sediments or in permafrost regions where specific conditions of high pressure, low temperature and sufficiently methane concentration are combined. Although they appear attractive for gas industry, natural gas hydrates can have an important impact in continental slope stability or climate change. Therefore, it is important to focus our attention on structural evolution and thermodynamic stability of those natural minerals. Within the frame of the EU project HERMES (Hotspot Ecosystem Research on the Margins of European Seas), the Viking cruise (2006) was conducted on the Storegga slide and the Håkon Mosby Mud Volcano (HMMV) on the Norwegian margin where large quantities of methane (CH₄) are trapped in shallow sediments, as free gas, dissolved gas or gas hydrates. Natural methane hydrate samples were collected at about 1260 m water depth in 4 m long cores.

We focused our attention on the structural investigations of these minerals and performed a physical characterization by Raman spectroscopy of the natural gas hydrates recovered from HMMV. The results obtained are compared with previous physical characterization performed on two intact natural gas hydrates from the Congo-Angola and the Nigerian margin by X-ray synchrotron diffraction. They indicate that lattice constant can be affected by the presence of engaged CO₂, H₂S, other gas molecules, or mineral impurities.



Location map of the working areas during the Viking cruise (2006): the Northern flank of the Storegga Slide and the Håkon Mosby Mud Volcano (HMMV) where gas hydrates were collected.

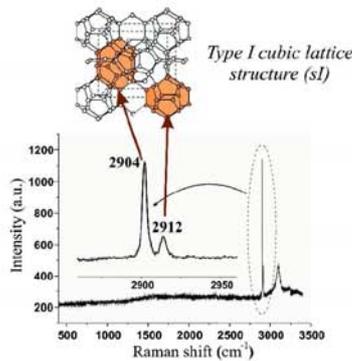
CH ₄	99.87 %
C ₂ H ₆	0.05 %
C ₃ H ₈	0.0018 %
i-C ₄ H ₁₀	0.001 %
n-C ₄ H ₁₀	< 0.0001 %
CO ₂	0.10 %

Origin of methane: Largely microbial origin with minor admixture of thermogenic Hydrocarbons.

Composition of gases from decomposed gas hydrate (Milkov, 2004)

STRUCTURE DISCRIMINATION AND DISSOCIATION STUDY OF HYDRATE BY RAMAN SPECTROSCOPY

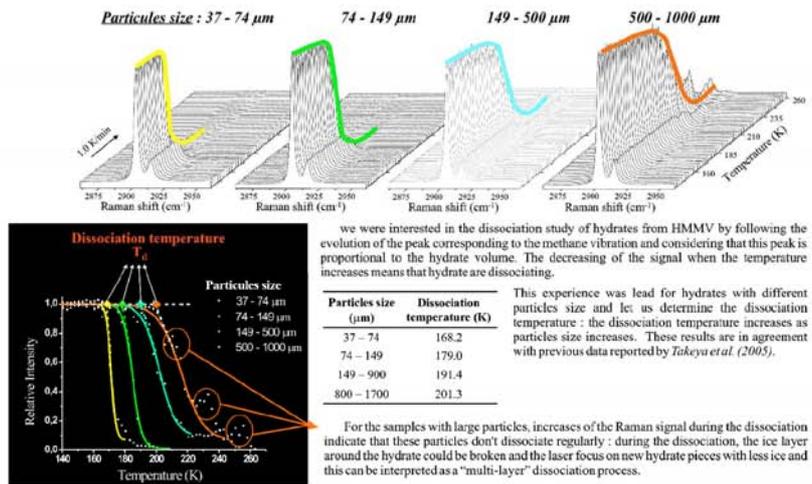
STRUCTURE DISCRIMINATION



Raman spectrum of hydrate sample from HMMV obtained at 130 K

Hydrates from HMMV crystallize in a type I cubic lattice structure: characteristic of biogenic methane.

DISSOCIATION STUDY



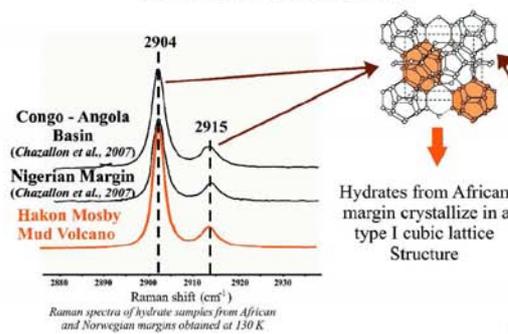
We were interested in the dissociation study of hydrates from HMMV by following the evolution of the peak corresponding to the methane vibration and considering that this peak is proportional to the hydrate volume. The decreasing of the signal when the temperature increases means that hydrate are dissociating.

This experience was lead for hydrates with different particles size and let us determine the dissociation temperature: the dissociation temperature increases as particles size increases. These results are in agreement with previous data reported by Takeya et al. (2005).

For the samples with large particles, increases of the Raman signal during the dissociation indicate that these particles don't dissociate regularly: during the dissociation, the ice layer around the hydrate could be broken and the laser focus on new hydrate pieces with less ice and this can be interpreted as a "multi-layer" dissociation process.

STRUCTURAL COMPARISON WITH NATURAL GAS HYDRATES FROM AFRICAN MARGIN

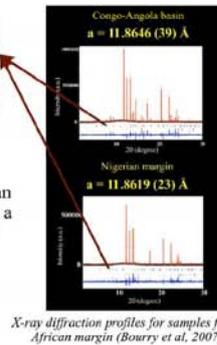
RAMAN SPECTROSCOPY



Raman spectra of hydrate samples from African and Norwegian margins obtained at 130 K

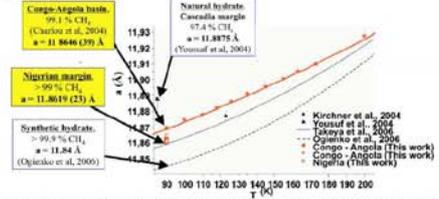
Hydrates from African margin crystallize in a type I cubic lattice structure

X-RAY SYNCHROTRON DIFFRACTION



X-ray diffraction profiles for samples from African margin (Bourry et al. 2007)

The Raman spectra of the samples from African margin are comparable with the spectra obtained for hydrates from HMMV and correspond to the vibration of methane in a type I structure. This structure has been confirmed by X-Ray Synchrotron diffraction study for hydrates from African margin.



Comparison study and evolution of lattice parameter versus temperature for samples from African margin compared with other natural and synthetic hydrates (Bourry et al. 2007)

On the comparison of lattice constant between synthetic and actual natural gas hydrate we can note that the lattice parameters for hydrates from African Margin are intermediate values for less pure methane hydrates from Cascadia margin, and synthetic pure hydrates. These little differences indicate that lattice constant may be either guest-molecule dependent (engaged CO₂, H₂S...) or affected by none-former hydrate molecules and mineral impurities.

CONCLUSION

A structural study and dissociation process of natural gas hydrates from HMMV was investigated by Raman spectroscopy. Those natural samples exhibit a preponderance for structure I (sI). The dissociation temperature (Td) of these hydrates was investigated by Raman spectroscopy and shows to depend on the size of the hydrate particles. It increases as the particle size increases, and a "multi-layer" dissociation mechanism may also be established for large hydrate particles. These results have been compared with a physical characterization performed on natural gas hydrates from African margin by X-ray synchrotron diffraction. The collected samples exhibit also a structure I (sI) and the lattice parameters for the type I structure gives intermediate values between lattice constant of less pure methane specimens and pure artificial methane hydrates. That indicates that lattice constant can be affected by the presence of engaged CO₂, H₂S, other gas molecules, or mineral impurities.

X-ray synchrotron diffraction and Raman spectroscopy are two powerful and complementary spectroscopic tools to characterize molecular structure of natural gas hydrates and can contribute to better understand the origin, the formation and the stability of natural gas hydrates in oceanic sediments.

ACKNOWLEDGEMENTS

This project is partly funding by IFREMER and European HERMES program. The authors thank captain, officers, crew and the scientific party of the Viking cruise whom permitted the collection of the gas hydrates. The authors thank also M. Brunelli (ESRF) for her contribution in the diffraction experiment and ESRF for beam time and support.

REFERENCES

Bourry, C., Charlou, J.L., Donval, J.P., Brunelli, M., Focsa, C. and Chazallon, B., 2007. X-ray synchrotron diffraction study of natural gas hydrates from African margin. *Geophysical Research Letters*, 34, L22203.
 Charlou, J.L., Focsa, C., Charlou, J.L., Bourry, C. and Donval, J.-P., 2007. A comparative Raman spectroscopic study of natural gas hydrates collected at different geological sites. *Chemical Geology*, 244 (1-2): 175-185.
 Charlou, J.L., Donval, J.P., Focsa, C., Oudreaux, H., Kaory, J., Cochonat, P., Levalche, D., Poitot, Y., Jean-Baptiste, P., Fournier, E., Chazallon, B. and ZAIROV Leg 2 Sci Party, 2004. Physical and chemical characterization of gas hydrates and associated methane plumes in the Congo-Angola Basin. *Chemical Geology*, 203(3-4): 405-425.
 Kirschner, M.T., Boese, R., Billups, W.E. and Norman, L.R., 2004. Gas hydrate single-crystal structure analyses. *Journal of the American Chemical Society*, 126(20): 9407-9412.
 Milkov, A.V., Vogt, P.R., Crane, K., Lein, A.Y., Sasson, R. and Cherkashin, G.A., 2004. Geological, geochemical, and microbial processes at the hydrate-bearing Håkon Mosby mud volcano: a review. *Chemical Geology*, 205(3-4): 347-366.
 Ogienko, A.G., Kamenov, A.V., Maslov, A.Y., Laktionov, E.G., Ancharov, A.I., Skoromov, M.A. and Nesterov, A.N., 2006. Gas hydrates of argon and methane synthesized at high pressure: Composition, thermal expansion, and self-preservation. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(6): 2840-2846.
 Takeya, S., Kida, M., Minami, et al., 2006. Structure and thermal expansion of natural gas clathrate hydrates. *Chemical Engineering Science*, 61(8): 2670-2674.
 Takeya, S., Uchida, T., Nagao, J., Ohtsuka, R., Shirada, W., Kamata, Y., Ebihara, T. and Narita, H., 2005. Particle size effect of CH₄ hydrate for self-preservation. *Chemical Engineering Science*, 60(5): 1383-1387.
 Youssif, M., Qadri, S.B., Kales, D.L., Grabowski, K.S., Coffin, R.B. and Pohlman, J.W., 2004. Novel results on structural investigations of natural minerals of clathrate hydrates. *Applied Physics - Materials Science & Processing*, 78(6): 925-939.

Poster présenté à l'EGU General assembly (2008)



UV-RAMAN SPECTROSCOPIC STUDY OF NEW GAS HYDRATES COLLECTED FROM THE MARMARA SEA

C. Bourry¹, J. L. Charlou¹, J. P. Donval¹, L. Geli¹, P. Henry², M. Moreau³, B. Chazallon¹ and the MARNAUT Scientific Team

¹ Département Géosciences Marines, IFREMER, Centre de Brest, 29280 Plouzané, France

² CEREGE/College de France, 13545 Aix en Provence, France

³ Laboratoire de Spectrochimie Infra-rouge et Raman (LASIR), Université Lille 1, UMR CNRS 8516, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

⁴ Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules PRLAM (CERLA), Université Lille 1, UMR CNRS 8523, CERLA, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

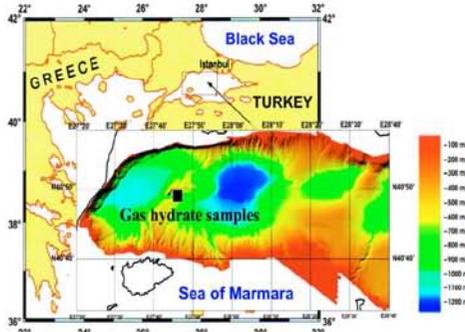


EGU2008-A-08229
XY 0759

INTRODUCTION

Gas hydrates are ice-like structures that contain gas within cages of water molecules. Natural gas hydrates occur worldwide in marine sediments or in permafrost regions where specific conditions of high pressure, low temperature and sufficiently methane concentration are combined. The geometry of the hydrate lattice is determined by the size of the gas molecules present during hydrate crystallization. Structure I, the most present, contains greater than 99% methane and traces amount of ethane. Structures II and H hydrates, which are commonly referred to as thermogenic gas hydrates, contain methane and significant quantities of C₂-C₄ hydrocarbons formed by thermal pyrolysis of fossil organic matter or oil. The MARNAUT cruise (2007) in the Marmara sea was a multidisciplinary project with objectives centered on the relationships between active faults, fluid emissions and landslides. Numerous fluids escapes were observed in relation with active faults and the deep origin of these fluids is attested by a relatively high concentration of hydrocarbons (ethane, propane, iso-butane...) mixed with methane. Moreover, new gas hydrates specimens associated with these complex fluids were collected at low water depth and relatively high temperature.

We focused our attention on the structure of these new specimens and performed a physical characterization by UV-Raman spectroscopy. The results obtained are compared with previous physical characterization performed on intact natural gas hydrates collected from African and Norwegian margins by Raman spectroscopy and X-ray synchrotron diffraction.

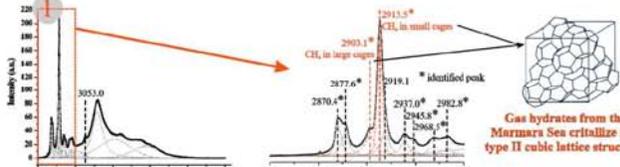
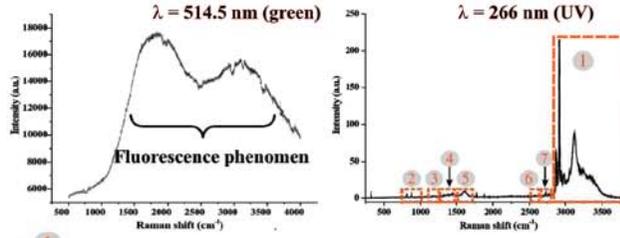


Location map of the Marmara Sea where gas hydrates were collected during the MARNAUT cruise (Modified from Rango et al., 2000 Marine Atlas of the Sea of Marmara (Turkey), IFREMER).

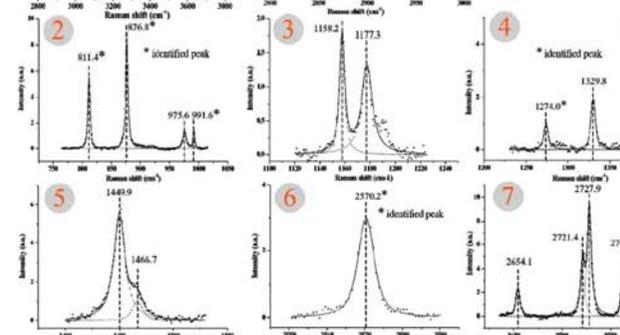


Gas hydrates from the Marmara Sea were collected at relatively low water depth (666m) and high temperature (14.5°C). Structure I hydrates generally contain methane and other non-hydrocarbon gases formed by bacterial activity at shallow depths in sediment. In contrast, natural gas hydrates from the Marmara Sea engaged relatively large amount of C₂-C₄ hydrocarbons (~30%). The enclathration of heavier hydrocarbons let us assert that gas hydrates from the Marmara Sea have a **thermogenic origin**. Regarding their composition and conditions of formation, natural gas hydrates from the Marmara Sea can't crystallize in a type I cubic lattice structure.

UV-RAMAN SPECTROSCOPY



Gas hydrates from the Marmara Sea crystallize in a type II cubic lattice structure.



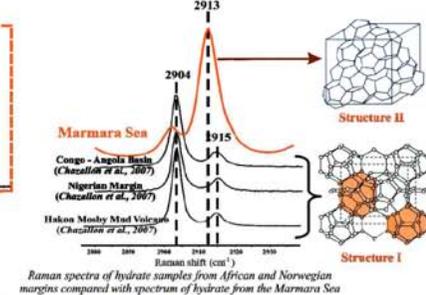
Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment proposed	Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment proposed	Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment proposed
811.4	i-C ₄ H ₁₀ C-C stretching	2570.2	CH ₄ C-H stretching	2937.0	C ₂ H ₆ C-H stretching
876.8	C ₂ H ₆ C-C stretching	2870.4	C ₂ H ₆ C-H stretching	2945.8	C ₂ H ₆ C-H stretching
991.6	C ₂ H ₆ C-C stretching	2877.6	C ₂ H ₆ C-H stretching	2968.5	C ₂ H ₆ C-H stretching
1274.0	CO ₂ C-O stretching	2963.1	CH ₄ C-H stretching	2982.8	C ₂ H ₆ C-H stretching
1380.2	CO ₂ O-C-O bending	2913.5	CH ₄ C-H stretching	3053.0	CH ₄ C-H stretching

Wavenumbers and assignments of the Raman bands. References: Chazallon et al., 2007; Hester et al., 2006; Hester et al., 2007; Schicks et al., 2006; Subramanian and Sloan, 2002; Uchida et al., 2002.

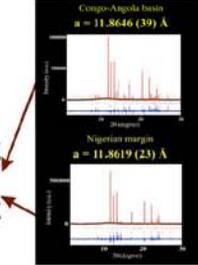
Regarding their composition and conditions of formation, natural gas hydrates from the Marmara Sea can't crystallize in a type I cubic lattice structure and UV-Raman spectroscopy study demonstrate that they exhibit a type II structure.

COMPARISON WITH NATURAL GAS HYDRATES FROM AFRICAN AND NORWEGIAN MARGINS

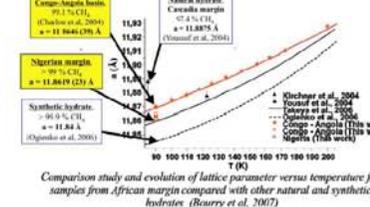
RAMAN SPECTROSCOPY



X-RAY SYNCHROTRON DIFFRACTION



X-ray diffraction profiles for samples from African margin (Bourry et al., 2007)



Comparison study and evolution of lattice parameter versus temperature for samples from African margin compared with other natural and synthetic hydrates (Bourry et al., 2007)

On the comparison of lattice constant between synthetic and natural gas hydrates we can note that the lattice parameters for hydrates from African Margin are intermediate values for less pure methane hydrates from Cascadia margin, and synthetic pure hydrates. These little differences indicate that lattice constant may be either guest-molecule dependant (encaged CO₂, H₂S...) or affected by non-former hydrate molecules and mineral impurities.

CONCLUSION

Natural gas hydrates recovered from the Marmara Sea during the MARNAUT cruise (2007) were investigated by UV-Raman spectroscopy. These new samples exhibit a structure II, characteristic of thermogenic gas. Methane is the most abundant component in these hydrates, however, ethane, propane or iso-butane can be identified by UV-Raman spectroscopy and confirm the thermogenic origin. New analysis on synthetic gas hydrates will let us improve and confirm the assignment of the peaks.

These results have been compared with a physical characterization performed on natural gas hydrates from African and Norwegian margins by Raman spectroscopy and X-ray synchrotron diffraction. The collected samples exhibit a structure I (sI), which is characteristic of bacterial origin. The lattice parameters for the samples from African margin gives intermediate values between lattice constant of less pure methane specimens and pure artificial methane hydrates. That indicates that lattice constant can be affected by the presence of encaged CO₂, H₂S, other gas molecules, or mineral impurities.

Raman spectroscopy and X-ray synchrotron diffraction are two powerful and complementary spectroscopic tools to characterize molecular structure of natural gas hydrates and can contribute to better understand the origin, the formation and the stability of natural gas hydrates in oceanic sediments.

REFERENCES

Bourry, C., Chazallon, J.L., Douvillé, J.P., Brunelli, M., Focis, C. and Charlot, B., 2007. *Geophysical Research Letters*, 34, L22205.
 Chazallon, B., Focis, C., Charlot, J.-L., Bourry, C. and Douvillé, J.-P., 2007. *Chemical Geology*, 244 (1-2): 175-185.
 Hester, K. C., R. M. Drak, S. N. White, P. G. Brewer, E. T. Peltzer, and E. D. Sloan (2007). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 2947-2959.
 Hester, K. C., S. N. White, E. T. Peltzer, P. G. Brewer, and E. D. Sloan (2006). *Marine Chemistry*, 96, 366-374.
 Karimov, M.T., Isakov, R., Bilgic, W.B. and Norman, L.R., 2004. *Journal of the American Chemical Society*, 126(20): 9407-9422.
 Oskovic, A.G., Kozlov, A.V., Muzikov, A.Y., Lezakov, E.G., Aniskin, A.L., Shreznov, M.A. and Nesterov, A. N., 2006. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(6): 2468-2481.
 Schicks, J. K., R. N. Subramanian, J. Feringa, K. C. Hester, C. A. Koh, and E. D. Sloan (2006). *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 11466-11474.
 Subramanian, S. and E. D. Sloan (2002). *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 4348-4355.
 Takaya, S., Kida, M., Muroki, et al., 2006. *Chemical Engineering Science*, 61(19): 2676-2674.
 Uchida, T., S. Takaya, Y. Kamata, Y. Ikeda, J. Nagao, T. Hironaka, H. Nariai, O. Zaitsev, and B.A. Bruch (2002). *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 12426-12431.
 Youm, M., Oishi, S.B., Kato, D.L., Gombocik, K.S., Coffin, R.B. and Pedersen, J.W., 2004. *Applied Physics in Materials Science & Processing*, 7(6): 923-939.

ACKNOWLEDGEMENTS

This project is partly funded by IFREMER and the European HERMES program. The authors thank captain, officers, crew and the scientific party of the different cruises who permitted the collection of the gas hydrates. The authors thank also M. Brunelli (ESRF) for her contribution in the diffraction experiment and ESRF for beam time and support.

Résumé

Les hydrates de gaz sont des composés solides, formés de molécules d'eau et de gaz, qui existent dans les sédiments océaniques et terrestres, où des conditions de basse température et de forte pression permettent leur stabilisation. Les hydrates de gaz naturels sont souvent considérés comme une réserve énergétique potentiellement exploitable, en raison des importantes quantités de gaz naturel qu'ils renferment. Outre le potentiel énergétique qu'ils représentent, les hydrates naturels peuvent participer de manière significative à l'instabilité des pentes sous-marines ou à l'évolution du climat. L'amélioration des connaissances concernant leur distribution dans les sédiments, leurs caractéristiques physiques, chimiques ou thermodynamiques est essentielle afin de prévenir ces risques, d'anticiper leur rôle dans l'évolution du climat ou de développer les technologies nécessaires à leur exploitation. Dans cette optique, ce travail de thèse apporte des données supplémentaires indispensables à une meilleure compréhension de leur origine, formation et stabilité. Le travail a porté sur l'étude des caractéristiques physiques et chimiques de quatre hydrates de gaz naturels issus d'environnements géologiques différents, tels que des pockmarks sur la marge Africaine, le volcan de boue Hakon Mosby au large de la Norvège ou le système de failles actives de la mer de Marmara. La structure moléculaire a été déterminée par diffraction X synchrotron et par spectroscopie Raman. Les hydrates des marges Africaine et Norvégienne cristallisent dans une structure de type I, ce qui est en accord avec leur origine biogénique. En revanche, les échantillons provenant de la mer de Marmara, composés de gaz d'origine thermogénique, ont une structure de type II. L'utilisation de la spectroscopie Raman a également permis de suivre la dissociation des hydrates naturels et de montrer qu'il n'existe pas de dissociation préférentielle entre les petites et les grandes cages formant les hydrates naturels. Ce processus de dissociation est contraire au processus de cristallisation, puisque durant leur formation, les petites cages se forment plus rapidement que les grandes cages. En outre, la grande variabilité de la zone de stabilité des hydrates sur le volcan de boue Hakon Mosby a pu être évaluée par modélisation thermodynamique. Une étude identique a montré que seuls des hydrates d'origine thermogénique peuvent se former en mer de Marmara. Enfin, l'ensemble des données géochimiques des eaux interstitielles, des gaz et des hydrates de gaz obtenus au cours de la campagne Vicking (2006) – Programme HERMES – a permis d'étudier la circulation de fluide et de gaz formant les hydrates de gaz sur le volcan de boue Hakon Mosby.

Abstract

Clathrate hydrates are inclusion compounds consisting of an ice-like network of water cages surrounding occluded guest molecules. They occur beneath the oceans and in polar regions, where low temperature and high pressure conditions prevail. Natural gas hydrates, mainly composed of methane occur worldwide and may contain huge natural gas amount, but they can also play important roles in continental slope stability or climate change, due to the potentially enormous "greenhouse" feedback effect of methane. The knowledge of their occurrence in natural environment, their physical, chemical or thermodynamic properties appears essential to prevent geohazards, to anticipate their role in climate change or to develop technologies to take advantage of this energy resource. To this purpose, this work reports a physical and chemical characterization of four natural gas hydrates with the intention of documenting their origin, formation and stability. Natural samples were collected from contrasted geological environments such as pockmarks on African margins, the Hakon Mosby Mud Volcano or an active fault system in the sea of Marmara. Physical properties of gas hydrates have been measured by X-ray synchrotron diffraction and Raman spectroscopy. Samples from African and Norwegian margins crystallize in type I structure. This observation is in accordance with their biogenic origin, attested by low $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ values. On the other hand, hydrates samples from the sea of Marmara, characterized by a thermogenic origin, exhibit a type II structure. Raman spectroscopy was also used to investigate the dissociation processes of natural gas hydrates. These results indicate that there is not preferential dissociation of large or small cages. This conclusion is at variance with processes observed during hydrate formation, distinguished by a difference in rate of formation of hydrate cages attributed to the relatively large stability of the small cages compared to the large cages. Thermodynamic modeling let us evaluate the highly variable gas hydrate stability fields in sediments from the Hakon Mosby Mud Volcano, whereas it let us assert that only thermogenic gas hydrates can crystallize in the sea of Marmara. In a last time, a geochemical study permitted us to characterize the formation processes of fluids circulating in the Hakon Mosby Mud Volcano and associated with gas hydrates.