

# Hydrates de gaz et Hydrogène : ressources

## de la mer du futur ?

La plupart des experts prédisent un plateau de la production mondiale de pétrole entre 2010 et 2030 à un niveau de production compris entre 100 et 120 millions de barils par jour. La demande énergétique mondiale va continuer à augmenter, tandis que l'approvisionnement pétrolier va diminuer. Les réserves de pétrole et de gaz naturel, réserves fossiles, sont par nature limitées. Les gisements pétroliers découverts récemment sont généralement de moins en moins accessibles et entraînent un coût d'extraction de plus en plus important. L'extraction massive de pétroles dits « non conventionnels », comme les bruts lourds et extra-lourds, les sables « asphaltiques » et les schistes bitumineux, au potentiel considérable, mais très denses et visqueux, représente aussi un coût élevé. Bien que l'affinage des techniques existantes ainsi que le développement de nouvelles hautes technologies permettent d'optimiser l'extraction et la récupération du pétrole, d'atteindre des gisements de plus en plus profonds, la production mondiale atteindra tôt ou

tard un plateau, avant de décliner progressivement. Souvent associé aux réservoirs pétroliers, le gaz naturel représente aussi indéniablement une richesse énergétique importante. Mais, comme pour le pétrole, compte tenu des réserves estimées et tenant compte de la croissance et de la demande mondiales, le pic de production gazière se situerait aussi vers 2025-2030. Des réserves de charbon existent encore mais, comme pour les autres énergies fossiles, l'extraction et le traitement de cette ressource, ainsi que son utilisation domestique et industrielle, ont un impact très néfaste sur l'environnement : pollutions diverses et effet de serre. Concernant l'énergie électrique, elle est confortablement produite par l'énergie nucléaire, mais avec un inconvénient majeur, la question du traitement des déchets radioactifs. Quant aux grands barrages, ils présentent des inconvénients en termes d'effets sur le climat local et la biodiversité.

De nombreuses questions se posent alors : Sommes-nous

en présence d'un troisième choc pétrolier dont les conséquences macro-économiques ne seraient pas encore perçues ? Pour combien de temps aurons-nous encore du pétrole ? Comment se préparer à une telle rupture de la donne énergétique mondiale ? La recherche et le développement de nouvelles sources d'énergie s'avèrent donc nécessaires et impératifs pour parer à « l'après-pétrole ».

La transition vers de nouvelles sources énergétiques se fera sans doute progressivement, en prenant en compte des sources non polluantes et renouvelables : l'énergie solaire (panneaux solaires), le vent (éolien), l'énergie géothermique, l'hydraulique, l'énergie dérivée de la biomasse, l'énergie marémotrice, etc. Signalons toutefois que la plupart de ces énergies « propres » ne produisent pas de carburant liquide mais de l'électricité.

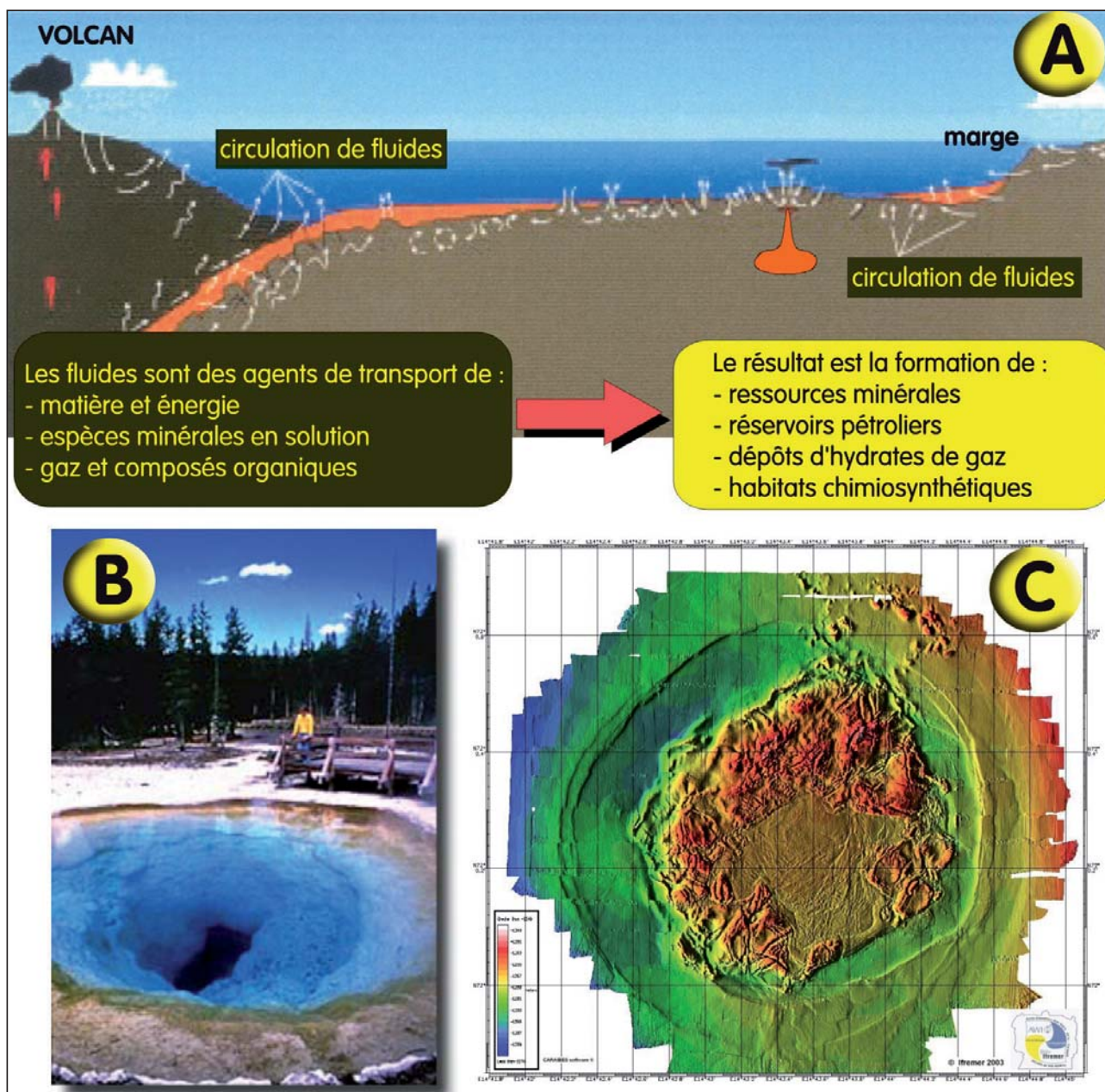
*Dans le contexte actuel de recherche de nouvelles sources d'énergie, il est donc clair que les énergies issues de la mer ont aussi leur place...*

Dans le domaine maritime, l'exploitation de l'éolien en zone offshore a véritablement commencé dans les années 1990, notamment au Danemark. De l'énergie peut aussi être tirée des courants marins thermiques, de la houle, des courants de marée (usines marémotrices), de la biomasse marine. Mais les systèmes de récupération de l'énergie thermique des mers sont encore à l'état de démonstrateurs, et il en est de même pour ceux de la

houle et des courants marins. Des travaux sont menés sur l'électrolyse de l'eau de mer, mais le coût de production reste très élevé, car l'électrolyse consomme elle-même beaucoup d'électricité.

Parmi toutes ces alternatives énergétiques de la mer, il y en a d'autres peu connues, sous-estimées ou totalement ignorées du grand public. Dans les océans se joue en fait le théâtre insoupçonné d'une usine à matières, à énergies... et à vies ! Il est maintenant démontré que la circulation des fluides joue un rôle important dans la formation de ressources énergétiques, tant au niveau des dorsales médio-océaniques que sur les marges continentales. En effet, les fluides circulant par convection dans la croûte et le manteau terrestre, roche dure et/ou sédiment, sont des agents de transport de matière et d'énergie, d'espèces minérales en solution, de gaz, de composés organiques. Le résultat de cette circulation, de haute ou basse température, est la formation de ressources minérales, de réservoirs pétroliers et de gaz naturel, de dépôt d'hydrates de gaz (*Figure 1*), et même la naissance d'impressionnants habitats chimiosynthétiques, que nous décrit le Chapitre de D. Desbruyères.

Les hydrates de gaz, petits « glaçons » qui se nichent dans les sédiments des marges continentales, ont été examinés de près par l'Ifremer ces dernières années. Phénomène plus récent encore : on a découvert de l'hydrogène



naturel dans les dorsales lentes médio-océaniques, où se produisent des échanges de l'eau de mer avec les roches du **manteau terrestre**.

Alors hydrates de gaz et hydrogène issus de la mer : des ressources énergétiques du futur ?

## 1 Des hydrates de gaz dans les sédiments des marges continentales

### 1.1. Que peuvent donc être les hydrates de gaz ?

La première découverte des hydrates de gaz date sans doute de 1810, lorsque Sir Humphrey Davy, mélangeant du chlore et de l'eau,

décrit un composé solide stable au-dessus de 0 °C à pression atmosphérique. Il s'en suivit une longue période où cette nouvelle curiosité de la chimie n'intéressait que la recherche fondamentale. Les recherches se sont accentuées après la découverte des premiers hydrates de gaz naturels dans le permafrost [1, 2]. S'en suivirent les premières découvertes d'hydrates en Alaska et au Canada en 1972. La même année, les premiers hydrates de gaz océaniques ont été observés par les géologues russes, sous forme de cristaux microscopiques présents dans une carotte sédimentaire prélevée

Figure 1

A) Des fluides circulent sur les marges continentales, les dorsales médio-océaniques et les zones de subduction, et jouent un rôle important dans le transport et la formation des ressources énergétiques.  
B) Source d'eau chaude à Yellowstone (la morning glory pool).  
C) Carte bathymétrique fine du volcan de boue Hakon Mosby sur la marge de Norvège, où des hydrates de gaz ont été collectés.

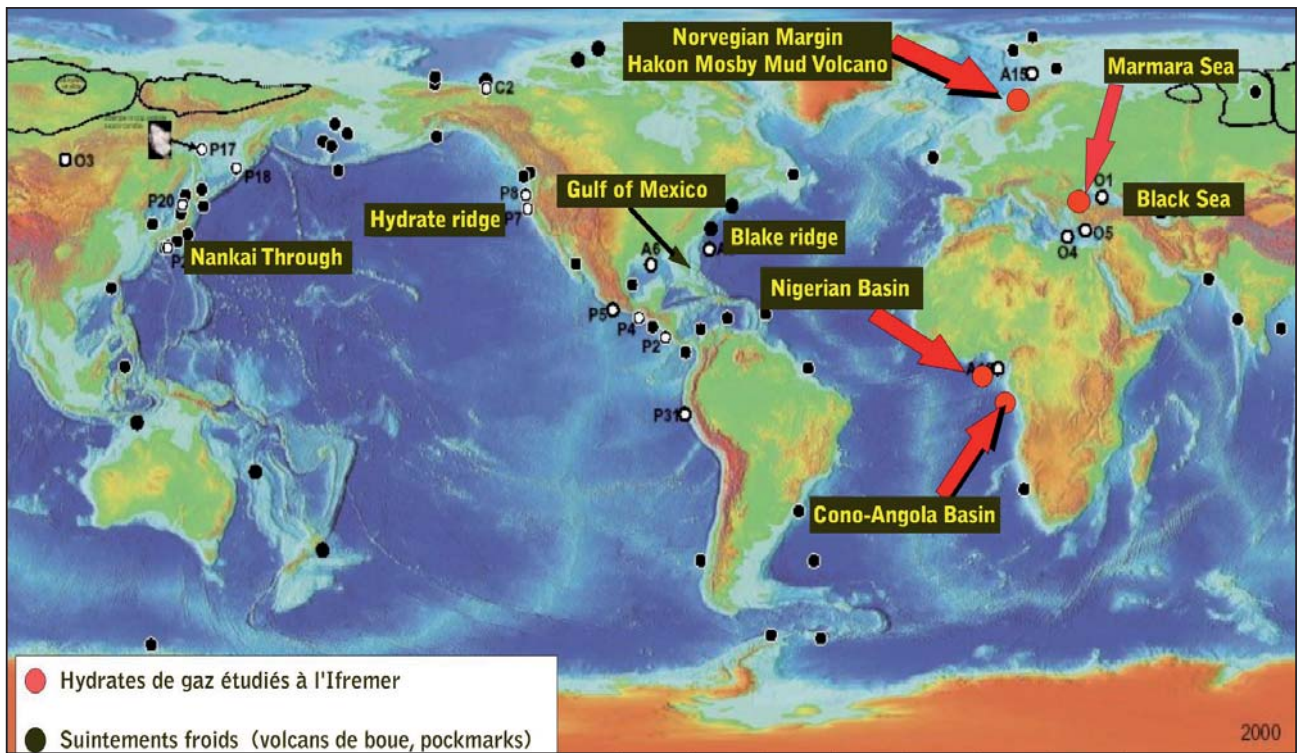
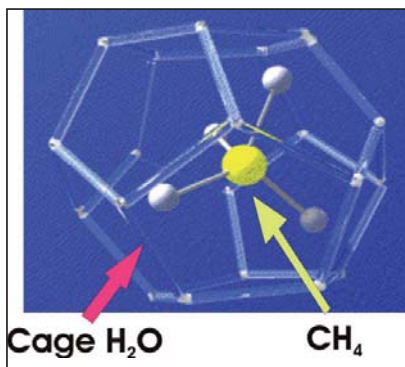


Figure 2

Les principaux sites de suintements froids (volcans de boue, zones de pockmarks) découverts et étudiés actuellement dans le monde. Les points rouges représentent les quatre zones d'hydrates de gaz étudiés plus particulièrement par l'Ifremer et découverts sur le volcan Hakon Mosby sur la marge de Norvège, dans le bassin du Congo-Angola, dans le bassin du Nigéria, et en mer de Marmara.

Figure 3

Exemple de structure d'un hydrate de méthane ( $\text{CH}_4$ ) de type I. La molécule de  $\text{CH}_4$  est emprisonnée dans une cage constituée de molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Il y a 6 à 8 molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  pour une molécule de  $\text{CH}_4$ .



en mer noire à une profondeur d'eau de 1950 mètres durant la campagne de Moskovsky Universitet en 1972. De nombreux ouvrages ont été publiés, révélant au monde leur présence dans les sédiments des marges continentales [3] et traitant de leurs synthèse et propriétés [4]. Aujourd'hui, la présence d'hydrates sous-marins ou terrestres est attestée sur 23 sites par prélèvements, et suspectée sur 66 autres sites [4, 5]. La Figure 2 montre les principaux sites d'hydrates de gaz découverts. Les publications et colloques scientifiques se multiplient de façon exponentielle depuis quelques années, démontrant l'intérêt croissant des communautés scientifique et industrielle pour ces ressources potentielles, qui pourraient peut-être prendre le relais du pétrole.

Les hydrates de gaz naturels sont des solides cristallins gelés, appelés « clathrates », composés de molécules de gaz enveloppées d'eau et qui ont la consistance de la glace (Figure 3). Les molé-

cules de gaz, essentiellement le méthane  $\text{CH}_4$ , sont entourées par un réseau de molécules d'eau qui forment une cage. Ces molécules d'eau sont liées entre elles par de fortes liaisons hydrogènes (voir l'encart « Des liaisons entre les molécules »), 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 l'ensemble de la structure.

La forme d'hydrate de gaz la plus courante est l'hydrate de méthane, les autres molécules de gaz pouvant être l'éthane, le propane, le butane, l'isobutane, le pentane, l'azote, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène. Plusieurs types de structures moléculaires ont été identifiés : les structures I, II ou H. Dans la structure I, la plus courante dans la nature, la maille élémentaire est composée de 46 molécules d'eau et peut contenir jusqu'à 8 molécules de méthane. À une température et une pression normales, un mètre cube d'hydrate peut contenir 164 mètres cubes

de gaz méthane, soit plus de 160 fois le volume de l'hydrate (Figure 5A) !

Pour nous étonner encore, les hydrates de gaz sont stables à des températures très basses et à des pressions importantes, conditions qui ne se rencontrent généralement que dans le domaine océanique profond. Et pour le spectacle, il arrive que du méthane en sur-saturation se libère du sédiment sous forme de bulles [6], lesquelles n'ont pas échappé aux yeux admiratifs des explorateurs lors des plongées du submersible Nautilus ou du ROV-Victor de l'Ifremer (Figure 5B).

Ces conditions de pression et de température extrêmes viennent compliquer l'étude des hydrates de gaz : dès que la pression ou la température changent, ils deviennent instables et se décomposent. De nombreuses campagnes de carottages sédimentaires sur les marges ont permis de ramener des hydrates de gaz à bord, mais faute d'avoir prévu un mode de conservation approprié, ces « glaçons », une fois remontés sur le bateau et exposés à la pression atmosphérique et à la température ambiante, ont vite fait de fondre par dépressurisation, rendant toute étude ultérieure impossible.

## DES LIAISONS ENTRE LES MOLÉCULES

Une **liaison de van der Waals** est une liaison qui s'établit entre des atomes ou des molécules, due aux interactions électriques de faible intensité, encore appelées forces de van der Waals. Elle a été mise en évidence par le prix Nobel de physique 1910, Johannes Diderik van der Waals.

Une **liaison hydrogène** ou pont hydrogène (Figure 4) est une liaison chimique non covalente et de nature électrostatique, qui relie des molécules en impliquant un atome d'hydrogène. Son intensité est environ vingt fois plus faible que la liaison covalente et dix fois plus forte que la liaison de van der Waals.

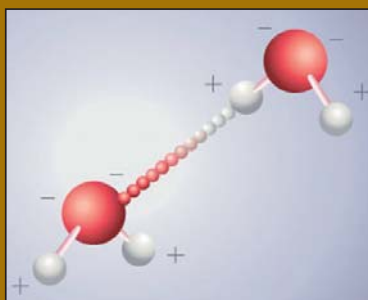


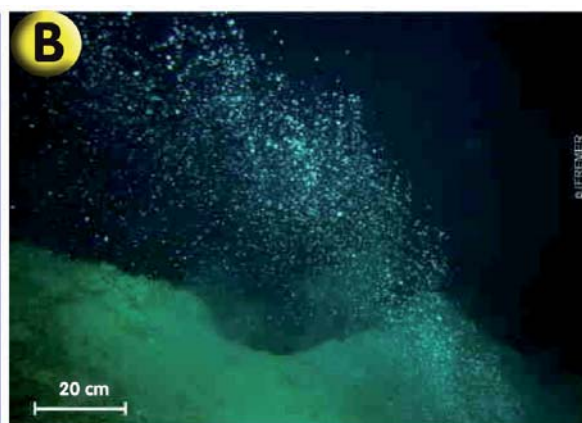
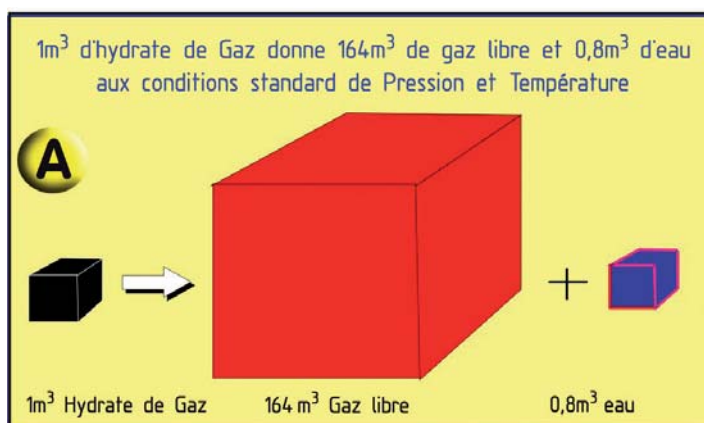
Figure 4

Une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau  $H_2O$  : un atome d'oxygène (en rouge) se lie avec un atome d'hydrogène (en blanc) d'une autre molécule d'eau.

Une solution efficace pour les préserver et éviter leur décomposition irréversible est de les stocker rapidement à bord dans de l'azote liquide ( $-196\text{ °C}$ ). Des programmes nationaux et internationaux de recherche en fonds sous-marins ont permis de forer et de carotter des sédiments riches en hydrates, de remonter des échantillons et de les étudier dans de bonnes conditions à bord et en laboratoire. En France, au cours des campagnes Zaïango (2000), Neris (2005), Viking (2006), Marnaut (2007) de l'Ifremer, des échantillons

Figure 5

A) Bilan de la décompression et/ou de l'élévation de température, entraînant la décomposition de  $1\text{ m}^3$  d'hydrate de méthane solide. B) Des bulles de gaz sortent du volcan Hakon Mosby (marge de Norvège). Elles sont constituées en partie de gaz méthane libre circulant dans le sédiment associé à du méthane provenant sans doute de la décomposition des hydrates de méthane.



naturels précieux ont ainsi été collectés, permettant leur étude approfondie en laboratoire, pour en découvrir enfin l'origine, le mode de formation et le degré de stabilité.

### 1.2. Comment détecter les hydrates de gaz ?

Pour qu'il y ait des hydrates de gaz, il faut un apport de gaz important (en sur-saturation) migrant dans la couche sédimentaire qui sert de piège, et ceci dans des conditions de température et de pression où les hydrates sont stables (*Figure 6*) [3].

Quand les conditions de stabilité sont réunies, les hydrates de gaz peuvent s'accumuler dans des zones sédimentaires bien localisées, toujours associées à une structure géologique et/ou une structure stratigraphique bien déterminées. 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 :

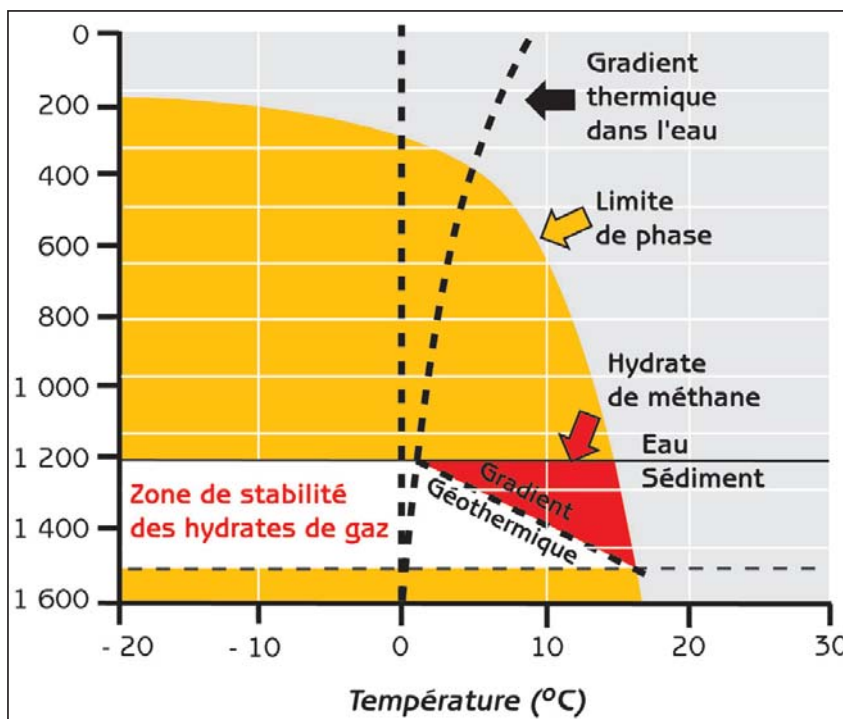
- les **accumulations structurales** : elles sont généralement associées à des systèmes de failles, des volcans de boue, des **pockmarks** ou autres structures géologiques facilitant un transport rapide des fluides qui peuvent avoir une origine profonde vers la zone de stabilité des hydrates ;
- les **accumulations stratigraphiques** : elles sont généralement associées à des environnements caractérisés par des processus d'**advection** faibles ou de diffusion ;
- des **combinaisons d'accumulations structurales et stratigraphiques** peuvent avoir lieu, où les hydrates de gaz sont présents dans des sédiments relativement perméables, mais où le gaz migre rapidement le long de failles actives ou **diapirs**.

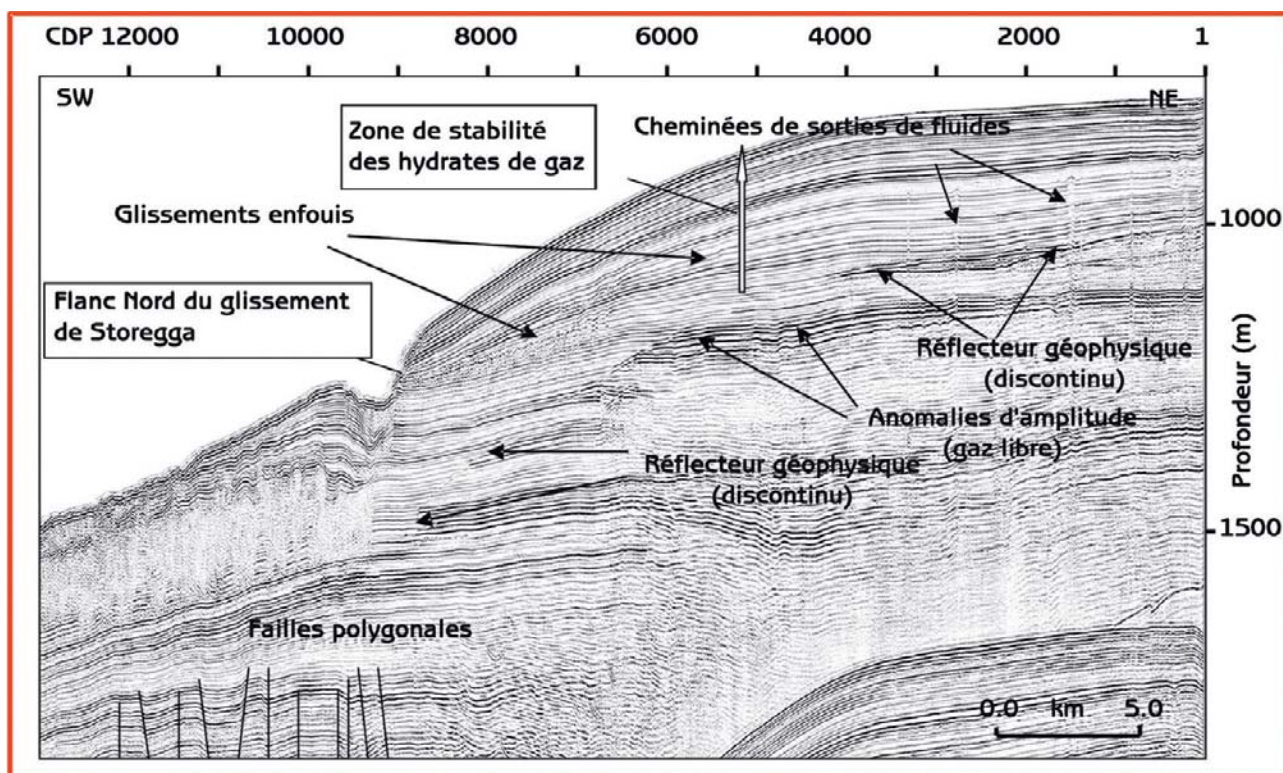
Il n'est pas simple de détecter des hydrates de gaz sur les marges continentales. Ainsi, l'on ne peut pas compter sur le hasard, mais sur une exploration poussée. Au cours des campagnes de surface, on étudie l'environnement général et on établit précisément des cartes **bathymétriques**, associées aux profils géophysiques et aux investigations géochimiques dans la colonne d'eau. Cela permet de repérer les structures géologiques intéressantes que constituent les volcans de boue et les pockmarks, et d'identifier précisément les zones actives, souvent associées à un flux de méthane important.

Des études de **réflexion sismique** dans ces zones

Figure 6

Diagramme montrant le domaine de stabilité des hydrates de gaz (en rouge) sur les marges, délimité par les trois courbes : courbe de limite de phase, gradient thermique dans l'eau, gradient géothermique.





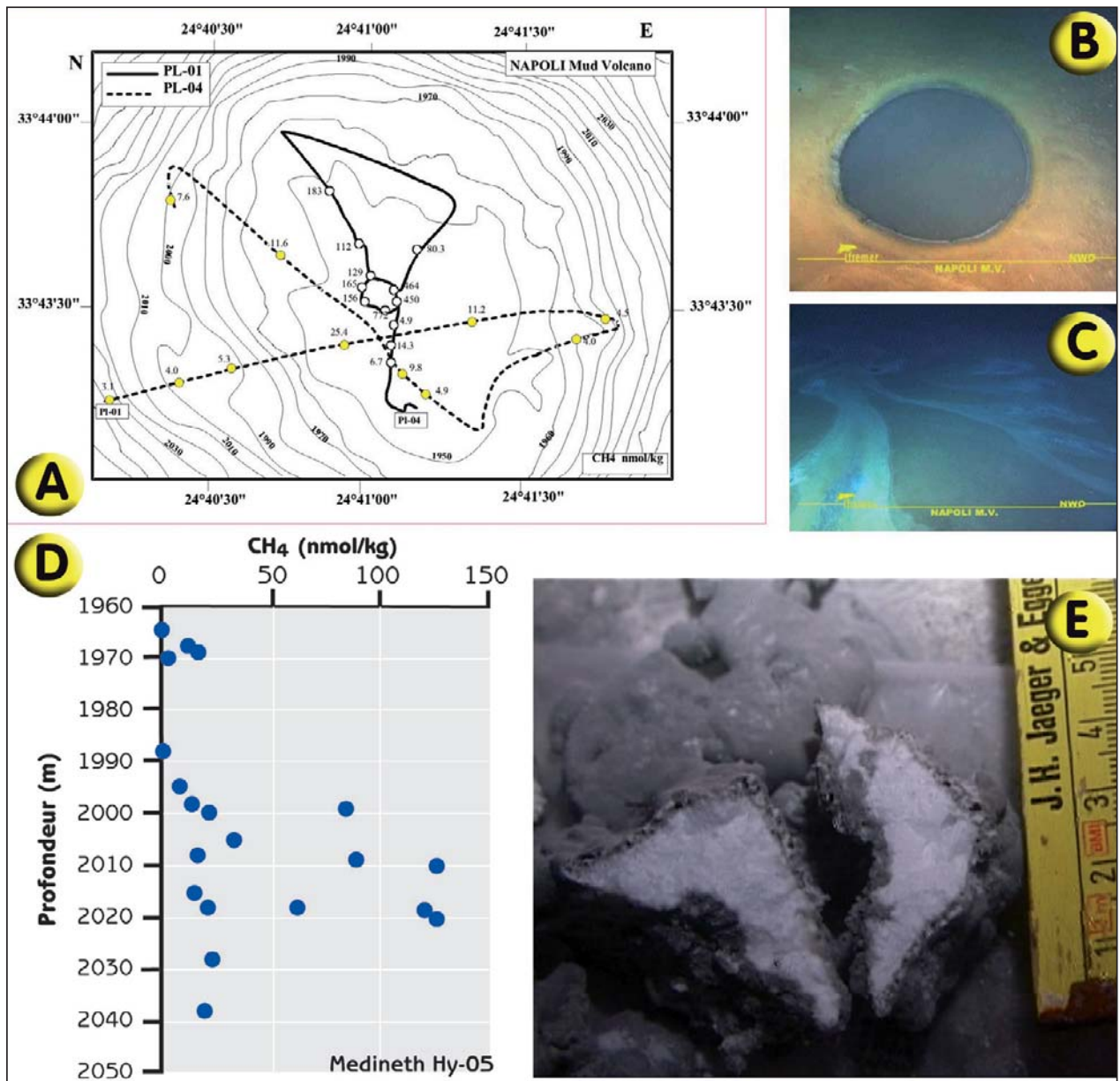
permettent d'étudier les couches sédimentaires, en sachant que les ondes acoustiques transitent plus rapidement dans les roches dures que dans les sédiments plus mous. Par conséquent, si une couche relativement rigide de sédiments sous-marins contenant des hydrates de gaz recouvre une couche moins dense contenant du gaz libre, l'interface entre ces deux couches réfléchira alors fortement les ondes acoustiques vers la surface. Ce type de réflexion est appelé réflecteur de simulation du fond (RSF), ou encore BSR « Bottom Simulating Reflector ». La [Figure 7](#) montre, par exemple, les discontinuités observées dans la couche sédimentaire sur la pente de Storegga sur la marge de Norvège [\[7\]](#) (campagne Vicking, 2006), la présence de conduits de transfert de gaz libre vers la surface, les zones de présence de gaz libre ou des hydrates de gaz solides.

Au-delà de l'outil *géophysique* pour détecter des hydrates de gaz, une autre méthode

est la recherche d'anomalies *géochimiques* dans la colonne d'eau pour repérer les zones sédimentaires sensibles où le méthane est piégé sous forme d'hydrate, avec toutefois un méthane résiduel libéré dans la colonne d'eau. Ce dégazage est toujours associé à une circulation de fluides dans le sédiment qui libère aussi d'autres gaz tel l'hélium, ou des éléments chimiques comme le fer ou le manganèse, créant donc de fortes anomalies de turbidité (néphélogéométrie) dans la masse d'eau. Ce type d'investigation a été mené avec succès par exemple dans le bassin du Congo-Angola (campagne ZaiRov-Leg 2 Fluides) [\[8\]](#), ou encore en Méditerranée Orientale durant la campagne Medinaut [\[9\]](#). La [Figure 8](#) montre les anomalies de méthane observées dans la colonne d'eau sur des pockmarks en Méditerranée Orientale. Les transits réalisés par le ROV-Victor près du fond de cette structure géologique ont permis d'identifier et de localiser avec précision les sorties de fluides et de gaz méthane,

**Figure 7**

*Coupe sismique sur la pente continentale de Storegga sur la marge de Norvège montrant la présence potentielle d'hydrates de gaz et les sorties de fluides [7].*



**Figure 8**  
 Utilisation du traceur géochimique «  $CH_4$  » dans la mise en évidence de sorties de gaz et d'hydrates de gaz souvent associés en Méditerranée Orientale - Campagnes Medinaut/Medineth.  
 A) Distribution de méthane  $CH_4$  sur le volcan de boue Napoli.  
 B) Exemple de lac à saumure observé sur le fond à partir du submersible Nautilus sur le site Napoli.  
 C) Photographie prise par le submersible Nautilus montrant un écoulement de saumure.  
 D) Exemple d'anomalies de  $CH_4$  observées dans la colonne d'eau au dessus d'une zone à hydrates de gaz sur « Anaximander ».  
 E) Hydrates de gaz prélevés dans la zone « Anaximander ».

synonymes de décomposition d'hydrates de gaz solidés récupérés ensuite par carottage. Ajoutons que l'exploration, tant géologique que géochimique, est un passage obligé permettant la découverte des zones d'émission de gaz, lesquelles ouvrent la porte à la découverte et à l'étude de nouveaux écosystèmes et systèmes bactériens de la mer, que nous réserve le Chapitre de D. Desbruyères.

**1.3. Comment récupérer les hydrate de gaz ?**

D'une manière générale, les dépôts d'hydrates de gaz ne sont pas concentrés, mais étendus ou dispersés dans de

larges volumes de sédiments. La méthode la plus simple et la plus commune permettant de les récupérer en vue de les étudier reste le carottage de sédiments par gravité. À partir du navire océanographique, on réalise des carottages sédimentaires permettant de ramener en surface des carottes de 5 à 20 mètres, voire plus. L'ouverture rapide de ces carottes permet de vérifier visuellement la présence ou non d'hydrates de gaz. Ces derniers peuvent être localisés à des niveaux variables dans la couche sédimentaire, et selon le cas se présenter sous différentes formes : flocons blancs très petits et denses, paillettes brillantes, globules



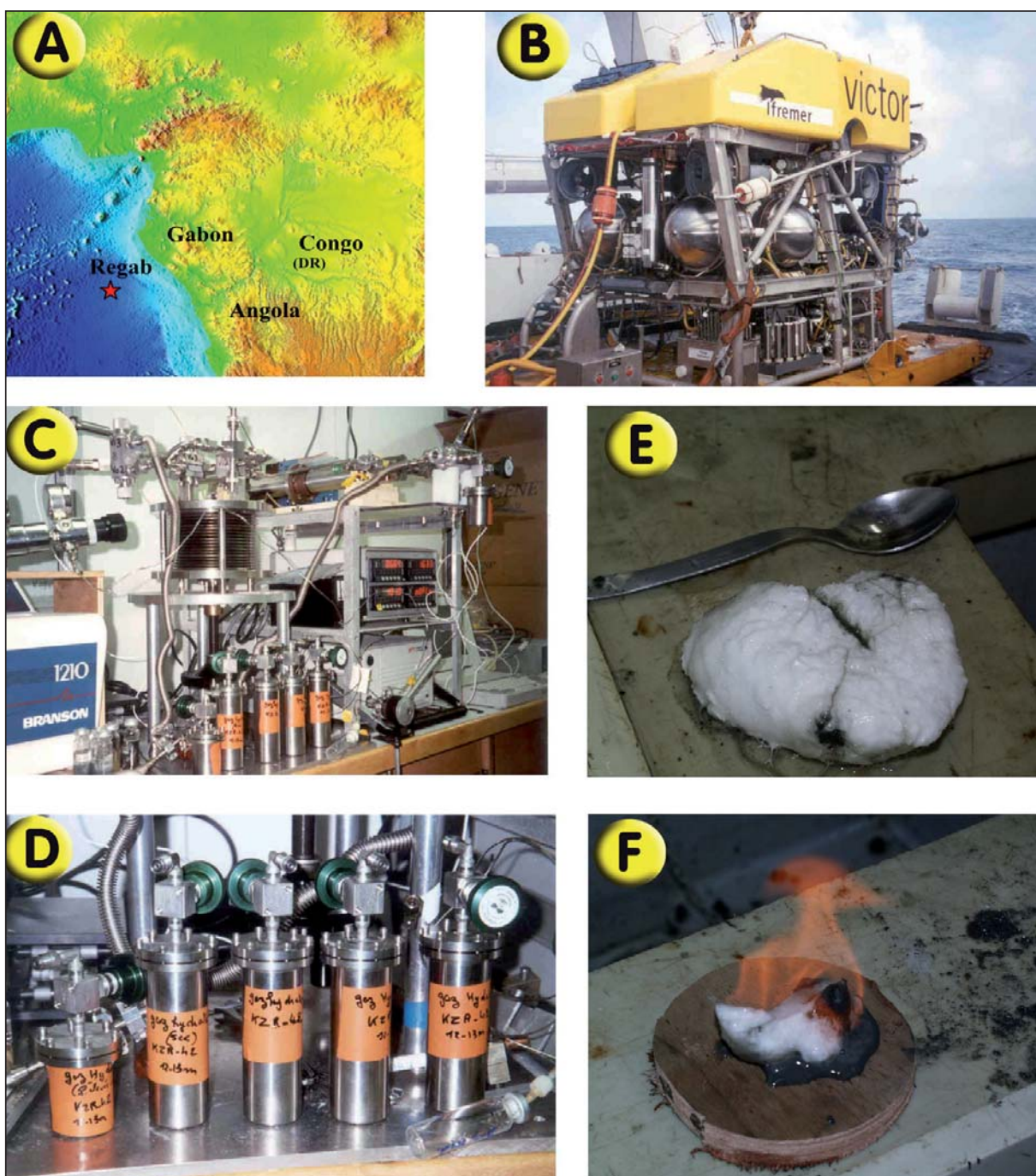


Figure 9

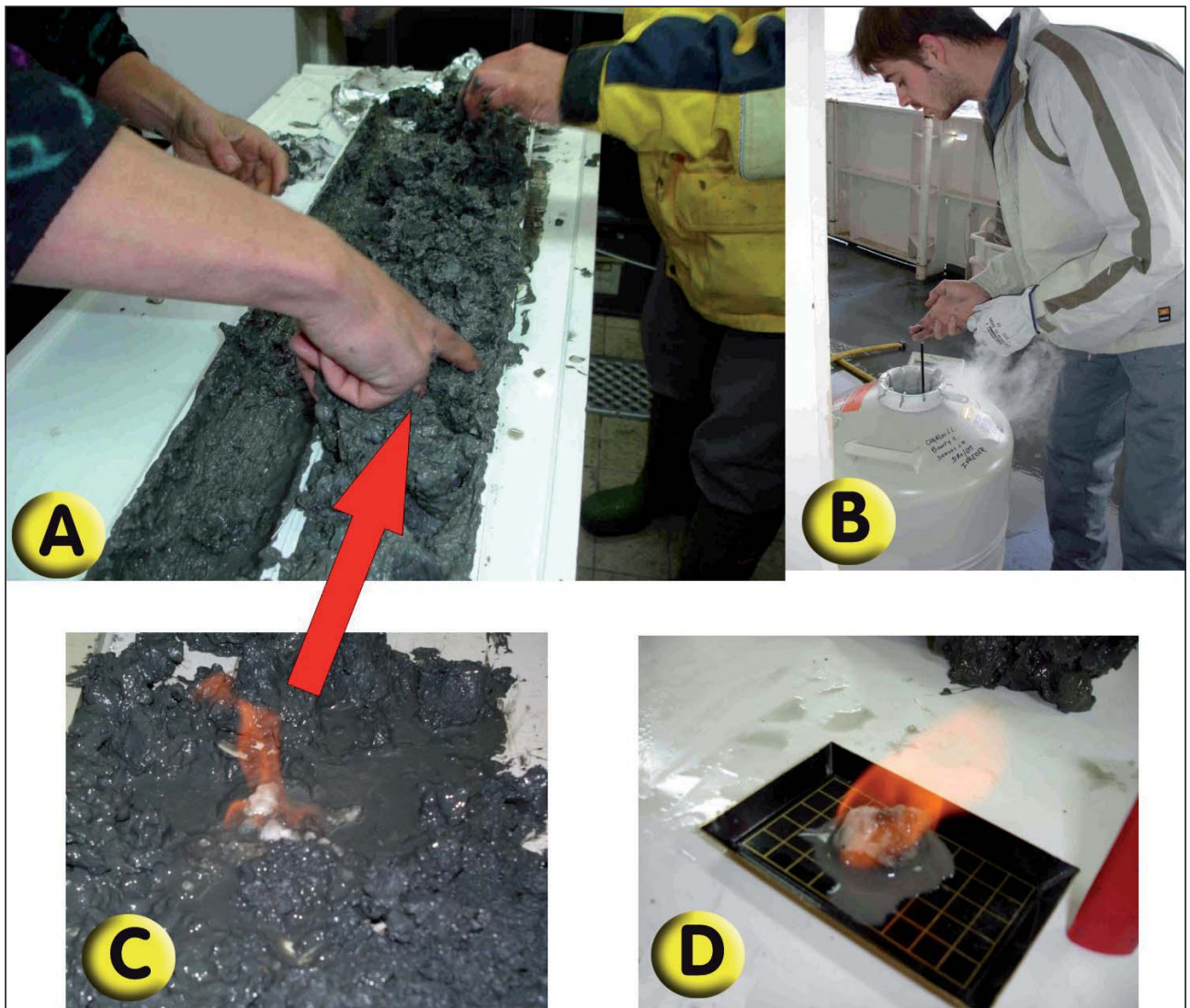
Étude du pockmark Regab durant la campagne ZaiRov-Leg2-Fluides en 2000 dans le bassin du Congo-Angola - Coopération Ifremer/TOTAL (Charlou et al., 2004). A) Carte du bassin Congo-Angolais. L'étoile rouge représente la zone étudiée. B) Submersible ROV-Victor de l'Ifremer. C) Instrumentation développée au Laboratoire Géochimie/Métallogénie-Ifremer pour l'extraction et l'analyse des gaz. D) Stockage des hydrates de gaz décomposés en flacons étanches résistants à une forte pression. E) Globule d'hydrate de gaz prélevé. F) Spécimen d'hydrate de gaz se consumant.

blanchâtres ou légèrement brunâtres de taille moyenne et variable de 1 à 3 cm disséminés dans le sédiment, ou blocs d'hydrates de gaz massifs formant une couche épaisse et très dure.

Dans la **Figure 9** une carotte a été ouverte et l'on a isolé un glaçon d'hydrate de gaz de taille moyenne, qui se consume en émettant une flamme [8].

Afin d'éviter leur décomposition rapide, les hydrates de gaz sont rapidement récupérés et

placés dans de l'azote liquide à  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ainsi stockés à bord, ils resteront intacts. Leur structure moléculaire pourra ainsi être étudiée en détail en laboratoire à terre et donnera des indications sur leur origine et leur formation. La **Figure 10** montre le détail de ces opérations à bord du *N.O. Pourquoi Pas ?*, lors de la campagne de coopération Franco-Allemande Viking (2006) sur la marge de Norvège, dans le cadre du programme européen HERMES.



**Figure 10**

Collecte et préservation des hydrates de méthane à bord du N.O. Pourquoi Pas ? au cours de la campagne Franco-Allemande Vicking (2006) sur la marge de Norvège.

A) On ouvre une carotte sédimentaire à bord.

B) On stocke à bord des hydrates de méthane dans de l'azote liquide ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

C) Les paillettes d'hydrates de méthane se consomment dans le sédiment prélevé.

D) Globule d'hydrate de méthane se consommant en laboratoire.

#### 1.4. Comment étudier les hydrates de gaz en laboratoire ?

La question est de déterminer l'origine des hydrates de gaz et de comprendre comment ils se forment. On cherche en particulier à définir leur domaine de stabilité dans les divers sites géologiques étudiés, et en corollaire à estimer le potentiel énergétique du champ étudié. Pour ce faire, on a recours à la géochimie. Ces études sont actuellement réalisées dans les laboratoires de l'Ifremer (*Encart « Les hydrates de gaz, étudiés au laboratoire »*).

#### 1.5. Exploiter les hydrates de gaz ?

Selon les estimations les plus prudentes, les réservoirs d'hydrates de gaz représentent

un volume se situant autour  $21 \times 10^{15} \text{ m}^3$ , équivalents à 10 000 gigatonnes de carbone et représentant environ le double du carbone présent dans l'ensemble des combustibles fossiles de la Planète. Nous avons donc là une puissante réserve énergétique fossile potentielle (*Figure 12*). Mais leur exploitation demeure difficile et hasardeuse. Des ouvrages traitent des moyens et des problèmes liés à leur exploitation [13], et de leurs aspects économiques [14]. Et même en supposant que nous parvenions à exploiter à moindre coût cette énorme réserve d'énergie, d'autres difficultés apparaissent. Le gaz, qui se trouve piégé dans une structure cristalline de matière solide qui a l'apparence et la consistance de la glace, dans des endroits sous

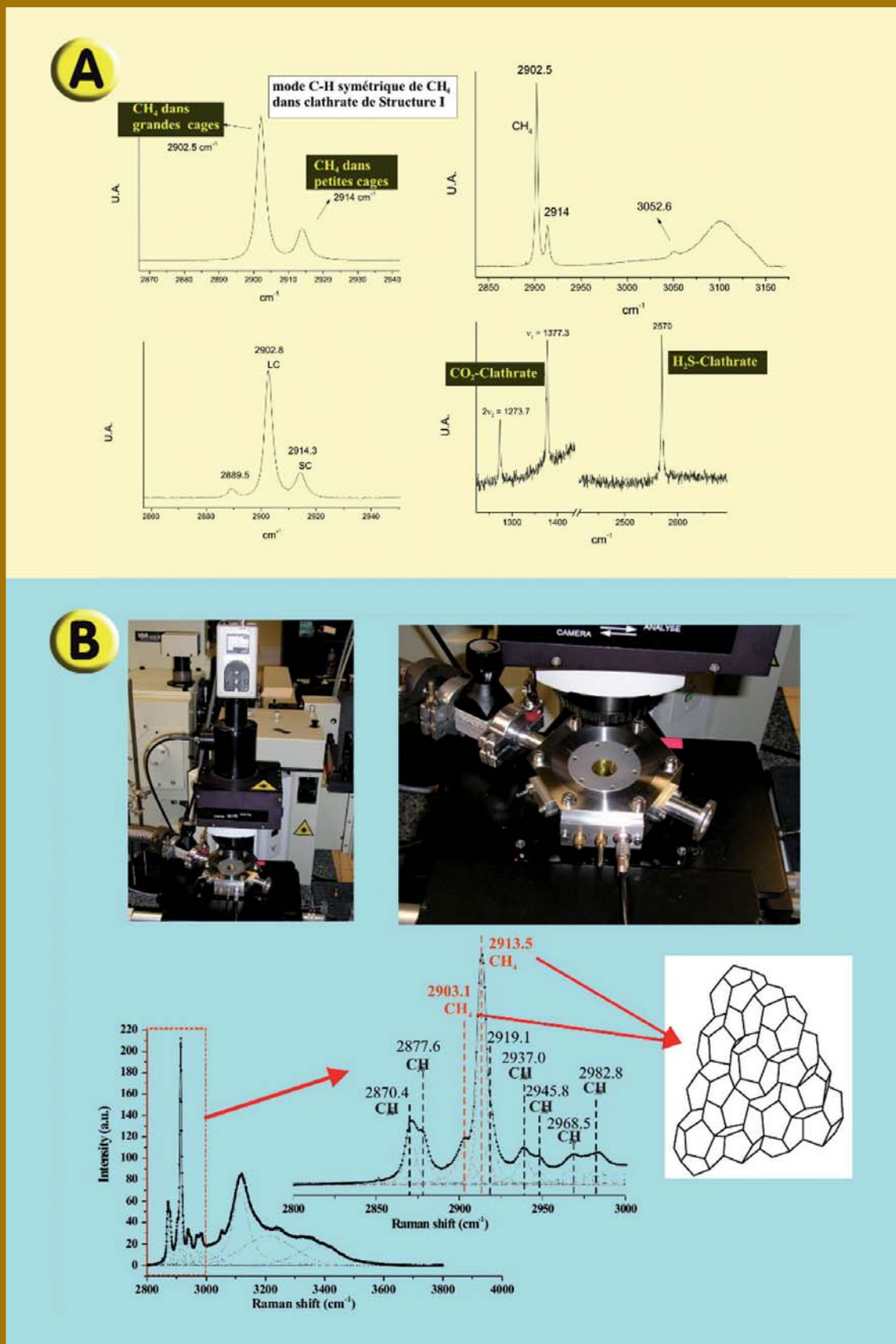


Figure 11

Détermination de la structure moléculaire des hydrates de gaz. A) Exemples de spectres Raman montrant que les hydrates de gaz du Bassin Congo-Angolais ont une structure moléculaire de type SI. B) Photographie de l'instrumentation Raman utilisée à l'université de Lille dans la caractérisation de la structure moléculaire des hydrates de gaz de la mer de Marmara – exemple de spectre Raman obtenu avec mise en évidence de structure moléculaire de type SI.

Les hydrates de gaz naturels actuellement étudiés au Laboratoire Géochimie/Métallogénie de l'Ifremer proviennent de quatre environnements géographiques aux caractéristiques géodynamiques et géologiques différentes et localisés à des profondeurs très variables (bassin du Congo-Angola,  $z = 3160$  m ; bassin du Nigéria,  $z = 1147$  m ; marge de Norvège,  $z = 1200$  m ; mer de Marmara,  $z = 666$  m).

On privilégie d'abord l'utilisation de techniques d'analyse physique et/ou chimique non destructrices des cristaux, afin de déterminer la structure moléculaire. Ainsi des techniques plus ou moins complexes et onéreuses, telles la spectrométrie Raman, la diffraction de rayons X et l'accélérateur synchrotron de rayons X, pourront être utilisées.

Après décomposition contrôlée des hydrates de gaz, il sera ensuite possible d'analyser leur composition chimique et isotopique. L'ensemble des données de terrain associé aux données chimiques serviront de base aux modèles thermodynamiques, qui permettront de déterminer les zones de stabilité de ces hydrates de gaz dans leur milieu océanique respectif, de prédire et d'estimer l'épaisseur de leurs couches, et d'évaluer leur potentiel énergétique. La **Figure 11** montre des exemples de spectres Raman obtenus sur des hydrates de gaz naturels [10, 11, 12].

## MODÉLISER POUR PRÉVOIR

Associée aux données de terrain, aux expérimentations en laboratoire, la *modélisation thermodynamique* est un outil informatique qui permet de mieux comprendre les processus géochimiques locaux se produisant sur un site donné. Ces processus locaux correspondent aux phénomènes d'équilibres de phases qui contrôlent les échanges entre la phase gazeuse, l'eau interstitielle et la phase hydrate dans le sédiment.

Il est important de rappeler que toute modélisation nécessite au préalable un minimum de données terrain et laboratoire afin d'optimiser les paramètres du modèle et de l'adapter à un site particulier. Ces conditions sont nécessaires aussi bien lors du développement du modèle que lors de son utilisation. Dans l'étude des fluides et hydrates des sédiments marins, connaissant la température, la pression au niveau du sédiment, ainsi que la composition de l'eau interstitielle et du gaz associé, la modélisation permettra de :

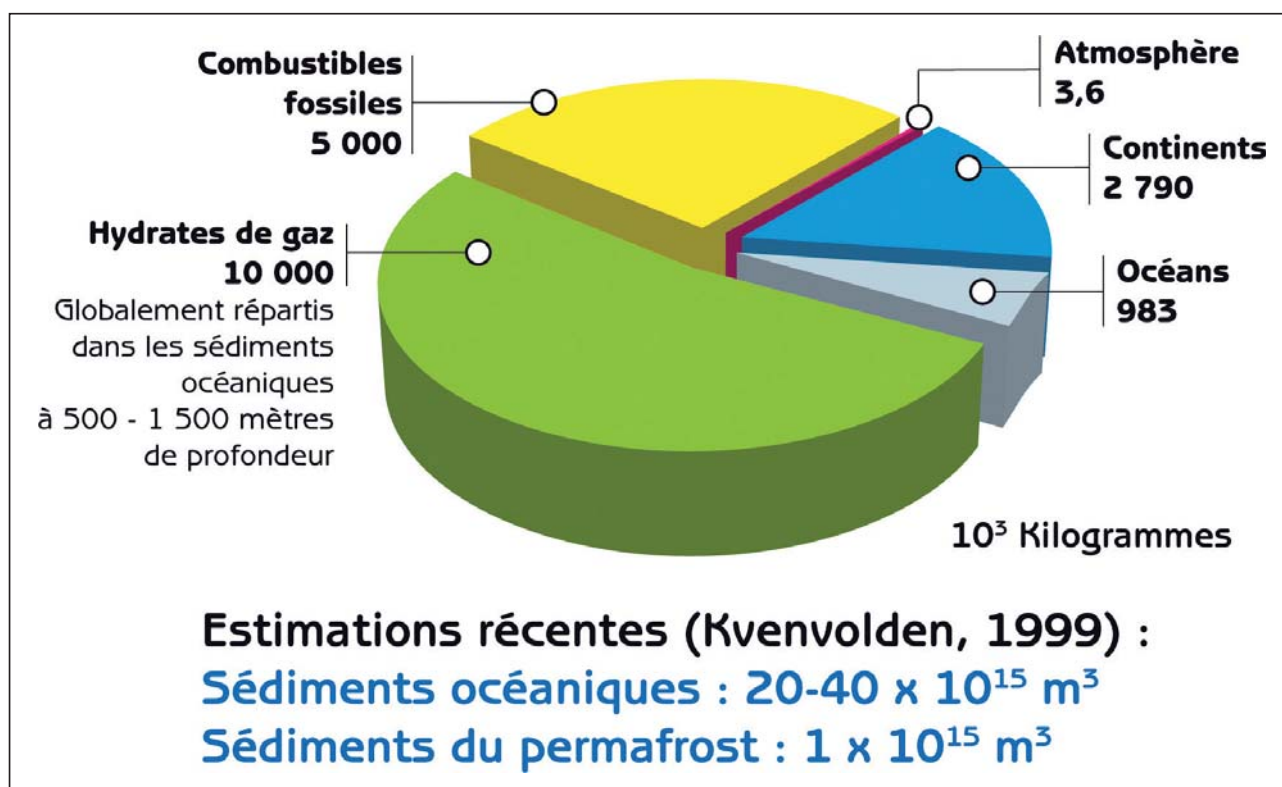
- déterminer la zone de stabilité des hydrates à l'intérieur du site exploré. Cette zone dépend principalement des conditions de température, de pression et de salinité de l'eau interstitielle ;
- déterminer la structure moléculaire de l'hydrate présent, sa composition, ainsi que la quantité de chaleur nécessaire à sa dissociation. Cette dernière propriété, couplée au gradient de température à l'intérieur du sédiment, permettrait d'évaluer la distance minimale entre la source de gaz naturel et le domaine de stabilité des hydrates ;
- comprendre le mécanisme de déposition des hydrates de gaz, décrire leur processus de cristallisation, et évaluer l'épaisseur de leur couche dans le sédiment.

pression et à des températures extrêmement basses, doit être libéré et remonté à la surface. Des moyens d'extraction de gaz sont proposés, tous basés sur des variations de température ou de pression, entraînant la dissociation des hydrates sous forme de gaz libre. Parmi les méthodes d'extraction, basées sur le principe de dissociation de l'hydrate de gaz, on peut citer l'injection thermique (eau chaude), l'injection d'inhibiteur chimique (par exemple le méthanol), et la dépressurisation artificielle.

À l'heure actuelle, on mène des expérimentations d'extraction industrielle des hydrates de gaz sur la marge de Nankai au Japon et dans le delta du McKenzie en Alaska (**Figure 13**) dans le Nord-Ouest Canadien, où se trouve l'un des gisements les plus riches au monde (forage Mallik).

### 1.6. Un avenir pour les hydrates de gaz ?

L'intérêt scientifique pour les hydrates de gaz augmente à mesure que les connaissances concernant leur répartition sur le globe s'étoffent. Des



gisements d'hydrates ont été découverts sur l'ensemble des marges actives ou passives du globe, mais également dans le permafrost continental, et représentent des quantités de gaz colossales. Beaucoup reste à faire pour la connaissance de cette ressource potentielle. Les questions concernent toujours leur origine, leur formation, leur stabilité et leur exploitation. Ils demeurent malgré tout très attractifs mais restent aussi un problème complexe pour la science et l'industrie. Ainsi, scientifiques, océanographes et industriels doivent continuer à travailler ensemble afin d'une part de mieux connaître les hydrates de gaz dans leur environnement naturel océanique et d'autre part de faire avancer les technologies nécessaires à leur exploitation.

Leurs gisements sont considérés comme un enjeu industriel majeur : ils représentent certainement une source importante d'énergie fossile. Toutefois, 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. Ils pourraient être à l'origine de cataclysmes naturels tels les tsunamis ; ils sont susceptibles de contribuer au réchauffement climatique et peuvent donc influencer les changements globaux... Les hydrates de gaz sont donc une ressource énergétique prometteuse mais très délicate à gérer.

## 2 De l'hydrogène, produit par le manteau terrestre : une autre source d'énergie nouvelle ?

### 2.1. Le contexte actuel : l'hydrogène, une énergie propre

Le prix du pétrole et du gaz augmentant, les réserves d'énergie fossile diminuant, l'hydrogène apparaît comme

Figure 12

Répartition du carbone organique global. On estime actuellement que plus de 50 % du carbone organique de la Terre se trouve sous forme d'hydrates de gaz.

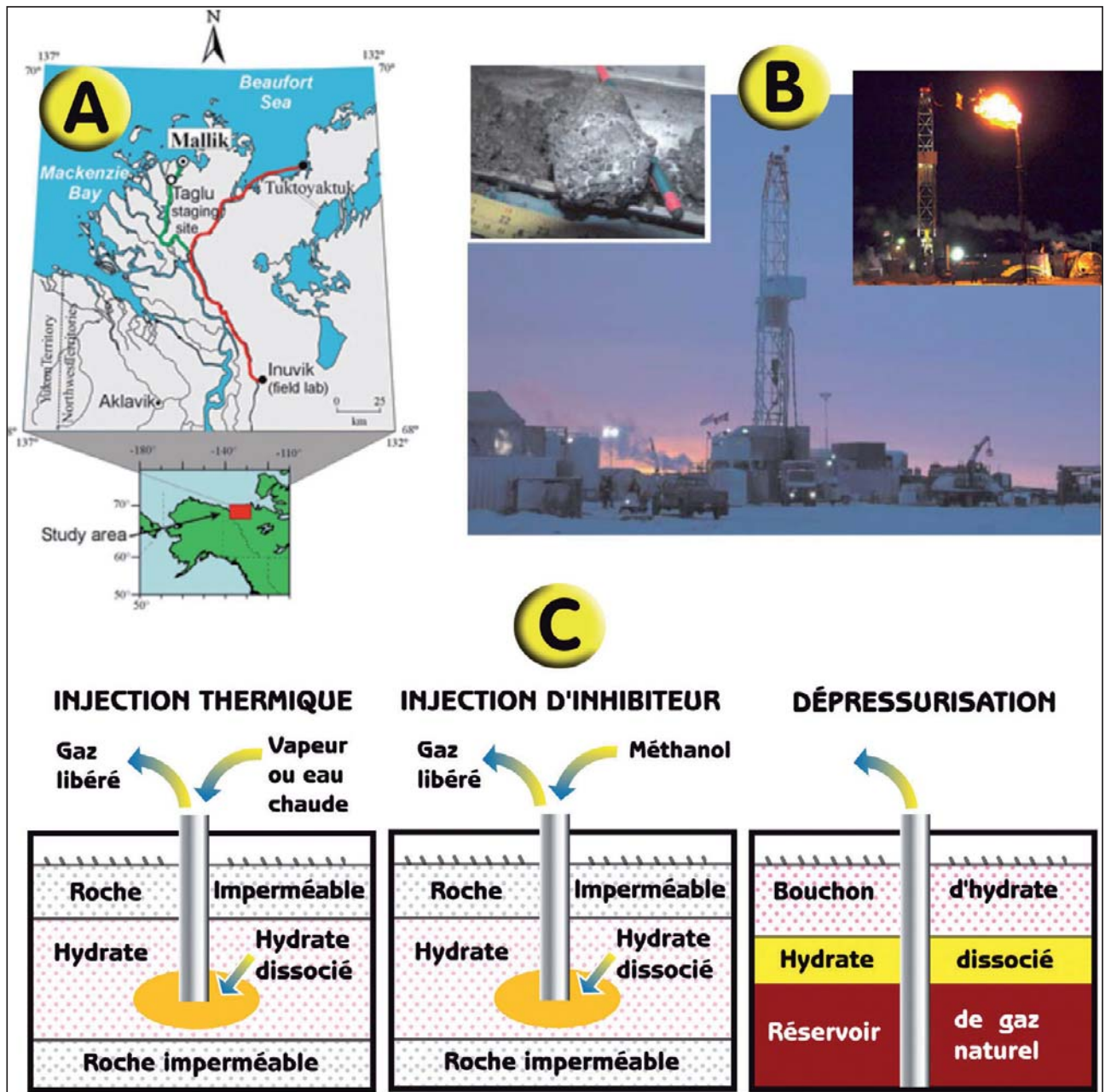


Figure 13

A) Site Mallik, situé dans le delta de McKenzie en Alaska, où l'exploitation pilote d'hydrates de gaz a été testée pour la première fois par injection d'eau chaude dans le puits.

B) Photographie de la station Mallik et spécimen d'hydrate de gaz massif.

C) Modes généraux de décomposition des hydrates de gaz testés afin de les décomposer et récupérer le gaz  $\text{CH}_4$  libéré : injection thermique, injection d'inhibiteur, dépressurisation.

une source d'énergie idéale que le monde politique et industriel souhaiterait voir comme le combustible de l'avenir. On sait en effet que l'hydrogène est une énergie propre, renouvelable et donc particulièrement prisée. De plus, il est doté d'excellentes propriétés physico-chimiques lui conférant la qualité de combustible universel : une propriété de première importance est son pouvoir calorifique très élevé, trois fois supérieur à celui de l'essence ! En tant que source d'énergie renouvelable et ne provoquant aucun effet de serre, l'hydrogène offre la possibilité de résoudre les

problèmes environnementaux et la dépendance vis-à-vis des carburants fossiles.

Il existe actuellement plusieurs solutions pour produire ce gaz. Elles sont toutes basées sur des procédés artificiels, eux-mêmes consommateurs d'énergie avec production de  $\text{CO}_2$  : la plupart des méthodes nécessitent le recours aux combustibles fossiles. Ces procédés restent donc onéreux, non rentables et contribuent à l'effet de serre. Globalement, 96 % de la production mondiale de ce gaz est assurée par des procédés thermo-chimiques (48 % par reformage du gaz naturel, 30 % par reformage

des hydrocarbures et 18 % par gazéification du charbon) et les 4 % restants par électrolyse de l'eau. Une quantité limitée d'hydrogène est également produite à partir des énergies renouvelables par photolyse et par voie bactérienne. Les programmes d'étude actuels restent plutôt d'ordre technologique, tous orientés sur l'amélioration ou l'optimisation de procédés artificiels de production consommant de l'énergie et/ou produisant du CO<sub>2</sub>.

Jusqu'à présent, il n'a pratiquement jamais été fait état d'« Hydrogène Produit Naturel ». Mais de nouvelles découvertes réalisées par l'Ifremer le long de la dorsale médio-Atlantique nous montrent que cette ressource naturelle existe...

## 2.2. Les recherches sur les dorsales lentes médio-océaniques

Les dorsales médio-océaniques, ces gigantesques chaînes de montagne qui s'étendent sur 60 000 km le long du plancher océanique, sont le lieu d'une activité intense (*voir l'encart « Les paysages des fonds marins », Chapitre de Y. Fouquet*). Le fluide hydrothermal qui y circule en fait un lieu privilégié de transfert de matière et d'énergie entre croûte/**manteau terrestre** et océan. De nombreux processus physiques, chimiques, biologiques et géologiques y prennent place et des fluides chauds se forment, sous le contrôle de la séparation de phases à haute pression et haute température. Il est maintenant démontré qu'une quantité de gaz importante est produite

lors des interactions de l'eau de mer avec les roches, et plus particulièrement avec les roches du manteau.

L'Ifremer est venu explorer ce substratum océanique. Les programmes d'études des dorsales médio-océaniques datent maintenant d'une quinzaine d'années. Il a été découvert une présence anormalement importante de méthane dans la colonne d'eau, et il est certain que la présence à proximité de roches serpentinisées ne soit pas anodine ! En fait, ces roches, appelées serpentines<sup>1</sup>, se forment au cours d'échanges et d'interactions entre l'eau de mer et les roches profondes du manteau terrestre : les péridotites [15, 16, 17]. Ce processus, que l'on connaît maintenant sous le nom de « serpentinisation », naît dans des systèmes mantelliques [18, 19]. De ces systèmes sortent des événements hydrothermaux, par lesquels est rejeté un flux important d'hydrogène naturel, toujours accompagné d'autres gaz hydrocarbonés comme le méthane [20], tous dérivés de la serpentinisation.

Ainsi, on a montré que les dorsales lentes possèdent des sources « naturelles » d'hydrogène autres que celles dérivées de l'enfouissement et de la maturation de la matière organique dans les bassins sédimentaires. On montre même que cette production naturelle d'hydrogène constitue une ressource inépuisable et durable. Les travaux de longue haleine,

1. La serpentine est un silicate magnésien de formule : Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>.

menés essentiellement le long de la dorsale lente médio-Atlantique dans le cadre des programmes d'exploration des grands fonds océaniques, ont permis la découverte à ce jour de sept sites hydrothermaux « mantelliques » actifs, tous prouvés maintenant être gros producteurs d'hydrogène (*Figure 14*). Ces résultats sont le fruit d'un ensemble de travaux réalisés sur la durée – de 1985 à maintenant –, associant des équipes pluridisciplinaires et impliquant les domaines de la géologie, géophysique, géochimie, pétrographie, minéralogie, et en coopération avec d'autres pays. Ces travaux ont été progressivement réalisés dans le cadre tout d'abord du programme de coopération Franco-US FARA (*French-American Ridge-Atlantic*) (1989-96), puis des programmes européens MAST-II MARFLUX ATJ (1994-1997), MAST-III AMORES (1997-2000), sans oublier les coopérations bilatérales France-États-Unis et France-Russie sur ces périodes. Les nombreuses campagnes d'exploration de surface et/ou plongée réalisées par l'Ifremer sur cette période et jusqu'à 2007 (citons les principales : Ridelente, Microsmoke, Faranaut, Diva, Flores, Iris, Momardream, Serpentine), ont permis de mettre en évidence et de confirmer le lien étroit existant entre la présence de roches mantelliques à l'affleurement et la production d'hydrogène et de méthane. De plus, les travaux plus récents réalisés sur les dorsales ultra-lentes Arctique et Indienne confirment ces observations. Ainsi, le processus de serpen-

tinisation actif sur les dorsales lentes et ultra-lentes représente un processus intéressant de production d'hydrogène naturel.

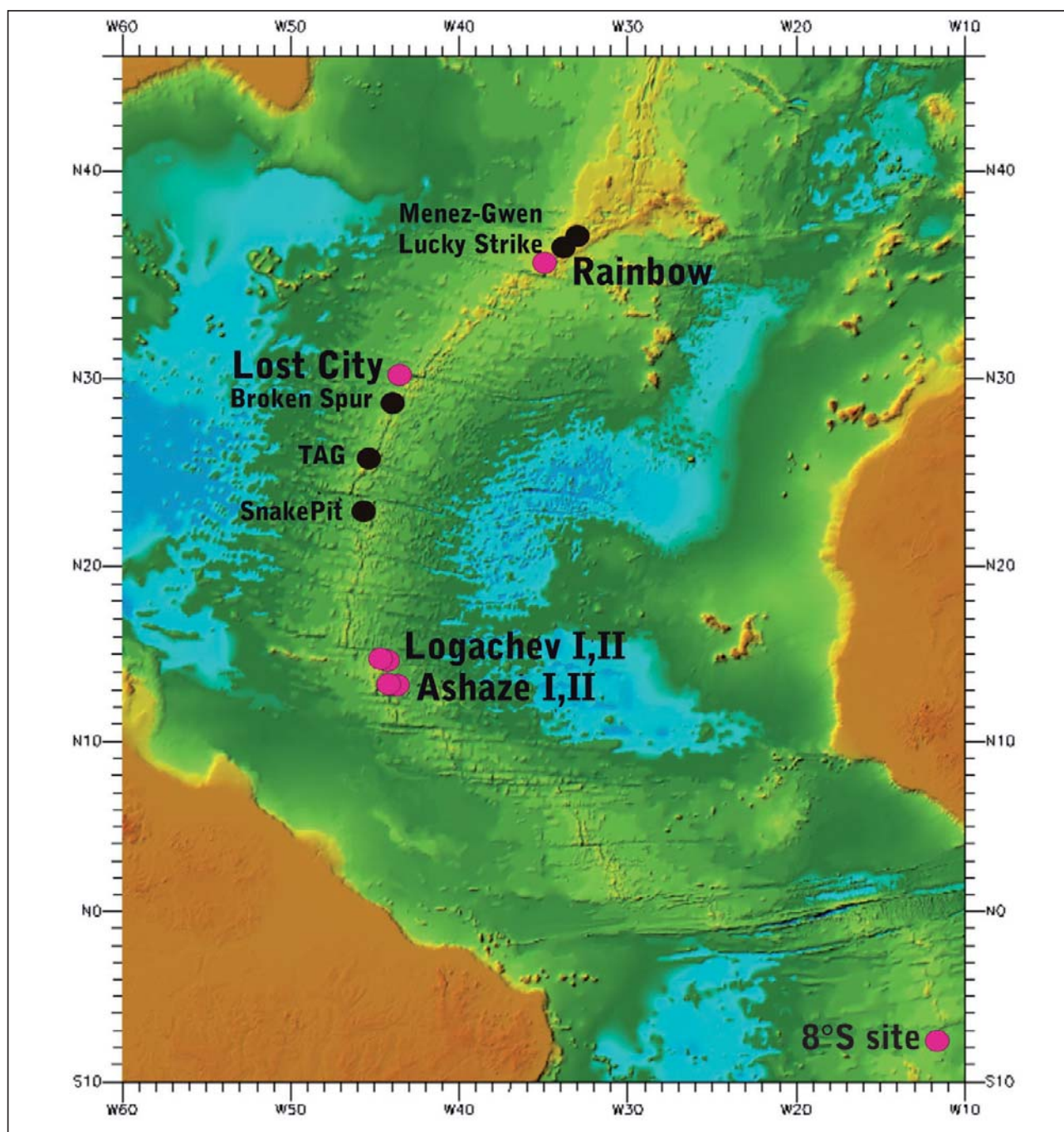
### 2.3. Quel processus chimique produit l'hydrogène dans la mer ?

Les dorsales lentes, telle la dorsale médio-Atlantique, sont situées à la jonction de plaques tectoniques, zones fracturées permettant la circulation hydrothermale, phénomène maintenant très bien connu. L'eau de mer entrant dans la croûte terrestre va progressivement se réchauffer, interagir avec la roche, atteindre la zone de réaction profonde (1000 °C) proche du magma et resurgir, après un transfert **adiabatique** rapide, sous forme de fluide hydrothermal de haute température (350 °C) sur le plancher océanique (*Figure 15*).

Durant la convection hydrothermale, l'eau va interagir avec les roches profondes du manteau (roche pouvant être de nature très variable : basalte, peridotite, andésite, dacite...). Cette interaction eau/roche, d'autant plus amplifiée que la fracturation est importante, est maintenant prouvée être un phénomène commun aux dorsales lentes et ultra-lentes médio-océaniques.

Lorsque l'eau réagit, en particulier avec les péridotites, lesquelles sont riches en olivine (minéral ferromagnésien), il se produit un ensemble de réactions chimiques générant de la magnétite, de la serpentine... et de l'hydrogène (*Figure 16*). Ce





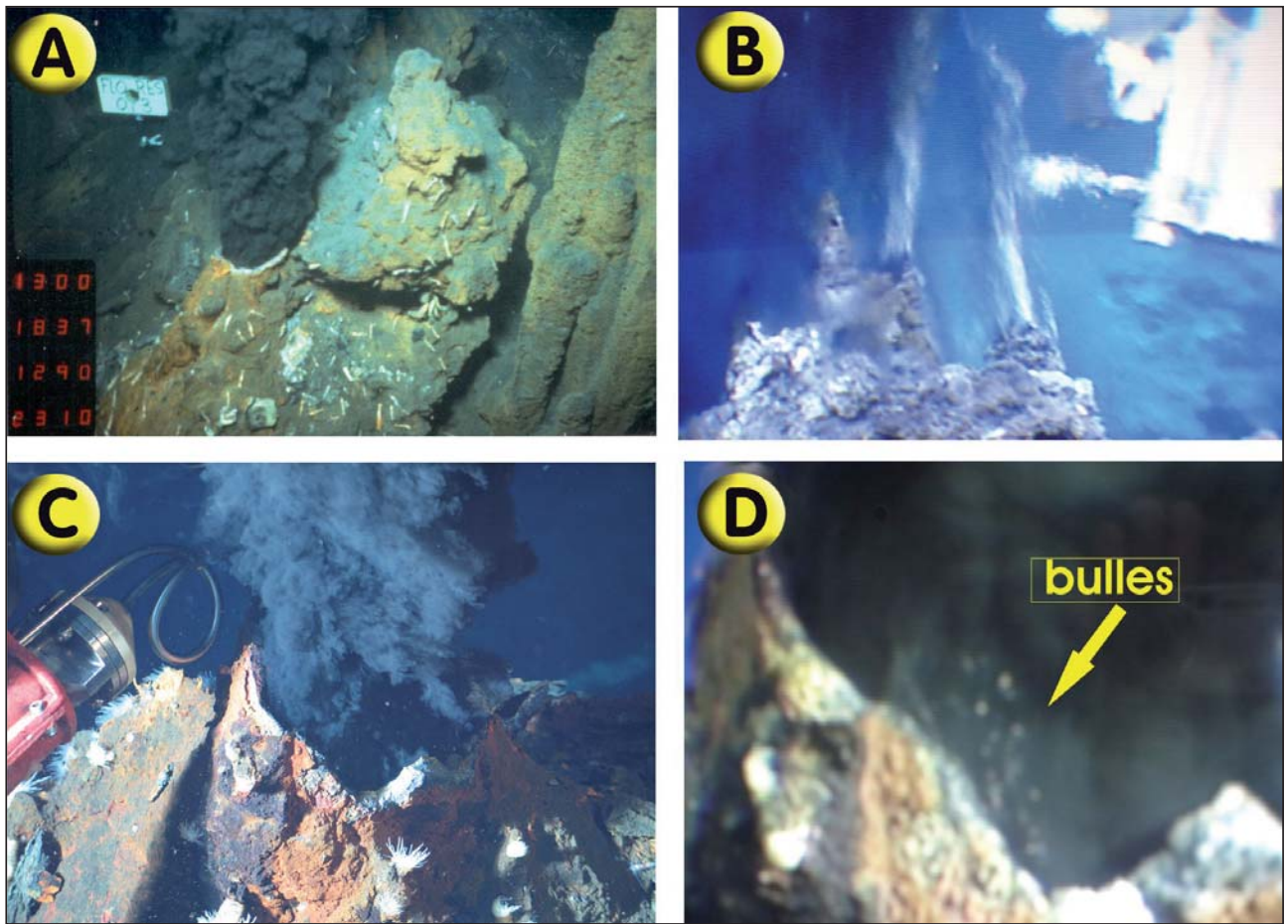
processus chimique naturel produit donc dans un premier temps de grandes quantités d'hydrogène (gaz primaire), puis conduit à la formation des hydrocarbures d'origine inorganique (**abiogénique**) synthétisés dans le milieu par catalyse à hautes pression et température (selon des réactions dites de type Fischer-Tropsch), en domaine subcritique ou supercritique. Ce type de réaction catalytique est d'ailleurs bien connu et appliqué depuis longtemps dans l'industrie pétrolière dans la fabrication de pétroles synthétiques légers.

#### 2.4. Quelles quantités d'hydrogène naturel ?

On sait maintenant que la serpentinitisation des roches du manteau terrestre est un phénomène commun à la plupart des dorsales lentes telles que la dorsale médio-Atlantique. Elle entraîne une production d'hydrogène (et de méthane), très forte au niveau des sites actifs de haute température bien localisés. Mais il convient de ne pas sous-estimer les émissions d'hydrogène des zones diffuses froides, présentes aussi sur l'ensemble de la dorsale.

Figure 14

Sur la dorsale médio-Atlantique, on a découvert des sites hydrothermaux de haute température en domaine mantellique (points rouges). Rainbow à  $36^{\circ}14' N$  ; Lost City Field, à  $30^{\circ} N$ , Logachev I et II à  $14^{\circ}45' N$ , Ashaze I et II à  $13^{\circ} N$ . Les deux derniers sites ont été découverts lors de la campagne de coopération Franco-Russe Serpentine en 2007. Le site à  $8^{\circ} S$  a été découvert récemment par une campagne Allemande. Tous ces sites montrent un flux d'hydrogène et de méthane très important.



**Figure 15**

Événements hydrothermaux de haute température photographiés par le ROV-Victor lors des campagnes Flores (1997) et Serpentine (2007, conduites par l'Ifremer).

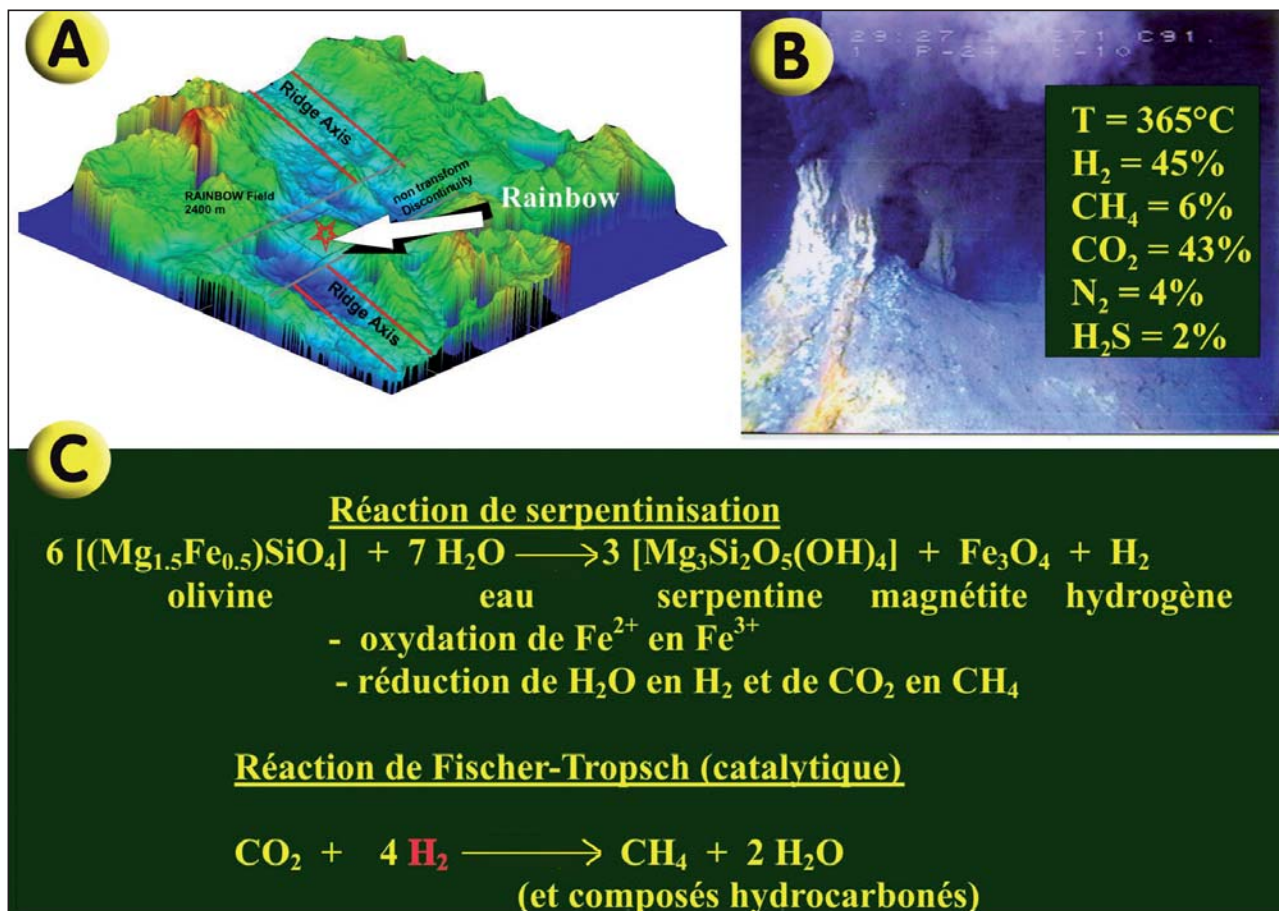
A) Fumeur à 365 °C à Rainbow,  $H_2 = 16 \text{ mM/kg}$  ;  
 B) Fumeur à 359 °C à Logachev I,  $H_2 = 13 \text{ mM/kg}$  ;  
 C) Fumeur à 320 °C à Logachev II,  $H_2 = 11 \text{ mM/kg}$ . ;  
 D) Fumeur à 372 °C à Ashaze I,  $H_2 = 19 \text{ mM/kg}$ . Le site Ashaze I, le plus profond ( $z = 4088 \text{ m}$ ) découvert à ce jour au monde, est très enrichi en gaz que l'on peut voir sortir sous forme de bulles.

Il est difficile de calculer les flux et d'estimer les quantités d'hydrogène, car une fois émis, il est rejeté dans la masse d'eau profonde où il se dilue et est progressivement oxydé. On sait par exemple que la concentration en hydrogène extrait d'un événement hydrothermal mantellique au site Rainbow (36°14' N) est de l'ordre de 10 à 16 mM/kg de fluide pur. Les calculs effectués à partir des données chimiques globales (hélium, hydrogène, méthane) mesurées dans la colonne d'eau et dans les fluides purs au niveau de la zone active donnent une émission totale d'hydrogène de 2,5 à 7,5 millions de mètres cubes par an pour ce site. Ce qui est loin d'être négligeable, si l'on tient compte de la durée de vie d'un site hydrothermal

qui est de l'ordre de 10 à 30 000 ans.

Ainsi, considérant le nombre d'événements actifs de haute température à l'échelle d'un site, l'ensemble des zones de diffusion tièdes associées, la durée d'émission pérenne, on peut dire que le flux d'hydrogène issu de la serpentinisation le long de la dorsale lente médio-Atlantique est gigantesque.<sup>2</sup> Il s'agit-là d'une source d'hydrogène naturelle, certes non maîtrisée, et dont les flux doivent encore être calculés avec précision, mais qui représente une source

2. Estimation faite selon les calculs préliminaires effectués sur sept sites mantelliques actifs (Rainbow, Lost City, Ashaze 1 et 2, Logachev 1 et 2, site 8 °S) actuellement connus le long de la dorsale médio-Atlantique.



d'énergie nouvelle d'ampleur à considérer dans le bilan énergétique global de la Terre (Figure 17).

### 2.5. Des questions scientifiques se posent

De nombreuses questions subsistent quant aux mécanismes naturels mis en jeu dans la production d'hydrogène : processus de circulation des fluides dans la roche et cinétique de génération de ces gaz, conditions thermodynamiques de production à haute pression et haute température, rendement de réaction, bilan de dégazage, devenir et transformation de l'hydrogène (et du méthane) dans la masse d'eau océanique. Et, à plus long terme, comment allons-nous bien pouvoir récupérer ces gaz

d'événements de haute température (> 350 °C) localisés à des profondeurs variant de 2 000 à 4 000 mètres (avec des pressions atteignant les 200-400 bars) ?

Cette connaissance ne se fera que par une concertation étroite entre océanographes apportant les données de terrain (l'Ifremer remplit très bien ce rôle), expérimentateurs reproduisant ce type de réactions en laboratoire, et experts en modélisation thermodynamique chimique capables de prévoir les conditions idéales de synthèse et de prédire les espèces chimiques synthétisées.

Il reste encore à estimer les quantités d'hydrogène et de gaz hydrocarbonés générées à partir du minéral. Les estimations ne pourront se

Figure 16

A) Carte représentant le site Rainbow sur la dorsale médio-Atlantique à 36°14' N.

B) Teneur en H<sub>2</sub> importante mesurée dans un fumeur à 362 °C à Rainbow (36°14' N-MAR).

C) Réaction de serpentinisation montrant la production naturelle de H<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et d'hydrocarbures plus lourds par réaction catalytique de type Fischer-Tropsch.

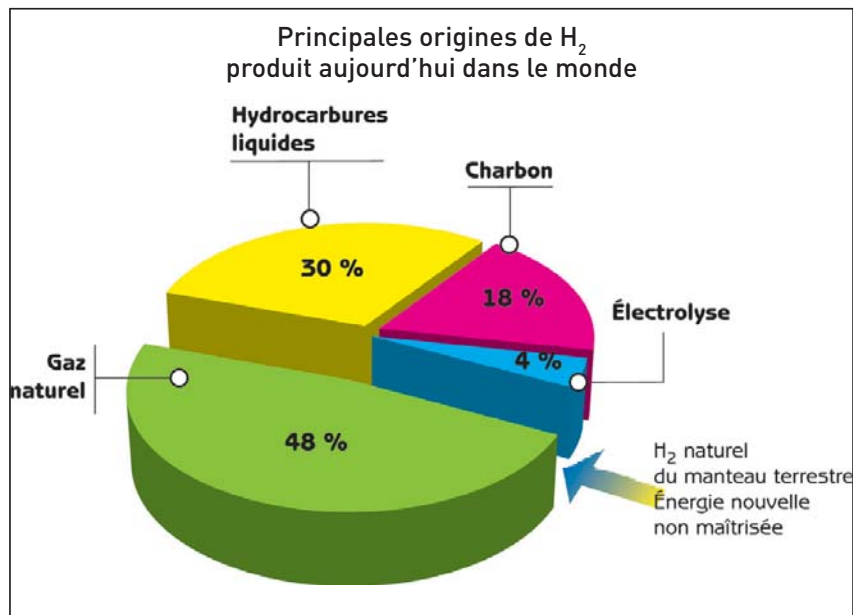


Figure 17

Principales origines de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le monde. À ces productions devrait s'ajouter la production d'hydrogène naturel, ressource pérenne mais non maîtrisée, produite par serpentinisation des roches mantelliques et dont les calculs de flux précis restent à faire.

préciser que par une exploration continue des dorsales lentes et une connaissance plus poussée de ces environnements mantelliques des grands fonds.

### 2.6. L'hydrogène naturel de la mer : énergie pérenne mais non maîtrisée

L'hydrogène est une source d'énergie propre et efficace. Pour l'instant, nous le produisons à partir d'énergies primaires : énergies fossiles (charbon, gaz naturel...) ou énergies renouvelables

(l'eau). Mais on a maintenant découvert que la Terre elle-même, avec les roches de son manteau et ses immenses océans, pouvait se charger de produire ce gaz tant convoité par l'homme. L'engouement chez les scientifiques du monde entier est certain, quand on voit que la production d'hydrogène issu du manteau terrestre constitue une ressource inépuisable.

Le travail d'exploration doit se poursuivre par la découverte de sites nouveaux. Il sera nécessaire de mener des expérimentations à haute pression et haute température en laboratoire afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels de production d'hydrogène naturel et tenter de le quantifier. Il sera aussi nécessaire d'intégrer des études de modélisation permettant de mieux comprendre les écoulements et transport de gaz en milieu poreux fracturé. Et finalement, il faudra évaluer avec le monde industriel les technologies existantes ou à développer, capables d'extraire l'hydrogène de ces milieux extrêmes et complexes.

## Quel avenir pour les hydrates de gaz et l'hydrogène ?

Sur les marges continentales dorment des quantités prometteuses d'hydrates de gaz, tandis que les dorsales lentes médio-océaniques sont une usine naturelle à hydrogène qui tourne à vide. Ces deux paysages océaniques représentent pourtant des sources d'énergie qui pourraient sauver l'homme, s'il pouvait un jour les maîtriser...

La recherche se poursuit donc : tout en continuant à estimer les ressources de manière précise, il faut approfondir les phénomènes de transport dans le sédiment, pour la formation d'hydrates de gaz, et dans la roche mantellique, pour la production d'hydrogène.

Mais deux grandes questions se posent aujourd'hui : Va-t-on faire l'effort suffisant dans l'exploration et la découverte de nouveaux chantiers ? Le monde industriel sera-t-il de la partie ?

C'est un beau challenge pour l'avenir...

## Bibliographie

- [1] Makogon Y.F. (1997). Hydrates of Hydrocarbons, Texas A & M. University, PennWell Books, Pennwell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, Dr Wayne Dunlap.
- [2] Coastal Systems and Continental Margins - Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments, Vol. 5, 2000, 414 pages, Kluwer Academic Publishers, Edited by Michael D. Max.
- [3] Paull C., Dillon W.P. (2001). Natural Gas Hydrates : Occurrence, Distribution and Detection. *Geophysical Monograph Series*, **124** : 315 pages.
- [4] Sloan E.D., Koh C.A. (2008). Clathrate hydrates of Natural Gases. Third Edition, *CRC Press*, Boca Raton.
- [5] Kvenvolden K., Lorenson T.D. (2001). The global occurrence of natural gas hydrates, in Natural gas hydrates : Occurrence, Distribution and Detection. *Geophysical Monograph*, edited by Paull C.K., Dillon W.P., 3-18, AGU, Washington.
- [6] Sauter E., Muyaskshin S.I., Charlou J.L., Schlueter M., Boetius A., Jerosch K., Damm E., Foucher J.P., Klages M. (2006). Methane discharge from a deep-sea submarine mud volcano into the upper water column by gas hydrate-coated methane bubbles. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **243** : 354-365.
- [7] Nouzé H. et l'équipe scientifique de la mission Hydratech 3D 2002, Janvier 2003. High resolution 2D and 3D seismic survey in the Storegga area. Rapport Interne Ifremer DROGM/LGG 2003-01.
- [8] Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y., Ondreas H., Cochonat P., Levaché D., Poirier Y., Jean-Baptiste P., Fourré E., Chazallon B., Gay A. and the ZAIROV-Leg 2 scientific party. Physical and chemical characterization of gas hydrates and associated methane plumes in the Congo-Angola Basin. (2004). *Chem. Geol.* (special issue) **205** : 405-425.
- [9] Charlou J.L., Donval J.P., Zitter T., Roy N., Jean-Baptiste P., Foucher J.P., Woodside J. and the MEDINAUT Scientific Party. (2003). Evidence of methane venting and geochemistry of brines on mud volcanoes of the eastern Mediterranean Sea. *Deep Sea Res.*, **1** : 941-958.
- [10] Chazallon B., Focsa C., Charlou J.L., Bourry C., Donval J.P. (2007). A comparative Raman spectroscopic study of natural gas hydrates collected at different geological sites. *Chem. Geol.*, **244** : 175-185.
- [11] Bourry C., Charlou J.L., Donval J., Brunelli M., Focsa C., Chazallon B. (2007). X-ray synchrotron diffraction study of natural gas hydrates from African margin. *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L22303, doi : 10.1029/2007GL031285.
- [12] Chazallon B., Bourry C., Charlou J.L., Donval J.P., Brunelli M., Focsa C. (2007). Natural gas hydrates investigated by X-ray synchrotron diffraction, ESRF-2007 Highlights, *The European Light Source*, 36-37.
- [13] Carroll J. (2003). Natural Gas Hydrates - A guide for Engineers. *Gas Liquids Engineering*, Ltd, Gulf Professional Publishing, an imprint of Elsevier Science.
- [14] Max M.D., Johnson A.H., Dillon W.P. (2006). Coastal Systems and Continental Margins. *Economic Geology of Natural Gas Hydrate*, **9** : 342 pages, Springer The Netherlands.
- [15] Humphris S.E., Zierenberg R.A., Mullineaux L.S., Thomson R.E. (1995). Seafloor Hydrothermal systems - Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions. *Geophysical Monograph*, **91** : 466 pages, American Geophysical Union, Washington DC.
- [16] Wilcock W.S.D., Delong E.F., Kelley D.S., Baross J.A., Cary S.C. (2004). The Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges. *Geophysical Monograph*, **144** : 399 pages, American Geophysical Union, Washington, D C.
- [17] German C. R., Lin J., Parson L.M. (2004). Mid-Ocean Ridges-Hydrothermal Interactions between the Lithosphere and Oceans. *Geophysical Monograph*, **148** : 318 pages, American Geophysical Union, Washington, D C.
- [18] Charlou J.L., Donval J.P. (1993). Hydrothermal methane venting between 12°N and 26°N along the Mid-Atlantic Ridge. *J. Geophys. Res.*, **98** : 9625-9642.
- [19] Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y., Jean Baptiste P., Holm N.G. (2002). Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR), *Chem. Geol.*, **191** : 345-359.
- [20] Charlou J.L., Fouquet Y., Bougault H., Donval J.P., Etoubleau J., Jean-Baptiste P., Dapoigny A., Appriou P., Rona P.A. (1998). Intense CH<sub>4</sub> plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20'N Fracture Zone and the Mid-Atlantic Ridge, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62** : 2323-2333.

# Crédits photographiques

- Fig. 1C : Ifremer -Campagne VICKING (Hakon).
- Fig. 4 : CNRS, A. L. Siat  
- École Estienne.
- Fig. 5 : Sauter *et al.*, 2006.
- Fig. 7 : Nouzé *et al.*, 2003.
- Fig. 11A : Charlou *et al.*, 2004.
- Fig. 12 : D'après Kvenvolden, 1999 ; Tsouris, ONRL, Department of Energy, USA.
- Fig. 14 : Charlou *et al.*, 2002.
- Fig. 15C: Ifremer -Campagne SERPENTINE et FLORES.